

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

XXIV. Vergleich der Mol-, Umwandlungs- und Schmelzwärmen sowie der Entropien der kondensierten Isotope $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ ¹⁾

Von K. CLUSIUS, A. SPERANDIO und U. PIESBERGEN

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. 14 a, 793—801 [1959]; eingegangen am 29. Mai 1959)

Es werden 5 Liter reinster schwerer Stickstoff $^{15}\text{N}_2$ mit einem Gehalt von 99,0% ^{15}N in Trennrohranlagen dargestellt. Seine calorischen Eigenschaften werden mit denen des leichten Stickstoffs $^{14}\text{N}_2$ verglichen:

	$^{14}\text{N}_2$	$^{15}\text{N}_2$
Θ_{Debye} bei 10 °K (fester N_2)	73°	72°
Umwandlungstemperatur ($\alpha \rightarrow \beta - \text{N}_2$)	35,61 °K	35,68 °K
Umwandlungswärme	55,62 cal/Mol	56,61 cal/Mol
Schmelztemperatur (fest \rightarrow flüssig)	63,14 °K	63,19 °K
Schmelzwärme	172,26 cal/Mol	172,21 cal/Mol
Siedetemperatur (flüssig \rightarrow gas)	77,32 °K	77,39 °K
Verdampfungswärme	1332,9 cal/Mol	1336,5 cal/Mol
Calorisch gemessene Entropie bei 25°C	45,71 ₂ Clausius	46,06 ₁ Clausius
Statistisch berechnete Entropie bei 25°C	45,73 ₄ Clausius	46,07 ₆ Clausius

Alle Temperaturen der Phasenübergänge liegen beim $^{15}\text{N}_2$ höher als beim $^{14}\text{N}_2$. Dasselbe ist für die damit verbundenen Wärmetonungen der Fall; doch sind die Schmelzwärmen innerhalb der Fehlergrenze gleich groß. Die aus den Messungen für den idealen Gaszustand abgeleiteten calorischen Entropien stimmen mit den berechneten statistischen Werten besser als auf 0,03 Clausius überein, wenn die Kernspinentropie unberücksichtigt bleibt. Für die Mischmoleköl $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ ist mit dem Auftreten einer Nullpunktsetropie von $R \ln 2$ zu rechnen, die vielleicht unterhalb von 1 °K ebenso wie die Kernspinentropien durch noch unbekannte Anomalien der Molwärme kompensiert wird.

Problemstellung

Das thermisch-calorische Verhalten der Isotope des Wasserstoffs und Heliums ist bei tiefen Temperaturen bereits eingehend untersucht worden. Das ist sehr verständlich. Denn die verschiedene Statistik ihrer Kerne und die Größe der Nullpunktsenergie verändern die Eigenschaften der Materie hier so tiefgreifend und statten sie mit so neuartigen Besonderheiten aus, daß man zwei Isotope des Heliums oder Wasserstoffs für Vertreter verschiedener Elemente halten könnte. Unser Interesse braucht sich aber nicht auf solche extreme und auffällige Verhältnisse zu beschränken. Andere Isotope werfen ebenfalls Fragen auf, die man experimentell beantworten kann, wenn man sie sich rein in Grammquantitäten verschafft.

Einen fruchtbaren Anknüpfungspunkt bietet die Berechnung des Dampfdruckes isotoner Gase. Hier tritt das Doppelintegral der freien Energie F_p des Kondensats auf, das mit der Enthalpie J und Entro-

pie S durch Beziehungen verknüpft ist, welche die Molwärme enthalten:

$$S = \frac{J}{T} - \frac{F_p}{T}, \quad (1)$$

$$\text{d. h. } \int C_p \ln T = \frac{1}{T} \int C_p dT + \int \frac{dT}{T^2} \int C_p dT.$$

In erster Linie interessiert der *Unterschied* der Dampfdrücke zweier isotoper Gase. Er gestattet eine Prüfung theoretischer Zusammenhänge und gibt einen Anhalt für die praktische Brauchbarkeit des Gases zur Trennung der Isotope durch Rektifikation. In Gl. (1) tritt dann an Stelle der Molwärme C_p die Differenz der Molwärmen von schwerem und leichtem Isotop ($C_{p,s} - C_{p,l}$) = ΔC_p auf. Die angedeuteten theoretischen Zusammenhänge erlauben eine Berechnung von ΔC_p , wenn man folgende Voraussetzungen für den Festkörper macht:

1. Die Differenz der Molwärmen konstanten Drucks und konstanten Volumens ist dieselbe; d. h. $\Delta C_p = \Delta C_v$.
2. Die Atomwärme eines einatomigen Kondensats läßt sich durch eine DEBYE-Funktion, die Molwärme molekularer Kondensate durch eine

¹⁾ XXIII. Atom- und Elektronenwärme des Molybdäns und Wolframs zwischen 10 °K und 273 °K. Z. Naturforschg. 14 a, 99 [1958].



Summe von DEBYE- und EINSTEIN-Funktionen darstellen.

3. Die Eigenfrequenzen entsprechender Freiheitsgrade verhalten sich umgekehrt wie die Wurzeln aus den schwingenden reduzierten Massen.

Keine dieser idealisierenden Voraussetzungen gilt in voller Strenge und keine ist bisher oberhalb von Wasserstofftemperaturen überprüft worden. Folgende Einwände sind zu bedenken. (1) Der Einfluß der Anharmonizität ist bei den obigen Annahmen ganz vernachlässigt. Er wird sich jedoch auf das Molvolumen des Kondensats und auf die Eigenfrequenzen auswirken. Im allgemeinen wird das Molvolumen des leichten Isotops größer als das des schweren sein. Die Eigenfrequenzen werden einander angeglichen werden. (2) Viele zwei- und mehratomige Gase haben Umwandlungspunkte, die überhaupt nicht berücksichtigt werden können, da für ihr Auftreten keine verlässliche Theorie existiert. (3) Die Anwendbarkeit der Rechnungen für den Dampfdruckunterschied ist weiter beeinträchtigt durch den Umstand, daß sie nur für die feste, aber nicht für die flüssige Phase gelten, welche doch allein für Rektifikationen in Frage kommt. Immerhin sind für den Tripelpunkt einigermaßen brauchbare Abschätzungen der zu erwartenden Dampfdruckunterschiede bei einatomigen Gasen möglich².

Im Gegensatz zu diesen unsicheren Auskünften kann über den *Entropieunterschied* der Dämpfe zweier isotoper Gase eine exakte Voraussage gemacht werden. Dazu zieht man die später angeführte Gl. (3) für die statistische Entropie S_{stat} heran. Tab. 1 enthält solche Entropieunterschiede für einige istope Gase. Sie hängen bei Molekülen gleicher Symmetrienzahl außer von der Masse fast nur noch von der Verschiedenheit der Trägheitsmomente ab. In allen Fällen, in denen die statistische Entropie S_{stat} mit der durch calorimetrische Messungen ermittelten Entropie S_{cal} übereinstimmt, sollte sich der statistisch berechnete Entropieunter-

schied ΔS_{stat} zweier isotoper Gase als gleich großer Entropieunterschied der Kondensate und der Phasenübergänge bemerkbar machen. Es muß also für zwei Isotope gelten:

$$\Delta S_{\text{stat}} = \Delta S_{\text{cal}} = \int \Delta C_p \text{ cond} \ln T + \Delta S_u + \Delta S_e + \Delta S_L. \quad (2)$$

Dabei bleibt die Frage offen, wie groß die einzelnen Summanden der rechten Seite sind, d. h. wieviel vom gesamten Entropieunterschied auf den Festkörper und den Flüssigkeitsbereich im Integral $\int \Delta C_p \text{ cond} \ln T$, wieviel auf die Differenz der Umwandlungsentropien ΔS_u , der Schmelzentropien ΔS_e und der Verdampfungsentropien ΔS_L entfällt. Diese Einzelheiten sind nur experimentell zu entscheiden. Immerhin gestattet die Tab. 1 zusammen mit den drei oben erwähnten Voraussetzungen einen Überschlag hinsichtlich der zu erwartenden Effekte, die nur als Differenzen großer Zahlen bestimmbar sind. Danach sollten mit der heutigen calorimetrischen Tieftemperaturtechnik diese Unterschiede durchaus zu finden und quantitativ zu belegen sein.

Im folgenden teilen wir das Ergebnis einer derartigen Untersuchung an den kondensierten Stickstoffen $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ mit, die einen Einblick in den aufgeworfenen Fragenkomplex gewährt.

Gasdarstellung

Leichter Stickstoff $^{14}\text{N}_2$ wurde in einer Allglasapparatur durch Erhitzen von reinstem Natriumazid gewonnen, das einige Tage im Hochvakuum getrocknet worden war. Das Gas wurde durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Glaswollefalle geleitet, mit flüssigem Wasserstoff ausgefroren und von etwa vorhandenen Wasserstoffspuren durch Abpumpen befreit. Es war darauf ganz rein und zeigte einen scharfen Schmelzpunkt und Tripelpunktdruck von 94,01 mm Hg.

Schwerer Stickstoff $^{15}\text{N}_2$ wurde in zwei Trennrohranlagen aus Ammoniumchlorid gewonnen, das 13% bzw. 63% ^{15}N enthielt. Der Arbeitsgang kann hier nur skizziert werden³. Die Salze wurden mit Hypobromitlauge in Stickstoff übergeführt und die Rohgase durch flüssige

Stoffpaar	$^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$	$^{15}\text{N}_2/^{14}\text{N}_2$	$^{18}\text{O}_2/^{16}\text{O}_2$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O}$
ΔS Clausius	0,284	0,342	0,585	0,311	0,200	0,304	0,494

Tab. 1. Entropieunterschiede gasförmiger isotoper Elemente und Verbindungen.

² Siehe z. B. K. CLUSIUS u. H. MEYER, Helv. Chim. Acta **36**, 2045 [1953], wo Daten für He, H_2 , Ne, N_2 , CO und Ar angeführt sind. Beim NO versagen die Beziehungen völlig.

Sie liefern für $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ einen Dampfdruckunterschied am Tripelpunkt von 0,38%, während experimentell 3,3% gefunden wurden⁵.

³ s. a. K. CLUSIUS, Helv. Chim. Acta **33**, 2134 [1950].

Luft von Feuchtigkeit und dem spurenweise stets gebildeten Distickstoffoxyd⁴ befreit. Das 13% ¹⁵N enthaltende Material wurde zunächst in einer Trennrohranlage mit 5 Rohren von 15 m Gesamtlänge und 20 mm Weite, die mit 0,5 mm dicken, auf 1000 °C geheizten Nichromdrähten ausgerüstet waren, bei einem Druck von 350 mm Hg aufkonzentriert. Das Isotopengleichgewicht zwischen den Molekelsorten ¹⁴N₂, ¹⁴N¹⁵N und ¹⁵N₂ wurde dabei in einem Hochspannungslichtbogen laufend eingestellt. Die Anlage lieferte am schweren Ende je nach der im Vorrat eingetretenen Abreicherung Fraktionen mit 60–70% ¹⁵N und 20–25% ¹⁵N, während Stickstoff mit 3% ¹⁵N am leichten Ende ausgeschieden wurde. Das 60–70% ¹⁵N enthaltende Gas wurde zusammen mit dem 63% ¹⁵N aufweisenden Stickstoff aus der zweiten Ammoniumchloridprobe in einer anderen Trennanlage weiter behandelt. Sie umfaßte 8 Rohre von 26 m Gesamtlänge und 12 mm Weite, die durch 0,4 mm starke Platin-Iridiumdrähte von 1000 °C beheizt wurden; der Arbeitsdruck betrug 600 mm Hg. Diese zweite Anlage spaltete das 63% ¹⁵N enthaltende Material in das Endprodukt mit 99% ¹⁵N und eine leichte Fraktion mit 20 bis 25% ¹⁵N. Letztere wurde zusammen mit der erwähnten Fraktion ähnlicher Konzentration aus der ersten Anlage in dieser nochmals verarbeitet. Dabei erhielten wir wiederum Gas mit 65% ¹⁵N, das zur zweiten Anlage zurückkehrte, während zugleich eine leichte Fraktion mit 18% ¹⁴N¹⁵N und 1% ¹⁵N₂ anfiel. Sie diente zur Gewinnung von hochprozentigem ¹⁴N¹⁵N und anderen ¹⁵N₂-Proben, um deren Dampfdrucke zu messen, worüber bereits berichtet wurde⁵. Für die vorliegende Untersuchung wurden so schließlich 6 Liter schwerer Stickstoff mit 99% ¹⁵N dargestellt. Er blieb einige Monate über 2 g sublimiertem farblosem Phosphor stehen. Es hätte jedoch eine viel kürzere Zeit genügt, um alle Sauerstoffspuren zu binden. Darauf wurde er vom Phosphordampf befreit und schließlich in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolonne rektifiziert. Nach Entnahme eines kleinen Vorlaufs kamen 5 Liter schwerer Stickstoff in die Hauptfraktion. Im restlichen Kondensat mußten etwa vorhandene Argonspuren zurückbleiben; es wurde getrennt aufgesammelt.

Gasanalyse

Die massenspektroskopische Analyse der zur Messung benutzten Hauptfraktion gab folgende Zahlen:

0,28% ¹⁴N₂; 1,43% ¹⁴N¹⁵N; 98,29% ¹⁵N₂;
total: 99,0 Atom-% ¹⁵N.

Wir haben außerdem mit einer Quarzswebewaage die Dichten des leichten und schweren Stickstoffs miteinander verglichen und erhielten folgende Werte:

Chem. Molgewicht des leichten Stickstoffs:

28,016 (Vergleichsgas),

Chem. Molgewicht des schweren Stickstoffs:
29,991 (gefunden).

Setzt man das chemische Molgewicht (0=16'0000) von 100% ¹⁵N₂ zu 30,002 an, so sollte auf Grund der massenspektroskopischen Analyse der von uns benutzte schwere Stickstoff das Molgewicht 29,982 haben, was mit dem Wert aus der Gasdichte bis auf 0,009 Einheiten übereinstimmt.

Ergebnisse

Es wurde darauf geachtet, bei beiden Isotopen möglichst dieselbe Molmenge in das Calorimeter einzufüllen, um in beiden Fällen die Messung unter gleichen äußeren Bedingungen vorzunehmen. Dies gelingt, wenn das Gas aus einem flüssigen Vorrat unter konstantem Druck in das Calorimeter verdampft, dessen Temperatur dauernd beobachtet wird. Letztere wird durch den Abfluß der Kondensationswärme bestimmt. Die Temperatur sinkt während der Füllung langsam ein wenig, weil die Kondensationsfläche immer kleiner wird. Ist das Calorimeter voll, so hört die Abgabe von Kondensationswärme auf und seine Temperatur sinkt schneller, während der Dampfdruck über dem flüssigen Vorrat plötzlich zu steigen beginnt. Durch Heizen des Calorimeters auf den Siedepunkt und Reglung des Drucks wird zuletzt die Füllung möglichst genau eingestellt. Man macht dabei die Voraussetzung, daß die Molvolumina der beiden flüssigen Isotope gleich groß sind. Beim Stickstoff trifft dies in guter Näherung zu. Richtige Füllung ist notwendig, damit die Verdampfungskorrekturen zu vernachlässigen sind oder wenigstens sehr klein bleiben. Die Molmenge selbst wird volumetrisch in der Gasphase bestimmt.

Die Molwärme des kondensierten leichten Stickstoffs ist schon mehrfach gemessen worden^{6–9}. EUCKEN entdeckte den bei 35,6 °K gelegenen Umwandlungspunkt. Bei ihm geht die Tieftemperaturmodifikation von einem kubisch flächenzentrierten Gitter in eine hexagonal dichteste Packung über, in der den Molekulachsen keine bestimmte Lage mehr zukommt^{10, 11}. Man hat es bei der Hochtemperaturmodifikation also mit freier Drehbarkeit der Molekülen im Kristall zu tun. Es wurde zunächst der leichte, dann der schwere Stickstoff gemessen und

⁴ K. CLUSIUS u. G. RECHNITZ, Helv. Chim. Acta **36**, 59 [1953].
⁵ K. CLUSIUS u. K. SCHLEICH, Helv. Chim. Acta **41**, 1342 [1958].

⁶ A. EUCKEN, Verh. phys. Ges. **18**, 11 [1916].

⁷ W. H. KESOM u. H. K. ONNES, Comm. Leid. **149 a** [1916].

⁸ K. CLUSIUS, Z. phys. Chem. **3**, 59 [1929].

⁹ W. F. GIAUQUE u. J. O. CLAYTON, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 4875 [1933].

¹⁰ L. VEGARD, Z. Phys. **58**, 497 [1932].

¹¹ M. RUHEMANN, Z. Phys. **76**, 381 [1932].

Meßreihe	°K	C_p	Meßreihe	°K	C_p	Meßreihe	°K	C_p
II/6	11,42	1,613	V/27	22,38	5,291	VII/13	48,41	9,734
III/11	11,89	1,749	IV/18	24,95	6,278	IV/24	48,57	9,697
I/1	12,28	1,881	V/28	25,15	6,293	V/35	51,39	9,953
II/7	12,79	2,052	IV/19	27,38	7,228	VI/40	51,47	9,909
III/12	13,11	2,183	V/29	28,01	7,298	VII/4	51,81	10,001
I/2	13,42	2,305	IV/20	30,79	8,329	V/25	51,87	10,025
II/8	14,38	2,603	V/30	31,03	8,425	V/36	54,33	10,234
III/13	14,59	2,658	Umwandlung bei 35,61 °K			VI/41	55,12	10,306
I/3	15,42	2,981	IV/21	39,38	9,049	IV/26	55,30	10,302
II/9	16,14	3,318	V/31	39,83	8,976	VII/5	55,37	10,321
III/13	16,16	3,336	V/32	42,05	9,240	V/37	58,69	10,685
I/4	17,45	3,681	VII/1	42,28	9,257	VI/42	59,10	10,730
III/15	18,13	3,942	IV/22	42,47	9,203	Schmelzen bei 63,14 °K		
II/10	18,27	3,945	V/33	45,10	9,446	V/38	65,87	13,440
I/5	20,07	4,590	VII/2	45,24	9,460	VI/43	66,11	13,513
III/16	20,77	4,804	IV/23	45,43	9,493	V/39	68,19	13,408
IV/17	22,19	5,222	V/34	48,17	9,659	VI/44	67,59	13,453

Tab. 2. Molwärme des kondensierten leichten Stickstoffs $^{14}\text{N}_2$.

Reihe I bis VI: 0,20540 Mole (17./18. 12. 1958).

Reihe VII : 0,20638 Mole (4. 3. 1959).

Meßreihe	°K	C_p	Meßreihe	°K	C_p	Meßreihe	°K	C_p
II/6	11,18	1,608	I/5	19,05	4,421	VI/38	43,83	9,531
I/1	11,20	1,613	III/16	19,21	4,456	V/28	46,01	9,657
III/12	11,28	1,647	IV/21	19,42	4,554	VI/39	47,05	9,751
IV/17	12,03	1,884	II/11	20,69	5,006	V/29	49,45	9,903
II/7	12,50	2,025	V/22	21,99	5,264	VI/40	50,43	10,022
II/2	12,63	2,055	VI/32	22,46	5,441	V/30	52,99	10,263
III/13	12,72	2,104	V/23	24,73	6,291	VII/45	53,12	10,260
IV/18	13,29	2,326	VI/33	25,44	6,531	VI/41	54,05	10,327
II/8	14,18	2,709	V/24	27,73	7,334	V/31	56,69	10,602
I/3	14,46	2,838	VI/34	28,54	7,620	VII/46	56,85	10,602
III/14	14,59	2,899	V/25	30,90	8,419	VI/42	57,75	10,721
IV/19	14,95	3,072	VI/35	31,29	8,589	VII/47	60,04	10,963
II/9	16,10	3,460	Umwandlung bei 35,68 °K			Schmelzen bei 63,19 °K		
I/4	16,55	3,585	VI/36	38,62	9,242	VII/48	66,56	13,467
III/15	16,71	3,634	V/26	39,71	9,170	VI/43	66,93	13,457
IV/20	16,98	3,699	VI/37	40,87	9,210	VII/49	68,45	13,505
II/10	18,34	4,175	V/27	42,75	9,430	VI/44	68,80	13,394

Tab. 3. Molwärme des kondensierten schweren Stickstoffs $^{15}\text{N}_2$.

Reihe I bis IV: 0,20374 Mole (25./26. 1. 1959).

zuletzt nochmals einige Punkte des leichten, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der ersten Calorimeterfüllung zu prüfen. Diese Kontrolle fiel recht befriedigend aus. Hinsichtlich der Schmelz- und Umwandlungstemperatur beziehen wir uns auf GIAUQUES Werte, um den Vergleich mit seinen Angaben einfach durchführen zu können. Unsere Ergebnisse für $^{14}\text{N}_2$ stimmen im Flüssigkeitsbereich und bei der Hochtemperaturmodifikation mit seinen Ergebnissen gut überein; die größte Abweichung beläuft sich auf 0,9%. Bei der Tieftemperaturmodifikation liegen die amerikanischen Werte durchweg etwas höher, im Durchschnitt etwa um 2%. Dafür ist die Umwandlungswärme von GIAUQUE kleiner, wodurch eine ge-

wisse Kompensation eintritt. Der tiefste Meßpunkt von GIAUQUE-CLAYTON lag bei 15,8 °K, von dem ab die Molwärme mit einem DEBYESchen Θ -Wert von 68° auf 0 °K extrapoliert wurde. Wir werden durch die tiefsten Meßpunkte bei 11 bis 12 °K zu einem Θ -Wert von 73° für $^{14}\text{N}_2$ und 72° für $^{15}\text{N}_2$ geführt. Das Verhältnis der Θ -Werte der beiden Isotope $73/72 = 1,014$ ist kleiner als nach dem Wurzelverhältnis der Massen $\sqrt[3]{30/28} = 1,034$ zu erwarten wäre. Die Erklärung liegt in dem eingangs erwähnten Einfluß der Anharmonizität und natürlich noch darin, daß die Korrektur für $(C_p - C_v)$ fehlt. Außerdem handelt es sich bei den Schwingungen der N_2 -Molekülen nicht um Massen mit reinen Zentralkräf-

Phasenübergang	Temperatur-intervall °K	Zugeführte Energie cal/Mol	Einzelwert cal/Mol	Mittelwert cal/Mol	Literaturwerte cal/Mol	
$^{14}\text{N}_2$ Umwandlung	32,10–37,63	109,52	55,62	55,62	53,8 (EUCKEN 1916) 51,4 (CLUSIUS 1929) 54,7 (GIAUQUE-CLAYTON 1933)	
$^{14}\text{N}_2$ Umwandlung	32,83–37,97	109,47	55,62			
$^{14}\text{N}_2$ Schmelzen	60,90–65,07	233,93	172,38	172,25	168,7 (EUCKEN 1916) 171,0 (CLUSIUS 1929) 172,3 (GIAUQUE-CLAYTON 1933)	
$^{14}\text{N}_2$ Schmelzen	61,35–65,36	234,05	172,13			
$^{15}\text{N}_2$ Umwandlung	32,59–38,29	115,00	56,57	56,61	—	
$^{15}\text{N}_2$ Umwandlung	32,53–37,78	110,53	56,66			
$^{15}\text{N}_2$ Schmelzen	61,35–65,91	243,11	172,04	172,21		
$^{15}\text{N}_2$ Schmelzen	61,43–65,59	236,86	172,38			

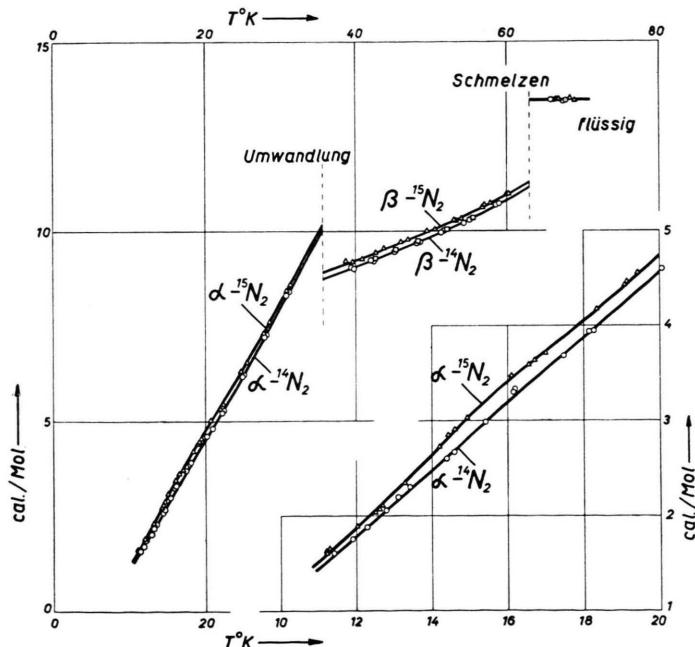
Tab. 4. Umwandlungs- und Schmelzwärmen der Stickstoffe $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$.

Abb. 1. Verlauf der Molwärme der kondensierten Stickstoffisotope $^{14}\text{N}_2$ (Kreise und Quadrate) und $^{15}\text{N}_2$ (Dreiecke). Der geringfügige Unterschied der Umwandlungs- und Schmelztemperaturen entzieht sich der Darstellung.

ten. Für die Berechnung der Entropie bringt die ab $10\text{ }^\circ\text{K}$ notwendige Extrapolation mit den genannten Θ -Werten nur eine geringe Unsicherheit mit.

Die C_p -Messungen für $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ sind in den Tab. 2 und 3 mitgeteilt und auf Abb. 1 graphisch dargestellt. Man sieht, daß die Molwärme des schweren Isotops stets größer als die des leichten ist, daß sich die beiden Isotope aber nur wenig voneinander unterscheiden. Die Molwärme im flüssigen Zustande ist sogar innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm 0,15\%$ dieselbe. Die in Tab. 4 angegebenen Umwandlungs-

und Schmelzwärmen zeigen, daß die Umwandlwärmen sich um $0,99\text{ cal}$, d. h. um $1,8\%$ unterscheiden, die Schmelzwärmen dagegen innerhalb $0,1\%$ gleich groß sind. Die Umwandlungstemperatur des schweren Isotops liegt um $0,07\text{ }^\circ$, die Schmelztemperatur um $0,04\text{ }^\circ$ höher als die des leichten. Aus den Dampfdruckkurven und Tripelpunktsdrucken⁵ folgte

¹² Wir haben davon abgesehen, an der Differenz der Verdampfungswärmen die Idealkorrektur anzubringen. Das Ergebnis für die Entropie wird dadurch nur um $0,004$ Clausius beeinflußt, was ganz zu vernachlässigen ist.

für letzteren Unterschied der genauere Wert $0,049^\circ$. Der Umwandlungspunkt des $^{15}\text{N}_2$ ist also um 0,2% der absoluten Temperatur, der Schmelzpunkt dagegen nur um 0,077%, also rund 2,5-mal weniger, erhöht.

Hieraus folgt das interessante Ergebnis, daß der Unterschied im Energieinhalt zwischen leichtem und schwerem Stickstoff sich fast ausschließlich in den festen Phasen bemerkbar macht. Er ist nicht meßbar beim Schmelzen und in der Flüssigkeit. Lediglich in der Verdampfungswärme tritt eine Erhöhung von 3,65 cal/Mol beim $^{15}\text{N}_2$ über die Verdampfungswärme von 1332,9 cal/Mol des $^{14}\text{N}_2$ ein^{5, 12}.

Die Entropien von $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$

Wir haben die calorischen Entropien für die beiden Stickstoffe so bestimmt, daß zunächst von den im großen Maßstab dargestellten C_p -Messungen (Abb. 1) ausgeglichene Werte entnommen wurden. Sie sind in Tab. 5 zusammengestellt. Mit ihrer Hilfe sind dann die Entropien in Tab. 6 teils graphisch teils rechnerisch erhalten worden. Es wurden ausschließlich die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit benutzt mit Ausnahme der Verdampfungswärme für $^{14}\text{N}_2$, die GIAUQUES Untersuchung entnommen wurde. GIAUQUE fand die Normalentropie des leichten Stickstoffs zu 45,9 Clausius, was mit unserem Ergebnis bis auf 0,19 Clausius übereinstimmt. Die Diskrepanz ist sogar noch kleiner, etwa nur 0,1 Clausius, wenn dem Unterschied der von GIAUQUE und uns verwendeten Zustandsgleichungen Rechnungen getragen wird.

Zur Korrektur des N_2 -Dampfes beim Siedepunkt auf den idealen Zustand benutzte nämlich GIAUQUE die BERTHELOTSche Zustandsgleichung, welche jedoch gerade bei tiefen Temperaturen durchaus unbefriedigend ist. EUCKEN bemerkte, daß die von ihr gelieferten Werte für den 2. Virialkoeffizienten am Siedepunkt um den Faktor 2 zu groß sind, während eine Zustandsgleichung von VAN LAAR viel besser gilt¹³. Man erhält mit der kritischen Temperatur $T_k = 126,0^\circ\text{K}$, dem kritischen Druck $p_k = 33,5$ Atm, der Volumenkorrektur $b = 39,6 \text{ cm}^3$ und der BOYLE-Temperatur $T_B = 323^\circ\text{K}$ am Siedepunkt folgende Korrekturen für drei verschiedene Zustandsgleichungen:

$$\text{v. d. WAALS: } S_{\text{real}} - S_{\text{ideal}} = \frac{27}{64} \frac{R T_k^2}{p_k T^2} p ; \\ 0,067 \text{ Clausius}$$

$$\text{BERTHELOT: } S_{\text{real}} - S_{\text{ideal}} = \frac{27}{32} \frac{R T_k^3}{p_k T^3} p ; \\ 0,217 \text{ Clausius}$$

$^\circ\text{K}$	$C_p ({}^{14}\text{N}_2)$	$C_p ({}^{15}\text{N}_2)$	Phase
10	1,120	1,180	N_2
11	1,445	1,520	
12	1,790	1,865	
13	2,137	2,225	
14	2,485	2,620	
15	2,830	3,060	
16	3,180	3,415	
17	3,525	3,718	
18	3,875	4,060	
19	4,220	4,400	
20	4,570	4,750	
22	5,179	5,360	
24	5,863	6,030	
26	6,578	6,710	
28	7,300	7,418	
30	8,020	8,103	
32	8,752	8,822	
34	9,482	9,548	
35,61	10,050/8,781	—	$\beta - \text{N}_2$
35,68	—	10,170/8,930	
38	8,920	9,060	
40	9,060	9,200	
42	9,203	9,348	
44	9,355	9,502	
46	9,510	9,662	
48	9,678	9,832	
50	9,840	10,000	
52	10,005	10,175	
54	10,190	10,345	
56	10,380	10,535	
58	10,590	10,738	
60	10,820	10,960	
62	11,082	11,201	
63,14	11,220/13,480	—	
63,19	—	11,360/13,480	
64—78	13,48	13,48	flüssig

Tab. 5. Ausgeglichene C_p -Werte von kondensiertem ${}^{14}\text{N}_2$ und ${}^{15}\text{N}_2$.

VAN LAAR:

$$S_{\text{real}} - S_{\text{ideal}} = \frac{b}{3} \left(\frac{T_B^2 (6 T_B + 2 T)}{(6 T_B T + T^2)^2} - \frac{T_B}{(6 T_B + T)^2} \right) p ; 0,117 \text{ Clausius.}$$

Die Wahl der Zustandsgleichung bedingt also eine gewisse Unsicherheit. Wir haben den Wert nach VAN LAAR benutzt, der dem halben Wert der BERTHELOT-Korrektur nahekommt, was ganz im Sinne von EUCKENS Bemerkung liegt. Die Idealkorrektur spielt übrigens nur für die Berechnung der Absolutentropien eine Rolle. Bei der Diskussion der Entropiedifferenzen hebt sie sich fort, weil ${}^{14}\text{N}_2$ und ${}^{15}\text{N}_2$ der gleichen Zustandsgleichung gehorchen.

Die statistische Entropie der Stickstoffe im idealen Gaszustand mit voll erregter Rotationswärme und unerregter Schwingungswärme wurde berechnet nach:

¹³ A. EUCKEN, Müller-Pouillet. Lehrb. d. Phys. 11. Aufl. III. Band, 1. Hälfte, Braunschweig 1926. S. 290 ff.

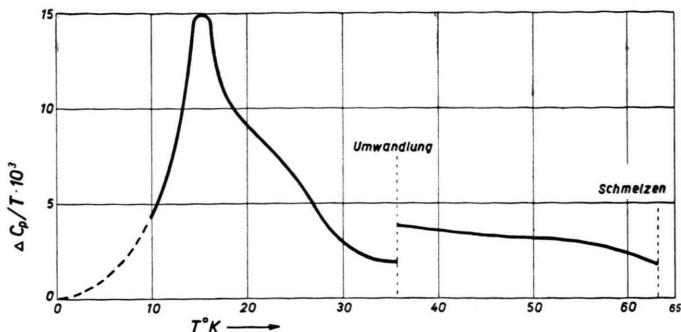


Abb. 2. Verlauf des Unterschieds für die Entropien von $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ im festen Zustand. Besonders bemerkenswert ist außer dem Maximum bei $15\text{ }^\circ\text{K}$ der Entropiesprung am Umwandlungspunkt, der mit dem Einsetzen der Rotation im Kristallgitter zusammenhängen muß.

$$\begin{aligned} S_{\text{stat}} = & C_p \ln T - R \ln p + R \ln M + R \ln J + R \ln \frac{g}{s} \\ & + \frac{5}{2} R + R \ln \frac{2^{3/2}(\pi k)^{7/2}}{N_L^{3/2} h^5}. \end{aligned} \quad (3)$$

Dabei bedeuten außer den schon bekannten Größen R die Gaskonstante ($1,9872\text{ cal/Grad}$), M das Molgewicht, J das Trägheitsmoment, g das Quantengewicht ($= 1$ für Stickstoff ohne Kernspinanteil), s die Symmetriezahl ($= 2$ für $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$), N_L die LOSCHMIDTSche Zahl ($6,024 \cdot 10^{23}$), h die PLANCKSche Konstante ($6,624 \cdot 10^{-27}\text{ erg/sec}$) und k die BOLTZMANNsche Konstante ($1,3803 \cdot 10^{-16}\text{ erg/Grad}$).

Mit $J = 13,84 \cdot 10^{-40}\text{ g cm}^2$ für $^{14}\text{N}_2$

und $J = 14,83 \cdot 10^{-40}\text{ g cm}^2$ für $^{15}\text{N}_2$

ergeben sich dann die in Tab. 6 unten aufgeführten Werte für S_{stat} . Sie stimmen ausgezeichnet mit den calorischen Entropien S_{cal} überein. Unsere Zahl für die statistische Entropie des $^{14}\text{N}_2$ ist wegen der Verwendung neuerer Werte für die Naturkonstanten etwas kleiner als GIAUQUE angegeben hat, der seinerzeit 45,788 Clausius fand.

Wenn wir nun zum Ausgangspunkt der Arbeit zurückkehren, so können wir jetzt die Verteilung des Entropieunterschieds im Kondensat quantitativ überblicken. Sie ist auf Abb. 2 dargestellt, wo der Verlauf von $\Delta C_{\text{p kond}}/T$ gegen T aufgetragen ist. Man sieht, daß der hauptsächliche Anteil des Entropieunterschieds bereits bei den tiefsten Temperaturen in Erscheinung tritt. Der Verdampfungsvorgang, das Schmelzen und die Umwandlung des α - N_2 in β - N_2 tragen nur etwa 10% bei, der Rest röhrt vom Unterschied der Molwärme der festen Phasen her. Die Übereinstimmung der calorisch gemessenen und statistisch erwarteten Entropiedifferenzen ist dabei vorzüglich:

Nach Tab. 6:

$S_{\text{cal}}(^{15}\text{N}_2 - ^{14}\text{N}_2) : 46,061 - 45,712 = 0,349\text{ Clausius.}$

Nach Gl. (3):

$$\begin{aligned} S_{\text{stat}}(^{15}\text{N}_2 - ^{14}\text{N}_2) = & \frac{3}{2} R \ln \frac{M_s}{M_1} - R \ln \frac{J_s}{J_1} \\ = & 0,342\text{ Clausius.} \end{aligned}$$

Entropieunterschied und Dampfdruckdifferenz

Wir haben kürzlich mitgeteilt, daß der Dampfdruckunterschied zwischen leichtem und schwerem Stickstoff zwischen Schmelz- und Siedepunkt durch die empirische Gleichung⁵

$$\log \frac{p_1}{p_s} = \frac{0,7974}{T} - 6,91 \cdot 10^{-3}, \quad (4)$$

$$\text{d. h. } R \ln \frac{p_1}{p_s} = \frac{3,65}{T} - 0,0316, \quad (5)$$

dargestellt wird. Andererseits ist der Dampfdruck eines idealen Gases mit unerregter Schwingungs-wärme, wie es beim Stickstoff der Fall ist,

$$\begin{aligned} R \ln p = & - \frac{L}{T} + C_{\text{p gas}} \ln T - \int C_{\text{p kond}} \text{dln} T - S_u - S_e \\ & + S_0 - C_{\text{p0 gas}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Die Entropiekonstante S_0 ist in Gl. (3) enthalten. Wir kontrollieren jetzt den quantitativen Zusammenhang der Gl. (5) und (6). Für 2 isotopen Gase wird nach (6)

$$\begin{aligned} R \ln \frac{p_1}{p_s} = & \frac{L_s - L_1}{T} + \int \Delta C_{\text{p kond}} \text{dln} T + \Delta S_u \\ & + \Delta S_e - \frac{5R}{2} \ln \frac{M_s}{M_1}, \end{aligned} \quad (7)$$

weil bei symmetrischen 2-atomigen isotopen Molekülen, wie $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$,

$$\frac{3}{2} R \ln \frac{M_s}{M_1} + R \ln \frac{J_s}{J_1} = \frac{5}{2} R \ln \frac{M_s}{M_1}$$

gesetzt werden kann. Der Vergleich von Gl. (5) und (7) ergibt, daß gelten muß

$$\begin{aligned} \int \Delta C_{\text{p kond}} \text{dln} T + \Delta S_u + \Delta S_e = & \frac{5R}{2} \ln -0,0316 \\ = & 0,310\text{ Clausius.} \end{aligned} \quad (8)$$

Entropieanteil	$^{14}\text{N}_2$		$^{15}\text{N}_2$		$\Delta S_{\text{cal}} ({}^{15}\text{N}_2 - {}^{14}\text{N}_2)$
	Bereich	S_{cal}	Bereich	S_{cal}	
0–10°K; $\alpha\text{-N}_2$	ber. mit $\theta_D = 73^\circ$	0,398	ber. mit $\theta_D = 72^\circ$	0,415	0,017
10°K bis Umwandlung $\alpha\text{-N}_2$	10° bis 35,61° graph.	5,851	10° bis 35,68°	6,101	0,250
Umwandlungs entropie $\alpha\text{-N}_2 \rightarrow \beta\text{-N}_2$	55,62 cal 35,61°	1,562	56,61 cal 35,68°	1,586	0,024
Umwandlungspunkt bis Schmelzpunkt $\beta\text{-N}_2$	35,61° bis 63,14° graph.	5,637	35,68° bis 63,19°	5,670	0,033
Schmelzentropie	172,26 cal 63,14°	2,728	172,21 cal 63,19°	2,726	-0,002
Schmelzpunkt bis Siedepunkt	63,14° bis 77,32° graph.	2,731	63,19° bis 77,39° graph.	2,732	0,001
Verdampfungs- entropie	1332,9 cal 77,32°	17,239	1336,5 cal 77,39°	17,270	0,031
Erwärmung auf 25°C	77,32° bis 298,16° ber.	9,449	77,39° bis 298,16° ber.	9,443	-0,006
Idealkorrektur am Siedepunkt	nach VAN LAAR	0,117	nach VAN LAAR	0,117	0,000
Summe S_{cal} bis 25°C		45,712 für $^{14}\text{N}_2$ und		46,061 für $^{15}\text{N}_2$	
Nach Gl. (3) S_{stat} bis 25°C		45,734 für $^{14}\text{N}_2$ und		46,076 für $^{15}\text{N}_2$	
Differenz $S_{\text{stat}} - S_{\text{cal}}$:		0,022 für $^{14}\text{N}_2$ und		0,015 für $^{15}\text{N}_2$	

Tab. 6. Berechnung der calorischen Entropie S_{cal} in Clausius von leichtem und schwerem Stickstoff.

Dieser Wert, d. h. die linke Seite, entspricht der in Tab. 6 in der letzten Spalte angegebenen Summe für das Kondensat von 0,323 Clausius, die unabhängig von den Gln. (4) bzw. (5) in der vorliegenden Arbeit experimentell gefunden wurde. Auch hier ist also die Gegenüberstellung von Theorie und Erfahrung befriedigend.

Kernspinentropie und Symmetriezahl

1. Bei der Berechnung der statistischen Entropie blieb der vom Kernspin herrührende Anteil in Gl. (3) fort. Die gute Übereinstimmung mit der calorischen Entropie in Tab. 6 beweist, daß im Kondensat bei 10°K die Kernspinentropie noch voll enthalten ist. Da der Spin i des ^{14}N gleich 1, der des ^{15}N gleich $\frac{1}{2}$ zu setzen ist, betragen diese Anteile $R \ln(2i+1)$ pro Atom, also $2R \ln 3 = 4,36$ Clausius für $^{14}\text{N}_2$ und $2R \ln 2 = 2,76$ Clausius für $^{15}\text{N}_2$. Sie dürften sich erst unter 1°K als Anomalien der Molwärme bemerkbar machen, ein Effekt, der lohnend wäre, aufgesucht zu werden.

2. Von besonderem Interesse ist ferner der Umstand, daß weder die Kernspinentropie noch die feh-

lende Symmetriezahl sich beim Mischmolekül $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ im Kondensat bemerkbar macht. Dies geht aus folgender Überlegung hervor. Aus der Dampfdruckgleichung⁵ für $^{14}\text{N}_2/^{14}\text{N}^{15}\text{N}$

$$\log(p_l/p_s) = \frac{0,3985}{T} - 3,43 \cdot 10^{-3} \quad (9)$$

ergibt sich genau wie oben, daß

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{cal}} &= \frac{3}{2} R \ln \frac{M_s}{M_1} + R \ln \frac{J_s}{J_1} - R 2,303 \cdot 3,43 \cdot 10^{-3} \\ &= 0,156 \text{ Clausius} \end{aligned}$$

der Unterschied der Entropien der Kondensate von $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und $^{14}\text{N}_2$ sein muß. Die Molwärme des festen $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ wird in Abb. 1, also mitten zwischen der des $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ liegen.

In diesem Falle kann aber ΔS_{stat} nicht gleich ΔS_{cal} sein. Bei der statistischen Entropie des $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ trat nämlich wegen der Symmetrienzahl $s = 2$ in Gl. (3) noch der Subtrahend $R \ln 2 = 1,38$ Clausius auf. Dieser Betrag fällt für die unsymmetrische Mischmoleköl fort und die statistische Entropie des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ ist entsprechend größer. Man kann aber sicher sein, daß ein zusätzlicher Wärmeeffekt im

festen $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, der bei Gültigkeit des NERNSTSchen Wärmetheorems im Kondensat auftreten sollte, bis 10°K nicht gefunden werden wird. Die Erklärung für dieses Verhalten ist natürlich darin zu sehen, daß die Molekelachse der unsymmetrischen Mischmolekel zwei energetisch gleichwertige, um 180° verdrehte Lagen einnehmen kann. Die Wahrscheinlichkeit für $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, in einer dieser Lagen im α -Stickstoff einzufrieren, ist gerade $\frac{1}{2}$. Zur Aufhebung der energetischen Orientierungsentartung, welche eine Nullpunktsenergie von $R \ln 2$ hervorruft, reicht die Reaktionsgeschwindigkeit im Festkörper offenbar nicht aus. Doch bleibt wieder die Frage offen, ob

nicht unterhalb von 1°K kompensatorische Wärmeeffekte auftreten, die diese „isotope Nullpunktsentropie“ schließlich doch zum Verschwinden bringen. Der experimentellen Forschung steht hier noch ein weites Feld offen¹⁴.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Meßbrücken und dem Schweizerischen Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Den Herren H. SCHUMACHER und E. MORF sind wir für zahlreiche massenspektroskopische Kontrollanalysen, Herrn K. SCHLEICH für seine Mitwirkung bei der $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Trennung dankbar.

¹⁴ s. a. K. CLUSIUS, L. POPP u. A. FRANK, Physica 4, 1105 [1937].

Ein Vergleich der Ergebnisse zweier Methoden zur Messung der Isotopieeffekte bei elektrolytischer Überführung in geschmolzenen Nitraten

Von ARNOLD LUNDÉN

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg
(Z. Naturforschg. 14 a, 801—805 [1959]; eingegangen am 15. April 1959)

Isotopieeffekte bei elektrolytischer Überführung sind mit Hilfe eines Trennrohres oder durch Elektrophorese in Asbestpapier gemessen worden, wobei die Beweglichkeiten der Kationen in bezug auf die Anionen bzw. das Asbestpapier angegeben werden sind. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, für beide Methoden die Beweglichkeiten bezüglich der Anionen anzugeben. Der Grund für eventuell vorhandene Unterschiede der bei den zwei Methoden auftretenden Isotopieeffekte wird besprochen.

Die bei elektrolytischer Überführung in geschmolzenen Salzen vorhandenen Isotopieeffekte sind nur meßbar, wenn Konvektionsströme in der Schmelze unterdrückt sind. Bei der von KLEMM¹ eingeführten Methode ist der Anoden- und Kathodenraum durch ein mit Diaphragma gefülltes Trennrohr verbunden. Entweder enthält es ein einziges Salz oder zwei aneinandergrenzende Salze. Mit dieser Methode wurde der Isotopieeffekt des Kations in Lithiumnitrat² und Kaliumnitrat³ gemessen. Bei der Methode von CHEMLA und Mitarbeitern werden statt dessen die Elektrodenräume mittels eines Streifens von Asbestpapier verbunden, der mit der Nitratschmelze imprägniert ist. Ein schmaler Abschnitt des Streifens wird mit einer kleinen Menge des zu untersuchenden

Salzes versehen. Diese Zone wandert dann unter dem Einfluß des elektrischen Feldes den Streifen entlang. Mit dieser Anordnung wurde der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten der Lithium-, Natrium-, Rubidium- und Caesium-Isotope gemessen^{4—9}. Aus beiden Methoden resultiert ein sog. Masseneffekt, d. h. eine relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten dividiert durch die relative Massendifferenz. Dabei werden aber für die Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedene Bezugsysteme verwendet. Die Wanderungsgeschwindigkeit wird nämlich bei der KLEMMschen Methode auf die Anionen und bei der CHEMLASchen Methode auf das Asbestpapier bezogen. Der Unterschied der nach diesen beiden Definitionen erhaltenen Geschwindigkei-

¹ A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. P. HOERNES, Z. Naturforschg. 2 a, 245 [1947].

² A. LUNDÉN, E. U. MONSE u. N. SJÖBERG, Z. Naturforschg. 11 a, 75 [1956].

³ A. LUNDÉN, C. REUTERSWÄRD u. N. SJÖBERG, Z. Naturforschg. 10 a, 279 [1955].

⁴ M. CHEMLA u. A. BONNIN, C. R. Acad. Sci., Paris 241, 1288 [1955].

⁵ M. CHEMLA, C. R. Acad. Sci., Paris 242, 1450 [1956].

⁶ C. MANGALO, H. J. ARNIKAR u. M. CHEMLA, C. R. Acad. Sci., Paris 244, 2796 [1957].

⁷ M. CHEMLA, Proc. Symp. Isotope Separation, Amsterdam 1957, S. 288.

⁸ H. J. ARNIKAR u. M. CHEMLA, Int. Conf. Radioisotopes in Scientific Research, Paris 1957. UNESCO/NS/RIC/214.

⁹ M. CHEMLA, J. Chromatography 1, 2 [1958].