

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

XXVII. Vergleich der Atom- und Schmelzwärmen sowie der Entropien der kondensierten Isotope ^{20}Ne und ^{22}Ne ¹

Von K. CLUSIUS, P. FLUBACHER, U. PIESBERGEN, K. SCHLEICH und A. SPERANDIO

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforsch. 15 a, 1—9 [1960]; eingegangen am 11. November 1959)

Aus 350 Litern technischem Neon werden die reinen Isotope ^{20}Ne und ^{22}Ne literweise in einer Trennrohranlage gewonnen. An ihnen werden die Atomwärmen im festen und flüssigen Zustand, die Schmelztemperaturen, Schmelzwärmen und Tripelpunktsdrucke sowie die Entropiedifferenzen gemessen. Es wird ein Weg angegeben, um die Ausdehnung und Kompressibilität des festen Neons abzuleiten, so daß die beobachteten C_p -Werte auf C_v umgerechnet werden können. Beim Neon ist der Einfluß der Nullpunktsenergie noch recht merklich. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	^{20}Ne	^{22}Ne
θ_0 DEBYE	66,7°	65,2°
Nullpunktsenergie U_0	149 cal/g-Atom	146 cal/g-Atom
Schmelztemperatur	24,66 °K	24,84 °K
Schmelzwärme	79,23 cal/g-Atom	79,74 cal/g-Atom
Tripelpunktsdruck	325,10 mm Hg	327,73 mm Hg
GRÜNEISENS γ -Wert	4,09	4,24
Calorisch gemessene Entropiedifferenz	$0,272 \pm 0,020$ Clausius	
Statistisch berechnete Entropiedifferenz	$0,284 = \frac{3}{2} R \ln [M(^{22}\text{Ne})/M(^{20}\text{Ne})]$	

Ferner wird der aus der DEBYESchen Theorie folgende Temperaturverlauf für die Differenz der Atomwärmen und Entropieanteile der Kondensate der Isotope mitgeteilt. Diese Funktionen durchlaufen ein Maximum. Beim Stickstoff und Neon findet man eine qualitative Bestätigung des theoretisch vorauszusehenden Verhaltens.

Die bisherigen Kenntnisse der thermodynamischen Eigenschaften der Neonisotope ^{20}Ne und ^{22}Ne verdankt man fast ausschließlich den Arbeiten des Leidener Kätelaboratoriums. Anfangs der 30-er Jahre haben KEESEM, VAN DIJK und HAANTJES mit dem damals enormen Aufwand von ein paar Tausend Litern flüssigen Wasserstoffs die Trennung von einigen Hundert Litern Neon durch Rektifikation versucht². Sie gelangten schließlich zu einer leichten und schweren Fraktion, die 2,2% bzw. 57,8% ^{22}Ne enthielten³. Mit diesem Teilerfolg gaben sie sich zufrieden, als sich herausstellte, daß der Dampfdruckunterschied

verschiedener Fraktionen dem Gehalt an ^{22}Ne streng proportional war. Dieser Befund bewies die exakte Gültigkeit des RAOULTSchen Gesetzes für die Gemische der Neonisotope⁴. Infolgedessen ließen sich die Messungen an den Gemischen auf die Werte für die reinen Isotope extrapoliieren. Aus den so gewonnenen Daten konnten dann auf Grund thermodynamischer Zusammenhänge Angaben für die Differenz der Verdampfungs- und Schmelzwärmen sowie für die Lage der Schmelz- und Siedepunkte u. dgl. erhalten werden. Diese Arbeiten sind offenbar mit größter Sorgfalt durchgeführt worden.

¹ Tieftemperaturforschg. XXVI. Dampfdrucke im System $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ zwischen Schmelz- und Siedepunkt. *Helv. Chim. Acta* 42, 1975 [1959].

² W. H. KEESEM, H. VAN DIJK u. J. HAANTJES, *Physica* 1, 1109 [1933/34], *Com. Leid.* 234 d.

³ W. H. KEESEM u. M. HAANTJES, *Physica* 2, 981 [1935], *Comm. Leid.* 239 b.

⁴ W. H. KEESEM u. J. HAANTJES, *Physica* 2, 986 [1935], *Comm. Leid.* 239 c.



Die literweise Darstellung der Isotope ^{20}Ne und ^{22}Ne bietet heute keine Schwierigkeiten mehr. Wir haben vor, an den reinen Gasen eine Reihe ihrer Eigenschaften direkt zu vergleichen und wandten uns zunächst den kalorischen Daten der Kondensate zu.

Darstellung von ^{20}Ne und ^{22}Ne

Gewöhnliches Neon hat die Zusammensetzung

90,92% ^{20}Ne ; 0,26% ^{21}Ne ; 8,82% ^{22}Ne .

Wir benutzten eine Trennrohranlage, die aus 4 Rohren von je 3,20 m und 2 Rohren von je 1 m effektiver Länge bestand. Diese Unterteilung erlaubte, die Rohre nach Belieben parallel oder hintereinander zu schalten. Möglichkeiten, von denen wir in verschiedenen Kombinationen im Laufe der Trennung Gebrauch machten. Die 20 mm weiten Rohre waren mit 0,5 mm dicken Nichromdrähten ausgerüstet, die bei einer Leistungsaufnahme von 3 kW etwa 1000 °C heiß wurden. Der Gastransport zwischen den Rohren erfolgte durch eine Gasschaukel⁵.

1. Schritt. Es wurde in größerem Maßstabe gearbeitet, weil noch andere Untersuchungen an den reinen Isotopen geplant sind, die erhebliche Materialmengen erfordern. Aus 350 Litern Rohneon gewannen wir zunächst 50 Liter verschiedener Konzentrate, in denen das Neonisotop ^{22}Ne auf 35 bis 80% angereichert war. Die Trennung wurde so geleitet, daß ein möglichst großer Anteil des seltenen ^{21}Ne in das Konzentrat gelangte. Rund 300 Liter Neon, die über 99% ^{20}Ne enthielten, traten auf der leichten Seite zusammen mit dem im Rohgas noch vorhandenen Helium aus. 15 Liter dieser leichten Fraktion wurden in einer kleinen, mit flüssigem Wasserstoff gekühlten Kolonne rektifiziert. Dabei konnte das Helium zusammen mit Spuren Wasserstoff in den Kopffraktionen quantitativ abgezogen werden. Der Blaseninhalt war dann völlig rein und wurde zur Messung benutzt. Seine Zusammensetzung war: 99,35% ^{20}Ne ; 0,65% ^{22}Ne .

2. Schritt. Die Konzentrate von ^{22}Ne waren stets vollkommen frei von He und H_2 . Sie wurden an passender Stelle in die Anlage nochmals eingeführt, während am leichten und schweren Ende Gas von hoher ^{20}Ne - bzw. ^{22}Ne -Konzentration austrat. Wir wählten dabei die Intensität der Teilstrome nach den schon früher angestellten Überlegungen⁶. Diese bewährten sich entgegen der negativen Kritik, die sie von anderer Seite erfahren haben, durchaus⁷. Es wurde nämlich übersehen, daß bei unserer Betrachtung stets an Trennrohre gedacht war, in denen sich ein stationärer Zustand bei den jeweiligen Durchsätzen eingestellt hat. Diese Betriebsbedingungen wurden im vorliegenden Fall für ein $\sim 50\% \text{ }^{20}\text{Ne}/50\% \text{ }^{22}\text{Ne}$ -Gemisch empirisch ermittelt, worauf sie auch für Gemische etwas anderer Zusammensetzung abgeschätzt werden konnten. Das ^{21}Ne kam teilweise nach beiden

Seiten hin zum Durchbruch, teilweise wurde es in der Anlage konzentriert. Als Hauptfraktionen wurden isoliert:

Leichte Seite:

18 Liter mit 98,6% ^{20}Ne ; 1,1% ^{21}Ne ; 0,3% ^{22}Ne
Schwere Seite:

29 Liter mit 0,3% ^{20}Ne ; 0,9% ^{21}Ne ; 98,8% ^{22}Ne

Durch dieses Vorgehen hatte man das ^{21}Ne an den Rand der Hauptfraktionen gedrängt, wodurch sich seine weitere Abspaltung außerordentlich vereinfachte.

Im 3. Schritt wurde zunächst schweres Produkt vom 2. Schritt verarbeitet. Das restliche ^{20}Ne und der größte Teil des ^{21}Ne traten dabei am leichten Ende aus. Bis jetzt erhielten wir 12 Liter schweres Neon mit einer Reinheit von 99,92% ^{22}Ne , in dem nur noch 0,08% ^{21}Ne vorhanden sind. Die Aufarbeitung weiteren schweren Neons und des leichten Produkts vom 2. Schritt steht noch aus. Das gewonnene ^{22}Ne wurde zweimal langsam durch eine mit flüssiger Luft gefüllte Kolonne mit Aktivkohle geschickt, um alle Spuren von Ar, N_2 u. dgl. zu adsorbieren, die sich beim Trennrohrverfahren auf der schweren Seite anreichern. Es war darauf von diesen im technischen Neon stets vorhandenen Begleitern vollständig befreit und zur Messung bereit.

Meßtechnische Bemerkungen

Das Kalorimeter, das schon zur Messung der Stickstoffisotope⁸ verwendet wurde, besteht aus einem dünnwandigen Kupferzylinder von 16 mm Durchmesser und 42 mm Länge, in den zur Verbesserung des Temperaturausgleichs 4 gelochte Querwände aus 0,3 mm dickem Kupferblech eingesetzt sind. Sein Gewicht beträgt nur 16 g, sein Volumen 7,0 cm³. Die elektrische Energiezufuhr erfolgt durch einen 0,05 mm starken Konstantdraht von 440 Ohm Widerstand, der in einer Spiralmutter auf dem Zylindermantel eingebettet ist. Zur Temperaturmessung dient ein Bleidrahtthermometer von 365 Ohm Widerstand bei 0 °C (273,16 °K). Es wurde laufend am Eispunkt kontrolliert und mit Sauerstoff- und Wasserstoff-Dampfdruckthermometern geeicht. Das Gas wird dem Kalorimeter durch eine 0,6 mm starke Kapillare aus Contracid⁹ von 0,3 mm Bohrung und 550 cm Länge zugeführt. Sie ist so fein, daß höchstens 0,01% des Kalorimeterinhalts in ihr kondensiert sein können, was eine vernachlässigbare Unsicherheit für die Molmenge bedeutet. Die Gase müssen natürlich extrem trocken und sauber sein, damit bei der Füllung keine Verstopfung eintritt. Am warmen Ende war die Kapillare durch ein Spezialventil verschlossen, das kein totes Volumen besaß.

Die Füllung erfolgte unter einem Druck von 1000 mm Hg, um genügend hoch über dem Tripelpunktsdruck zu bleiben und eine so große Strömungsgeschwindigkeit zu

⁵ K. CLUSIUS u. H. H. BÜHLER, Z. Naturforschg. **9 a**, 775 [1954].

⁶ K. CLUSIUS u. G. DICKE (B) **44**, 431 [1939].

⁷ R. C. JONES u. W. H. FURRY, Rev. Mod. Phys. **18**, 177 (Fußnote 7) [1946].

⁸ K. CLUSIUS, A. SPERANDIO u. U. PIESBERGEN, Z. Naturforschg. **14 a**, 793 [1959].

⁹ K. CLUSIUS, Z. phys. Chemie (B) **3**, 50 [1929].

haben, daß sich die zum Kalorimeter führende Kapillare noch etwas erwärmte und nicht mit Kondensat zusetzte. Die Beschickung dauerte wegen der größeren Zähigkeit des Neons länger als beim Stickstoff, etwa 180 Min. Die Menge wurde möglichst so abgeglichen, daß am Siedepunkt des Neons, $27,1^{\circ}\text{K}$, das Kalorimeter eben gefüllt war. Bei zwei Meßreihen mit ^{20}Ne stimmten die Molmengen praktisch überein, wie Tab. 1 ausweist. Die eingefüllte Molmenge von ^{22}Ne war nach Tab. 2 um 1,6% größer. Vielleicht unterscheidet sich das Molvolumen der beiden flüssigen Isotope annähernd um diesen Betrag, was nachgeprüft zu werden verdient.

Das Kalorimeter wurde erst mit festem Wasserstoff und anschließend durch expandierendes Helium unter den Sprungpunkt des Bleidrahthermometers gekühlt. Man gewann so noch einen Eichpunkt bei $7,22^{\circ}\text{K}$ ¹⁰. Das Helium befand sich in einer kupfernen Rohrschlange, die in den festen Wasserstoff eingebettet war. Dieser wurde fast vollständig abgepumpt, ehe die Expansion des Heliums einsetzte. Das Helium war auf 170 Atm. komprimiert und auf 11°K vorgekühlt. Die Wärmeübertragung auf das Kalorimeter geschah durch etwas Heliumgas, das weggepumpt wurde, sobald die tiefste Temperatur erreicht war.

Ergebnisse

1. Die Atomwärmen C_p . Die Ergebnisse für die Atomwärmen konstanten Drucks C_p sind in Tab. 1 für ^{20}Ne , in Tab. 2 für ^{22}Ne mitgeteilt. Eine graphische Darstellung zeigt Abb. 1. Die Messungen am leichten Isotop stimmen gut mit den früher erhaltenen Daten für gewöhnliches Neon überein, wenn

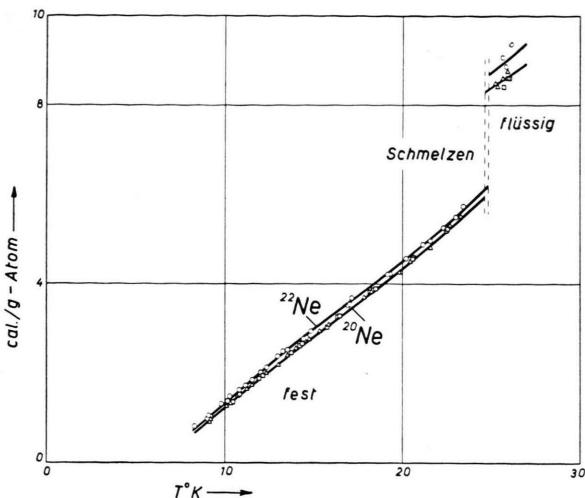


Abb. 1. Verlauf der Atomwärme der kondensierten Neonisotope ^{20}Ne (Quadrat und Dreiecke) und ^{22}Ne (Kreise). Die Differenz der Schmelztemperaturen beträgt $0,18^{\circ}\text{K}$.

man berücksichtigt, daß dieses zu $\sim 91\%$ aus ^{20}Ne besteht¹¹. Die Atomwärmen des schweren Isotops sind durchweg größer als die des leichten, wie man es qualitativ wegen des Zusammenhangs von Masse und charakteristischer Temperatur erwarten muß. Wir kommen darauf weiter unten noch zurück.

Neon schmilzt, bevor die Atomwärme den DULONG-PETITSchen Wert von $3 R$ erreicht hat. Diese Tatsache ist auf den Einfluß der Nullpunktsenergie zurückzuführen, die sich bei den kalorisch-thermi-

Meßreihe	$T^{\circ}\text{K}$	C_p cal/Mol	Meßreihe	$T^{\circ}\text{K}$	C_p cal/Mol	Meßreihe	$T^{\circ}\text{K}$	C_p cal/Mol
V/14	9,08	0,935	III/19	14,20	2,643	II/14	20,49	4,569
IV/2	9,19	0,992	II/11	14,34	2,690	V/23	21,56	4,806
V/15	10,09	1,265	V/19	14,70	2,769	IV/10	22,56	5,326
IV/3	10,25	1,343	IV/7	15,30	2,954	II/15	22,62	5,283
I/1	10,42	1,360	I/4	15,78	3,122	III/23	22,63	5,332
II/9	10,73	1,520	V/20	15,85	3,098	I/7	22,68	5,251
III/17	10,80	1,537	III/20	16,34	3,283	V/24	23,21	5,459
V/6	11,23	1,655	II/12	16,43	3,284	Schmelzpunkt bei $24,66^{\circ}\text{K}$		
IV/4	11,53	1,747	V/21	17,86	3,714	Schmelzpunkt bei $24,66^{\circ}\text{K}$		
I/2	11,94	1,932	I/5	18,12	3,851	IV/11	25,14	8,487
II/10	12,22	2,027	IV/8	18,22	3,820	V/25	25,20	8,408
III/18	12,29	1,966	II/13	18,38	3,876	IV/12	25,64	8,610
V/17	12,34	2,009	III/21	18,38 ⁵	3,904	I/8	25,68	8,415
IV/5	12,87	2,187	V/22	19,83	4,257	V/26	25,82	8,771
V/18	13,56	2,405	IV/9	20,39	4,498	II/16	25,93	8,624
I/3	13,74	2,466	I/6	20,48	4,539	III/24	25,97	8,570
IV/6	14,10	2,575	III/22	20,49	4,591			

Tab. 1. Atomwärme von kondensiertem ^{20}Ne (99,35% ^{20}Ne ; 0,65% ^{22}Ne). Gemessen wurden 0,41688 Mole am 16./17. März 1959; Meßreihe I, II, III. Gemessen wurden 0,41686 Mole am 2./3. April 1959; Meßreihe IV, V.

¹⁰ Die Brauchbarkeit dieses Eichpunktes ist dadurch beeinträchtigt, daß neuerdings W. B. PEARSON u. J. M. TEMPLETON (Phys. Rev. **109**, 1094 [1958]) eine tiefere Sprungtemperatur $-7,175^{\circ}\text{K}$ angeben.

¹¹ K. CLUISIUS, Z. phys. Chem. B. **4**, 1 [1929]; ebenda B **31**, 459 [1936].

¹² T. F. JOHNS, Phil. Mag. **3**, 229 [1958].

Meßreihe	T °K	C_p cal/Mol	Meßreihe	T °K	C_p cal/Mol	Meßreihe	T °K	C_p cal/Mol
I/1	8,31	0,854	I/5	12,32	2,155	I/9	19,23	4,158
III/23	9,04	0,989	II/17	12,96	2,403	II/20	20,21	4,583
II/14	9,09	1,071	III/27	13,25	2,497	III/31	21,11	4,912
I/2	9,14	1,047	I/6	13,51	2,519	I/10	21,56	4,923
III/24	9,81	1,333	II/18	14,41	2,768	II/21	22,31	5,251
I/3	10,15	1,371	III/28	14,55	2,780	III/32	23,01	5,513
II/15	10,27	1,488	I/7	14,79	2,966	I/11	23,41	5,752
III/25	10,85	1,642	III/29	16,90	3,513	Schmelzpunkt bei 24,84 °K		
I/4	11,20	1,732	II/19	16,97	3,563	I/12	25,66	9,008
II/16	11,55	1,859	I/8	17,00	3,748	II/22	25,79	8,836
III/26	12,01	2,026	III/30	19,13	4,227	III/33	26,15	9,219

Tab. 2. Atomwärme von kondensiertem $^{22}\text{Neon}$ (99,92% ^{22}Ne ; 0,08% ^{21}Ne). Gemessen wurden 0,42343 Mole am 14./15. April 1959.

schen Eigenschaften des Neons noch deutlich bemerkbar macht, wenn auch längst nicht in so auffälligem Maße wie bei den tiefer siedenden Gasen Wasserstoff und Helium.

Die Atomwärme des flüssigen Neons ist schwieriger zu bestimmen als die des festen Kondensats. Der gesamte Temperaturbereich zwischen Schmelz- und Siedepunkt beträgt knapp $2,5^\circ$. Über dem Siedepunkt gelegene Temperaturen durften dem dünnwandigen Kupferkalorimeter aus Festigkeitsgründen nicht zugemutet werden. Infolgedessen konnten nur

Umstand deutet darauf hin, daß die Differenz der Verdampfungswärmen der beiden Isotope mit steigender Temperatur abnimmt. Für den festen Zustand geht diese Temperaturabhängigkeit auf Grund des KIRCHHOFFSchen Satzes unmittelbar aus Abb. 1 hervor. In Tab. 3 sind noch ausgeglichene Werte der Atomwärmen C_p und C_v angegeben.

2. *Die Atomwärmen C_v .* Eine einwandfreie Reduktion der Atomwärmen konstanten Druckes C_p auf die konstanten Volumens C_v ist schwierig und auf Grund von Messungen nicht möglich. Denn es fehlen brauchbare empirische Unterlagen über den Ausdehnungskoeffizienten und die Kompressibilität des festen Neons.

Eine Auswertung läßt sich jedoch auf rechnerischer Grundlage durchführen. Der lineare Ausdehnungskoeffizient kann aus dem Gleichgewichtsabstand a_e der Neonatome abgeleitet werden, den JOHNS nach der HENKELSchen Methode ermittelt hat¹². Man findet aus seinen Angaben für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten α_k der beiden Isotope folgende Werte:

T	23°	21°	16°	6°
$^{22}\text{Ne} : \alpha_k \cdot 10^3$	2,95	2,79	1,94	0,22
$^{20}\text{Ne} : \alpha_k \cdot 10^3$	2,95	2,62	1,81	0,19

T °K	^{20}Ne		^{22}Ne	
	C_p	C_v	C_p	C_v
8	0,586	0,580	0,660	0,653
9	0,905	0,889	0,998	0,981
10	1,238	1,206	1,345	1,306
11	1,561	1,513	1,692	1,622
12	1,883	1,815	2,055	1,944
13	2,208	2,087	2,390	2,224
14	2,520	2,350	2,710	2,485
15	2,830	2,592	3,005	2,707
16	3,130	2,815	3,300	2,917
17	3,436	3,020	3,585	3,104
18	3,740	3,216	3,890	3,290
19	4,038	3,397	4,190	3,456
20	4,358	3,569	4,507	3,614
21	4,685	(3,724)	4,837	(3,760)
22	5,030	(3,898)	5,180	(3,849)
23	5,388	(3,999)	5,538	(3,987)
24	5,755	(4,103)	5,890	(4,058)
24,66	6,000/8,340	—	—	—
24,84	—	—	6,190/8,680	—
25	8,410	—	8,750	—
26	8,660	—	9,020	—
27	8,950	—	9,380	—

Tab. 3. Ausgeglichene C_p - und C_v -Werte von kondensiertem ^{20}Ne und ^{22}Ne .

kleine Temperaturdifferenzen verwendet werden, so daß die Messungen im Flüssigkeitsgebiet stärker als sonst streuen. Doch liegen die Atomwärmen auch des flüssigen ^{22}Ne sicherlich über denen des ^{20}Ne . Dieser

Eigenartigerweise ist hiernach die Ausdehnung des Festkörpers beim schweren Isotop größer als beim leichten. BARTHOLOMÉ beobachtete bei Wasserstoff und Deuterium gerade das umgekehrte Verhalten, wofür er plausible Gründe angibt¹³. Der Unterschied zwischen ^{22}Ne und ^{20}Ne ist indessen nicht sehr erheblich und kann in erster Näherung für die

¹³ E. BARTHOLOMÉ, Z. phys. Chem. (B) **33**, 387 [1936]; E. BARTHOLOMÉ u. A. EUCKEN, Z. Elektrochem. **42**, 547 [1936].

Zwecke von Korrektur-Rechnungen meistens vernachlässigt werden. Wir gehen daher seiner Ursache hier nicht nach; doch wurden deshalb die C_v -Werte oberhalb von 20°K in Tab. 3 eingeklammert.

Die weitere Rechnung wird zweckmäßig auf 16°K abgestellt. Bei dieser Temperatur treten die zu untersuchenden Effekte deutlich hervor, sie liegt also nicht zu tief. Andererseits ist sie nicht so hoch, daß die Einflüsse der Anharmonizität bereits stärker stören würden.

Das Molvolumen V_M des gewöhnlichen festen Neons am Schmelzpunkt ist recht genau bekannt¹⁴. Es beträgt $13,98 \text{ cm}^3$. Mit den eben mitgeteilten Ausdehnungskoeffizienten erhält man für 16°K $13,65 \text{ cm}^3$, wenn man von einem Unterschied von α_k zwischen ^{22}Ne und ^{20}Ne absieht.

Die Kompressibilität χ läßt sich aus EINSTEINS Formel¹⁵ abschätzen, indem man zunächst einen Näherungswert für die charakteristische Temperatur Θ einsetzt und die Rechnung durch Wiederholung verbessert:

$$\Theta = \frac{h K}{k} (\chi^{-1/2} M^{-1/3} \rho^{-1/4}) \quad (1)$$

mit

$$K = (1/\pi) (3/2)^{1/2} (\alpha N_L)^{1/3}. \quad (2)$$

Neon kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Gitter, für das α den Wert $1/\sqrt{2}$ annimmt. Damit wird $K = 2,97 \cdot 10^7$, während EINSTEIN ursprünglich den Wert $2,8 \cdot 10^7$ vorgeschlagen hatte.

Man findet auf diesem Wege aus unseren Messungen folgende Werte für die Korrektur-Rechnung:

	Dichte ρ bei 16°K	θ	Kompressibilität $\chi \text{ cm}^2/\text{Dyn}$	$C_p \text{ cal}/^{\circ}\text{K}$ bei 16°K	$(C_p - C_v) \text{ cal}/^{\circ}\text{K}$ bei 16°K	Faktor A von Gl. (6)
^{22}Ne	1,61	66°	$51 \cdot 10^{-12}$	3,308	0,385	$2,20 \cdot 10^{-3}$
^{20}Ne	1,47	66°	$51 \cdot 10^{-12}$	3,169	0,335	$2,08 \cdot 10^{-3}$

Dabei wurde für 16°K die Differenz

$$C_p - C_v = \frac{\alpha k^2 V_M T}{\chi} \quad (3)$$

berechnet und für die übrigen Temperaturen

$$C_p - C_v = A C_p^2 T \quad (4)$$

gesetzt. Dies läuft auf eine Anwendung der GRÜNEISENSchen Regel hinaus, nach der $\alpha \sim C_v$ bzw. C_p sein soll.

Aus den für die einzelnen Meßpunkte ermittelten C_v -Werten wurden die DEBYEschen Θ_D -Werte berechnet und in Abb. 2 eingetragen. Die so erhaltenen

Θ_D -Werte weisen eine ziemlich erhebliche Streuung auf, doch läßt sich der allgemeine Gang kurvenmäßig festhalten und nach tiefen Temperaturen hin extrapoliieren. Man findet für ^{22}Ne Θ_0 zu $65,2^{\circ}$ und für ^{20}Ne zu $66,7^{\circ}$. Das Verhältnis beider Zahlen ergibt $66,7/65,2 = 1,023$. Für rein harmonische Gitterschwingungen sollte dieser Quotient gleich der Wurzel aus dem reziproken Massenverhältnis sein: $\sqrt{22/20} = 1,049$. Ebenso wie bei den Wasserstoffisotopen¹³ werden also die Θ_D -Werte des Neons durch die Anharmonizität der Eigenfrequenzen einander angeglichen, so daß der Quotient kleiner ausfällt als im harmonischen Fall.

Gegen die vorstehende Berechnung der Korrektur $C_p - C_v$ lassen sich einige Einwände wegen des unbekümmerten Gebrauchs der GRÜNEISENSchen Regel machen. Sie sind für die Gegend von 20°K wohl in gewissem Umfang berechtigt, kaum aber bei Temperaturen unter 16°K . Ein etwas anderer Ansatz als Gl. (4) und etwas andere numerische Daten würden für die auf tiefste Temperaturen extrapolierten Θ_D -Werte kaum geänderte Beträge liefern. Folgender günstige Umstand mag hervorgehoben werden. Der überstrichene Meßbereich liefert zufällig Θ_D/T -

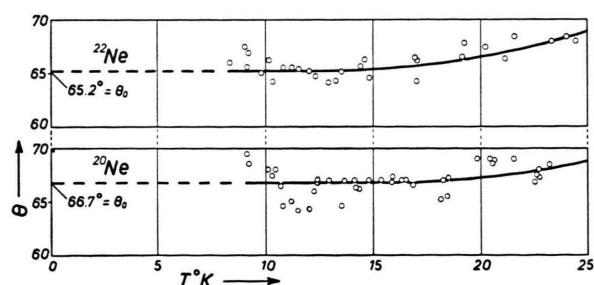


Abb. 2. Verlauf der DEBYEschen Θ -Werte, abgeleitet aus den auf C_v umgerechneten C_p -Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

¹⁴ K. CLUSIUS, Z. phys. Chem. (B) 31, 459 [1936].

¹⁵ A. EINSTEIN, Ann. Phys., Lpz. 34, 170 [1911]; 35, 679

[1911], s. a. E. A. MOELWYN-HUGHES, Physical Chemistry, Pergamon Press, London 1957, S. 100.

Werte in der Größe von 3 bis 7. Gerade in dieser Wertespanne durchläuft die Funktion $-\ln \Theta_D/dC_v$ ein Minimum¹⁶. Θ_D ist hier also besonders unempfindlich gegen eine Variation von C_v . Praktisch würde also eine verfeinerte Korrektur-Rechnung die Ergebnisse minimal beeinflussen.

3. Die Nullpunktsenergien U_0 der beiden Isotope betragen mit

$$U_0 = 9 R \Theta_D/8 \quad (5)$$

146 cal für ^{22}Ne und 149 cal für ^{20}Ne . JOHNS gibt nach Abb. 3 seiner Arbeit die Nullpunktsenergie zu $1,0 \cdot 10^{-14}$ erg an, was 144 cal bzw. einem Θ -Wert von 64.5° entspricht. Diese Übereinstimmung darf indessen nicht zu hoch bewertet werden. Sie ist mehr zufälliger Natur, weil die theoretische Rechnung von JOHNS sich eher auf einen Festkörper vom EINSTEIN- als vom DEBYE-Typ bezieht.

4. Zu einer interessanten Feststellung führt die Rechnung des GRÜNEISENSchen γ -Wertes. Nach GRÜNEISEN soll

$$\gamma = V_M \alpha_k / C_v \chi \quad (6)$$

von der Temperatur unabhängig sein und für alle einfachen Körper ohne innere Gruppenbildung in der Nähe von 2 liegen. Praktisch findet man Beträge von 1,3 bis 3,0 bei den Metallen. Für die Neonisotope ergibt sich mit den weiter oben tabellierten Daten

$$\gamma(^{22}\text{Ne}) = \frac{13,65 \cdot 1,94 \cdot 10^{-3}}{51 \cdot 10^{-12} \cdot 2,923 \cdot 4,186 \cdot 10^7} = 4,24 \quad (7)$$

und entsprechend $\gamma(^{20}\text{Ne}) = 4,09$.

Diese γ -Werte würden außerhalb aller Erfahrung zu groß sein und die für die Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilität des Neons abgeleiteten

Zahlen recht unsicher erscheinen lassen, wenn sie nicht von anderer Seite eine Stütze fänden. Für Argon wurde nämlich der noch höhere Wert 4,5 aus direkten Messungen des Spannungskoeffizienten, Molvolumens und der Atomwärme berechnet¹⁷. Er reduziert sich jedoch auf 4,2, fällt also praktisch mit dem γ -Wert für die Neonisotope zusammen, wenn man berücksichtigt, daß SIMON für festes Argon die zu kleine Dichte 1,505 eingesetzt hat. Der richtige Wert¹⁸ für die Argondichte am Schmelzpunkt beträgt nämlich 1,621. Man erhält daher den Eindruck, daß die GRÜNEISENSchen γ -Werte für die schwereren Edelgase bei 4,1 bis 4,2 liegen, also beträchtlich größer ausfallen als bei den Metallen. Andererseits muß bemerkt werden, daß nach unveröffentlichten Messungen an $\text{A}^{\text{III}}-\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen der γ -Wert dieser Halbleiter zwischen 0,55 und 0,75 liegt, also etwa 3-mal kleiner als bei den Metallen ist. Dadurch kommt man zu dem Schluß, daß der GRÜNEISENSche γ -Wert wohl innerhalb einer bestimmten Stoffklasse einigermaßen konstant ist, daß aber eine universelle Konstanz nicht existiert.

5. Schmelzwärmen. Tab. 4 enthält die Beobachtungen über die Schmelzwärmen. Früher wurde diese Größe für gewöhnliches Neon zu 80,1 cal/Mol gefunden¹¹, was 1% über dem aus den gegenwärtigen Messungen interpolierten Wert (79,3 cal/Mol) liegt. Der Unterschied von 0,51 cal/Mol, d. h. 0,65%, um den die Schmelzwärme des schweren Isotops größer ist, liegt außerhalb der Fehlergrenzen. KEESEM und HAANTJES erwarteten nach dem Knick der Dampfdruckkurven eine Differenz von 0,65 cal/g-Atom⁴. Wenn man die Schwierigkeiten derartiger Messungen bedenkt und berücksichtigt, daß die Auswertung bei beiden Methoden auf die Feststellung

Meßreihe	Temperaturintervall °K	Zugeführte Energie in cal	Korrektur Kalorimeter cal	Korrektur $\int C_{\text{kond}} dT$ cal	Schmelzwärme cal/Mol
^{20}Ne 16.3.1959	23,78–25,39	37,849	0,117	4,703	79,23
	23,71–25,58	38,689	0,136	5,471	79,16
	23,75–25,60	38,688	0,134	5,448	79,41
	23,83–24,74	35,327	0,067	2,320	79,01
	23,97–24,83	35,340	0,062	2,257	79,21
^{22}Ne 14.4.1959 0,42343 Mole	23,86–25,24	37,865	0,104	4,052	79,61
	23,74–25,34	38,713	0,123	4,687	80,01
	24,18–25,71	38,804	0,116	4,983	79,60

Tab. 4. Schmelzwärmen der Neonisotope ^{20}Ne und ^{22}Ne .

¹⁶ K. CLUSIUS u. H. H. BÜHLER, Z. Naturforschg. **10a**, 930 [1955], s. Abb. 4.

¹⁷ F. SIMON u. F. KIPPERT, Z. phys. Chem. **135**, 113 [1928].

¹⁸ K. CLUSIUS u. K. WEIGAND, Z. phys. Chem. B **46**, 1 [1940].

einer Differenz großer Zahlen hinausläuft, so ist die Übereinstimmung als befriedigend zu betrachten.

6. *Tripelpunktsdaten.* KEESEN und HAANTJES erwähnen "that the triple-point temperature of ^{22}Ne is $0,134^\circ$ higher than that of ^{20}Ne . . . , that the triple-point pressures are nearly the same"⁴. Diese Schlüsse wurden aus der Lage der Schnittpunkte in einem $\log p, T^{-1}$ -Diagramm für die festen und flüssigen Neonisotope gezogen. Unsere kalorimetrischen Messungen liefern nach Tab. 1 und 2 einen Temperaturunterschied für die Schmelzpunkte von $0,18^\circ$. Die Übereinstimmung mit den Leidener Ergebnissen ist auch hier ausreichend.

Die Tripelpunktsdrucke konnten wir direkt in einer früher schon beschriebenen Anordnung genauer bestimmen, als es den holländischen Autoren nach ihrer graphischen Methode möglich war¹⁹. Das Neon wird in ein kleines DEWAR-Gefäß kondensiert, das mit dem Manometer und der übrigen Glasapparatur verschmolzen ist. Bei rascher Expansion verdampft die Flüssigkeit teilweise und der Rest erstarrt zu einer voluminösen, lockeren Kristallmasse. Diese saugt sich beim langsamen Schmelzen mehr und mehr mit Flüssigkeit voll, so daß die drei Phasen in ausgezeichnetem Kontakt stehen. Die Substanz schmilzt nur sehr allmählich, wenn der zum Kondensieren des Neons benutzte flüssige Wasserstoff nach und nach wegsiedet und seine kalten Dämpfe das DEWAR-Gefäß mit Neon vor zu rascher Erwärmung schützen. Die Tripelpunktsdrucke sind trotz der Einfachheit der Vorrichtung schon mit $1 - 2 \text{ cm}^3$ Kondensat während $10 - 15$ Minuten völlig konstant zu erhalten. Wir beobachteten folgende Werte:

	Tripelpunktsdruck	Tripelpunktstemperatur
^{22}Ne	327,73 mm Hg	24,84 $^\circ\text{K}$
^{20}Ne	325,10 mm Hg	24,66 $^\circ\text{K}$
$\Delta p_e = 2,63 \text{ mm Hg}$		$\Delta T_e = 0,18 \text{ }^\circ\text{K}$

Das schwere Isotop besitzt also sowohl die höhere Schmelztemperatur wie den größeren Tripelpunktsdruck. Dieselbe Eigentümlichkeit tritt bei den Elementen nur noch bei den Wasserstoffisopen auf. Sie wird wahrscheinlich beobachtet, wenn noch ein erheblicher Einfluß der Nullpunktsenergie im Kondensat vorliegt und bleibt auf die tiefesiedenden Gase und einige stark assoziierte Verbindungen beschränkt. Beim Stickstoff hat $^{15}\text{N}_2$ zwar einen um $0,049^\circ$ höheren Schmelzpunkt als $^{14}\text{N}_2$, sein Tripelpunktsdruck liegt aber um 0,39 mm Hg niedriger²⁰. Wir beabsichtigen, diesen Zusammenhängen noch etwas nachzugehen, u. a. durch Vergleich der Schmelzpunktsdaten von ^{36}Ar und ^{40}Ar .

7. *Entropiedifferenz von ^{20}Ne und ^{22}Ne .* Eine wirklich befriedigende Berechnung der Absolutwerte der kalorischen Entropie der Neonisotope ist noch nicht möglich, weil direkte Bestimmungen der Verdampfungswärmen fehlen.

Indessen läßt sich die kalorische *Entropiedifferenz* der beiden Isotope für mehrere Temperaturen ganz gut aus den Messungen der Dampfdrucke von HAANTJES und den kalorischen Daten der vorliegenden Arbeit ermitteln (Tab. 5). HAANTJES selbst hat die Differenz der Verdampfungswärmen $L_{22} - L_{20}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{K}$ zu 5,49 cal/Mol, und bei $24,66 \text{ }^\circ\text{K}$, dem Tripelpunkt von ^{20}Ne , zu 4,22 cal/Mol unter Berücksichtigung der Abweichung vom Idealzustand berech-

T	$20 \text{ }^\circ\text{K}$	$24,66 \text{ }^\circ\text{K}$	$26 \text{ }^\circ\text{K}$
ΔS (fest)	0,160	0,191	0,191
ΔS (Schmelzen)	—	—	$\frac{0,51}{24,7} = 0,021$
ΔS (flüssig)	—	—	0,014
$\frac{\Delta L}{T}$ (Verdampfen)	$\frac{5,49}{20} = 0,274$	$\frac{4,22}{24,66} = 0,171$	$\frac{3,67}{26,00} = 0,141$
$R\ln(p_{22}/p_{20})$	— 0,155	— 0,111	— 0,081
Summe ΔS_{cal}	0,279	0,251	0,286
Im Mittel: $0,272 \pm 0,020 \text{ Clausius}$			
Theoretischer Wert im Gaszustand: $0,284 = \frac{3}{2} R\ln \frac{22}{20} \text{ Clausius}$			

Tab. 5. Entropieunterschiede von ^{22}Ne und ^{20}Ne .

¹⁹ K. CLUSIUS u. A. FRANK, Z. phys. Chem. B **34**, 422 [1936].

²⁰ K. CLUSIUS u. K. SCHLEICH, Helv. Chim. Acta **41**, 1342 [1958].

net²¹. Weiter gibt er p_{20}/p_{22} bei 25° zu 1,0446, bei 27° zu 1,0386 an. Für die Mitteltemperatur von 26°K folgt aus der für die Abweichung vom idealen Gas korrigierten CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung

$$\ln \frac{p_{20}}{p_{22}} = \frac{\Delta L}{R T^2} \left(1 - \frac{B p}{R T}\right) \left(1 - \frac{V_{\text{flüss}}}{V_{\text{gas}}}\right) \quad (8)$$

eine Differenz der Verdampfungswärmen von 3,67 cal/g-Atom. Der zweite Virialkoeffizient B wurde der Interpolationsformel

$$10^3 B = 0,596 - 47,11/T - 2895/T^2 - 5515/T^3 \quad (9)$$

von KEESEM und VAN LAMMEREN²² für gewöhnliches Neon entnommen und die geringfügige Korrektur für das Flüssigkeitsvolumen²³ ebenfalls angebracht. Dagegen ist in den Korrekturgliedern der Umstand $p_{20} \neq p_{22}$ vernachlässigt. Die Klammerausdrücke in Gl. (8) bedingen zusammen eine Korrektur von 5%.

Die Daten für ΔS_{cal} sind in Tab. 5 zusammengestellt. Korrekturen höherer Ordnung sind vernachlässigt, doch müssen die Werte natürlich durch das Glied $R \ln(p_{22}/p_{20})$ auf gleichen Dampfdruck normiert werden. Der Mittelwert von

$$\Delta S_{\text{cal}} = 0,272 \pm 0,020 \text{ CLAUSIUS}$$

stimmt gut mit dem theoretischen Wert für

$$\Delta S_{\text{stat}} = 0,284 \text{ CLAUSIUS}$$

überein, der sich aus der Entropiegleichung für das einatomige Gas ergibt:

$$\Delta S_{\text{stat}} = C_p \ln T - R \ln p + \frac{3}{2} R \ln M + R \ln g + \frac{5}{2} R + R \ln \{(2\pi)^{3/2} k^{5/2} / N_L^{3/2} h^3\}. \quad (10)$$

Zum theoretischen Verlauf von ΔC_v und ΔS bei festen Isotopen

Der Unterschied der Atomwärme zweier einatomiger Isotope lässt sich auf Grund der DEBYESchen Theorie angeben, wenn man den klassischen Ansatz benutzt, daß sich die charakteristischen Temperaturen umgekehrt wie die Wurzeln aus den Massen verhalten:

$$\Theta_1/\Theta_s = \sqrt{M_s/M_1}. \quad (11)$$

Da sich die Massen der meisten Isotope nur um

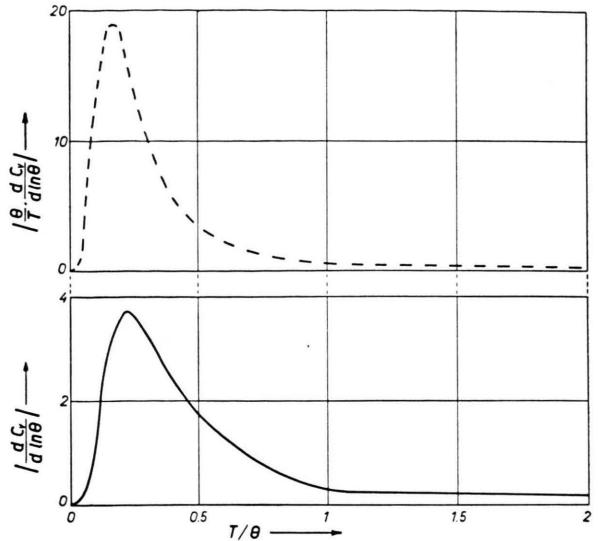


Abb. 3. Einfluß der Variation des DEBYESchen Θ -Wertes auf die Atomwärme (untere ausgezogene Kurve) und auf die Entropie (obere gestrichelte Kurve) fester Isotope. Vergleiche dazu Tab. 6 und Abb. 4.

wenige Prozente unterscheiden, ist der Unterschied der zugehörigen Θ -Werte $\Theta_1 - \Theta_s = \Delta\Theta$ ebenfalls klein gegen Θ . Die quantitativen Verhältnisse werden zweckmäßig als Einfluß des relativen Unterschieds der charakteristischen Temperaturen $\Delta\Theta/\Theta$ auf die Atomwärme C_v dargestellt. Einer Zunahme von Θ um $\Delta\Theta$ entspricht eine Änderung des C_v -Wertes um $-\Delta C_v$. Nimmt man den Grenzübergang vor, so ist daher bei festen Isotopen der Verlauf von $-dC_v/d\ln\Theta$ in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur T/Θ die kennzeichnende Funktion für den Einfluß der Isotopie auf die Atomwärme. Es ist dies gerade die inverse Funktion der in ganz anderem Zusammenhang, nämlich bei der Untersuchung des Einflusses der Metallelektronen auf die Θ -Werte früher betrachteten Funktion¹⁶. Lief jene durch ein Minimum, so geht die jetzt interessierende Funktion nach Abb. 3 durch ein Maximum. Bei hohen Temperaturen, falls $(\Theta/T) < 2$, wird C_v durch die Reihenentwicklung

$$C_v = 3 R \left(1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + \frac{1}{560} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4 - \frac{1}{18144} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^6 + \dots\right) \quad (12)$$

²¹ J. HAANTJES, Dissertation, Leiden 1935. S. 74 u. 76.

²² W. H. KEESEM u. J. A. VAN LAMMEREN, Physica 1, 1161 [1933/34]; Comm. Leid. 234 c.

²³ E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN u. H. KAMERLINGH ONNES, Ann. Phys., Paris 19, 231 [1923]; Comm. Leid. 162 b.

dargestellt. Daraus folgt

$$-\frac{dC_v}{d\ln \Theta} = 3R \left(\frac{1}{10} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 - \frac{1}{140} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^4 + \frac{1}{3024} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^6 + \dots \right). \quad (12 \text{ a})$$

Bei tiefen Temperaturen, $(\Theta/T) > 12$, gilt im T^3 -Gebiet

$$C_v = \frac{12 \pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3. \quad (13)$$

Hier wird

$$-\frac{dC_v}{d\ln \Theta} = \frac{36 \pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 = 705 R \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3. \quad (13 \text{ a})$$

In dem Zwischengebiet ermittelt man den Verlauf am besten an Hand der tabellierten DEBYE-Funktion. Das Maximum wird bei $(T/\Theta) = 0,236$ durchlaufen. Abb. 3 zeigt noch den Verlauf für die entsprechende Funktion der Entropiedifferenzen $-(\Theta/T) (dC_v/d\ln \Theta)$ als gestrichelte Kurve. Das Maximum liegt hier tiefer, etwa bei $(T/\Theta) = 0,167$. Ferner sind die berechneten Werte in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6.
Einfluß
der Variation
des DEBYESCHEN
 θ -Wertes bei
Isotopen auf
die Atomwärme
und Entropie.

$\frac{T}{\theta}$	$\left \frac{dC_v}{d\ln \theta} \right $	$\left \frac{\theta}{T} \cdot \frac{dC_v}{d\ln \theta} \right $
0,055	0,237	4,27
0,062	0,338	5,40
0,071	0,506	7,09
0,083	0,799	9,59
0,100	1,280	12,78
0,111	1,634	14,71
0,125	2,080	16,61
0,143	2,680	18,35
0,167	3,170	19,00
0,200	3,562	17,81
0,227	3,691	16,21
0,250	3,562	14,25
0,333	2,930	8,79
0,500	1,716	3,42
0,666	1,122	1,69
1,000	0,552	0,55
2,000	0,146	0,07

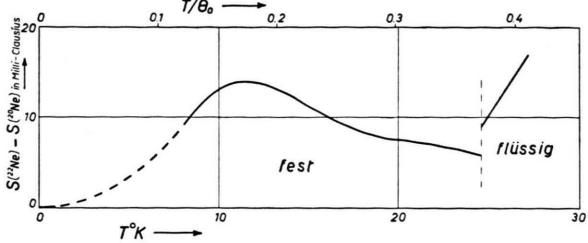


Abb. 4. Verlauf des Unterschieds der Entropien von ^{20}Ne und ^{22}Ne im kondensierten Zustand. Vergleiche auch Abb. 3.

In der Arbeit über die Stickstoffisotope⁸ gibt die dortige Abb. 2 den Kurvenverlauf für die Entropiedifferenz von $^{14}\text{N}_2$ und $^{15}\text{N}_2$ wieder. Er entspricht qualitativ dem erwarteten Verhalten, obwohl es sich nicht um einen 1-atomigen Festkörper handelt. Eine quantitative Darstellung ist schon deshalb nicht zu erwarten, weil sich die in Abb. 3 gezeigten Kurven auf C_v und nicht auf C_p beziehen. Außerdem wird einer etwaigen Temperaturabhängigkeit der θ -Werte nicht Rechnung getragen. Deshalb muß man sich auch beim 1-atomigen Neon mit einer qualitativen Bestätigung des allgemeinen Charakters der theoretisch erwarteten Entropiefunktion begnügen. Der experimentell gefundene Verlauf wird durch Abb. 4 veranschaulicht.

In jedem Fall verdient festgestellt zu werden, daß der Isotopieeinfluß auf die Atomwärme ein typischer Tieftemperatureffekt ist.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die vorliegende Untersuchung durch die Überlassung von Meßbrücken und der Schweizerische Nationalfonds durch namhafte finanzielle Mittel. Wir danken dafür ebenso wie der Philips AG, in Eindhoven, welche uns 300 Liter Neon leihweise überließ, damit wir diesem Gas die schweren Isotope entziehen konnten. Herr H. MEISTER entwickelte die Isotopen trennanlage und die Herren H. SCHUMACHER und E. MORF halfen in dankenswerter Weise durch die Ausführung zahlreicher massenspektroskopischer Kontrollanalysen.