

# Dampfdruck-Isotopieeffekte

Von A. Höpfner<sup>[\*]</sup>

*Der Dampfdruck-Isotopieeffekt ist ein Abbild der thermodynamischen Verhältnisse in der kondensierten Phase. Es ist möglich, die beobachteten Effekte aus zwischenmolekularen Schwingungen, z.B. Wasserstoffbrückenschwingungen, und den Frequenzverschiebungen der Eigenschwingungen bei der Kondensation zu erklären, wenn auch andere Effekte diskutiert werden müssen. Man kann aus dem Dampfdruck-Isotopieeffekt Aussagen über die Thermodynamik von Flüssigkeiten machen, z.B. über das Ausmaß einer Assoziation oder über die zu erwartende Lage der Gitterfrequenzen.*

## 1. Einleitung

Die Thermodynamik der Gase geht aus von der Translations- und Rotationsenergie der Moleküle und den Energieniveaus der inneren Freiheitsgrade (Schwingungen und innere Rotationen). Die zwischenmolekularen Wechselwirkungen treten dabei nur als kleine Korrekturglieder (Virialkoeffizienten) auf, die prinzipiell vollständig verstanden werden. Die Thermodynamik der kristallisierten Festkörper vermag aus der Kenntnis der Gitterkräfte die makroskopischen thermodynamischen Funktionen der Kristalle befriedigend wiederzugeben, wobei der Translationsbewegung der Gasmoleküle im Kristall harmonische oder anharmonische Schwingungen um die Gitterplätze entsprechen. Da ein Molekül sehr lange auf einem Gitterplatz bleibt, folgt aus der Heisenbergschen Unschärfe-Relation eine große Energieschärfe.

Demgegenüber hat die Deutung der Flüssigkeitseigenschaften noch nicht zu gleichermaßen befriedigenden Ergebnissen geführt. Die „physikalischen“ Theorien, die vom Konzept der Zelltheorie abgeleitet werden, versuchen, aus vorgegebenen zwischenmolekularen Potentialen die thermodynamischen Funktionen der Flüssigkeiten zu berechnen. Der begrifflichen Klarheit dieser Theorien steht als Nachteil gegenüber, daß zwischenmolekulare Potentiale nur bei einfachen Molekülen (z.B. den Edelgasen) hinreichend genau bekannt sind. Die phänomenologischen Theorien wie die von Eyring<sup>[1]</sup> konzipierte Theorie der signifikanten Strukturen vermeiden dagegen den Rückgriff auf die zwischenmolekularen Potentiale und beschreiben die Flüssigkeit als gestörten Festkörper, dessen Thermodynamik als bekannt vorausgesetzt wird. Die Störung selbst wird in gasähnlichen Termen beschrieben. Es soll hier gezeigt werden, wie aus Vorzeichen und Betrag sowie Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Dampfdruck-Isotopieeffektes auf die thermodynamisch relevanten Freiheitsgrade in Flüssigkeiten geschlossen werden kann.

[\*] Doz. Dr. A. Höpfner  
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] H. Eyring u. R. P. Marchi, J. chem. Educat. 40, 562 (1963);  
T. S. Ree, T. Ree u. H. Eyring, Angew. Chem. 77, 993 (1965);  
Angew. Chem. internat. Edit. 4, 923 (1965).

## 2. Meßmethoden

Wegen des logarithmischen Zusammenhangs zwischen freier Verdampfungsenthalpie und Dampfdruck (genauer Fugazität)

$$\Delta_v G^\circ = -RT \ln p \quad (1)$$

ist es üblich, den Quotienten  $p_1/p_2$  der Dampfdrucke zweier isotoper Substanzen bei einer vorgegebenen Temperatur (oder dessen Logarithmus) zur Kennzeichnung des Dampfdruck-Isotopieeffektes (VPIE = vapor pressure isotope effect) zu verwenden. Besteht ein Massenunterschied (z.B. bei  $C_2D_6/C_2H_6$ ), so wird der Dampfdruck der schweren Substanz als Zähler, der der leichten Substanz als Nenner verwendet. Bei Massengleichheit (z.B.  $CH_3CD_3/CH_2DCHD_2$ ) kann die weniger symmetrische Substanz dem Zähler, die mehr symmetrische dem Nenner zugeordnet werden. Wegen der früheren Vorstellung, es handele sich um einen reinen Masseneffekt, spricht man bei  $p_1/p_2 < 1$  von einem normalen, bei  $p_1/p_2 > 1$  von einem inversen Dampfdruck-Isotopieeffekt. Wechselt  $\ln(p_1/p_2)$  sein Vorzeichen in Abhängigkeit von der Temperatur – d.h.  $p_1/p_2$  durchläuft den Wert 1 –, so spricht man vom „cross-over“-Phänomen.

In einigen Fällen wurden die Dampfdruckkurven  $p_1(T)$  und  $p_2(T)$  direkt manometrisch bestimmt und aus ihnen der Quotient  $p_1/p_2$  gebildet. Dieses Verfahren ist aber nur dann ausreichend genau, wenn der Dampfdruck-Isotopieeffekt groß ist, also der Quotient  $p_1/p_2$  stark von 1 abweicht. Ist der Effekt klein, so kann er von der ungenauen Temperaturinstellung überdeckt werden; die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes ist so groß, daß ein Fehler von 0.01 Grad bei der Temperaturmessung einen Fehler von etwa 0.1% beim Dampfdruckwert zur Folge haben kann.

Deshalb hat sich ein Verfahren durchgesetzt, bei dem die Differenz

$$\Delta p = p_1(T) - p_2(T)$$

direkt gemessen wird. Die Gefäße mit den Substanzen 1 und 2 befinden sich im gleichen Temperaturbad und sind mit den beiden Schenkeln z.B. eines einfachen Quecksilber-Manometers (Abbildung 1) verbunden,

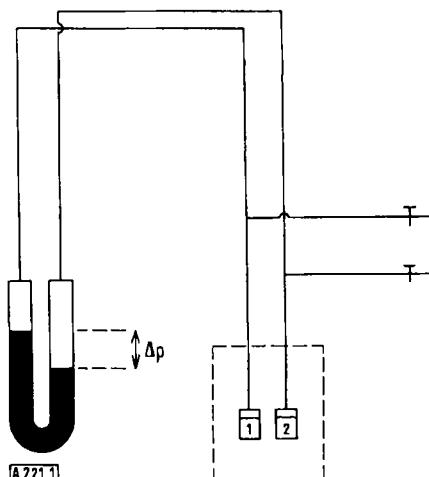


Abb. 1. Schema einer Dampfdruck-Differenzen-Apparatur mit gemeinsamem Temperaturbad und Flüssigkeitsmanometer.

an dem  $\Delta p$  direkt abgelesen werden kann. Mit dieser Anordnung erhält man  $\Delta p$  eine Größenordnung genauer, zumal erfahrungsgemäß  $\Delta p$  nicht so stark von der Temperatur abhängt wie die Dampfdrücke  $p_1$  und  $p_2$  selbst. Den Dampfdruck-Isotopieeffekt berechnet man nach

$$\frac{p_1}{p_2} = 1 + \frac{\Delta p}{p_2} \quad (2)$$

Es ist also noch eine Bestimmung des Absolutdruckes einer Komponente nötig, an deren Genauigkeit aber keine hohen Ansprüche zu stellen sind.

Die meisten publizierten Daten über Dampfdruck-Isotopieeffekte wurden nach diesem Prinzip ermittelt; wenn der Betrag von  $\ln(p_1/p_2)$  zwischen 0.001 und 0.1 und der von  $p_1$  zwischen 0.01 und 10 Atmosphären liegt, ist es die bequemste Methode, sofern die Substanzen mit der für Dampfdruckmessungen erforderlichen Reinheit gewonnen werden können.

Ein drittes Verfahren beruht auf der Messung des Verteilungsfaktors

$$\alpha = \frac{(N_1/N_2)_A}{(N_1/N_2)_B} \quad (3)$$

für die Verteilung zweier isotoper Formen zwischen den beiden Phasen A und B. Bis auf extreme Fälle (s. Abschnitt 6) sind isotope Mischungen ideal. Dann gilt, wenn auch die Realitätskorrekturen der Gasphase vernachlässigt werden,

$$\alpha = p_1/p_2 \quad (4)$$

und, wenn der Effekt klein ist,

$$\alpha - 1 = \ln(p_1/p_2) \quad (5)$$

Wenn die vorliegende isotope Mischung langsam destilliert wird, erhält man durch Isotopenanalyse von Vorlage und Destillat  $\alpha$  gemäß Gl. (3). Sehr kleine Effekte ( $\alpha - 1$  bei  $10^{-4}$ ) können noch erfaßt werden, wenn statt einer einstufigen Destillation eine Kolonnen-Destillation durchgeführt wird. Die Reinheitsanforderungen sind bei diesem Verfahren wesentlich geringer als bei der Dampfdruckmessung.

Typische Kurven für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruck-Isotopieeffektes zeigt Abbildung 2. Bei genügend tiefer Temperatur wird stets ein normaler Effekt gefunden. Der Betrag dieses Effektes nimmt mit

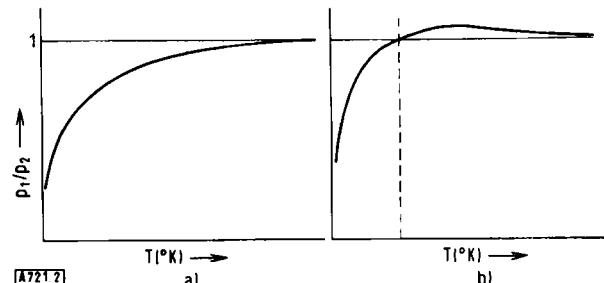


Abb. 2. Typischer Verlauf der Dampfdruckquotienten  $p_1/p_2$ , a) ohne inversen Effekt, b) mit inversem Effekt bei höheren Temperaturen.

abnehmender Temperatur zu; bei tieferen Temperaturen werden allgemein stärkere Dampfdruck-Isotopieeffekte gefunden, so bei Wasserstoff 0.34 und bei Helium 0.31 (vgl. Tabelle 1) bei den Siedetemperaturen der leichteren Komponente. Die Effekte sind sonst viel kleiner und betragen – wie Tabelle 1 zeigt – nur wenige Prozent. Nur die Dampfdruck-Isotopieeffekte von Wasser und von Ammoniak fallen durch ihre Größe auf. Bei Ihnen wurde unterhalb der Tripelpunkte ein Dampfdruckquotient von 0.79 bzw. 0.75 gemessen.

Ein inverser Effekt ( $\alpha > 1$ ) wurde bei sehr tiefer Temperatur nicht gefunden. Erst bei etwa 75 °K tritt das „cross-over“ beim Methan ein; alle bekannten Substanzen mit inversem Effekt sieden höher.

In allen Fällen, bei denen ein „cross-over“ beobachtet wird, ist  $d\alpha/dT$  positiv, d.h. unterhalb der „cross-over“-Temperatur ist der Dampfdruck-Isotopieeffekt normal, darüber invers. Ob bei allen Substanzen ein „cross-over“, eventuell bei sehr hoher Temperatur, eintritt, kann aus den experimentellen Befunden nicht hergeleitet werden. Beim Paar  $D_2O/H_2O$  tritt dieser Effekt bei 220.7 °C auf, bei Alkoholen, Aminen und Ammoniak läßt die Extrapolation der  $\alpha(T)$ -Kurven ihn vermuten. Zum mindesten bei Helium und Wasserstoff liegt  $\alpha$  in der Nähe der kritischen Punkte noch weit unter 1.

Normaler und inverser Effekt unterscheiden sich deutlich in der Abhängigkeit von der Temperatur. In Abbildung 3 sind die Werte von  $p_1/p_2$  für zwei Paare verschieden deuterierter Methylamine angeführt, wobei dem stark temperaturabhängigen normalen Effekt bei Substitution der Aminogruppe der nur schwach temperaturabhängige inverse Effekt bei der Substitution der Methylgruppe<sup>[18]</sup> gegenübersteht. Während beim normalen Dampfdruck-Isotopieeffekt stets ein positives  $d\alpha/dT$  auftritt, werden bei Substanzen mit inversem Effekt positive und negative Werte beobachtet. Am Beispiel der Äthane in Abbildung 4 sind die beiden Fälle mit dem dazwischenliegenden Maximum trotz

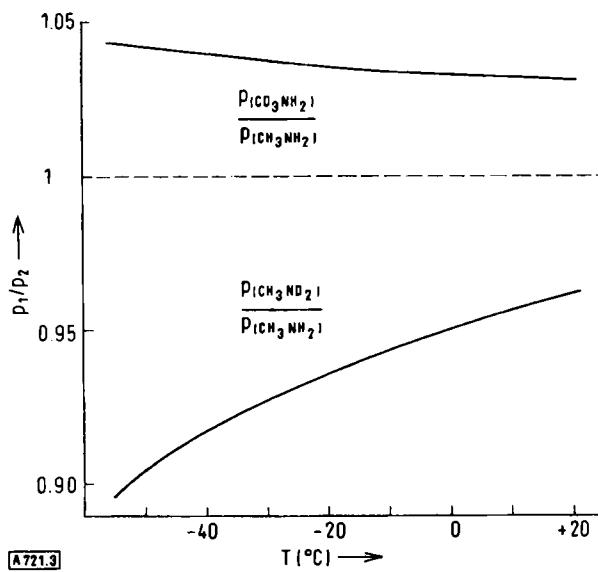


Abb. 3. Verschieden starke Temperaturabhängigkeit von normalem und inversem Effekt.

der bei kleineren Drucken höheren Fehlerbreite deutlich erkennbar<sup>[7]</sup>.

Wenn wir die in Abbildung 2 angegebene Kurve als typisch für den Dampfdruck-Isotopieeffekt ansehen, so werden sowohl die starke Temperaturabhängigkeit des normalen Effektes als auch die schwache Temperaturabhängigkeit des inversen Effektes verständlich. Welche Werte für  $\alpha$  und  $d\alpha/dT$  gefunden werden, hängt nur vom Temperaturbereich ab, in dem die Messungen ausgeführt werden.

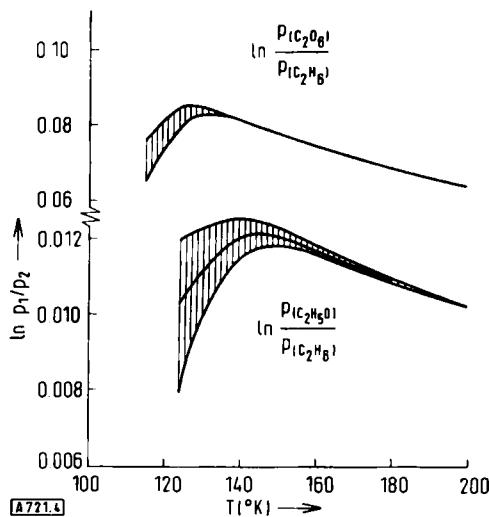


Abb. 4. Maxima bei inversem Dampfdruck-Isotopieeffekt des Äthans.

Wenig unterhalb der „cross-over“-Temperatur zeigen die Dampfdruckdifferenzen isotoper Substanzen ein Extremum. Der Betrag von  $\Delta p$  durchläuft dabei ein Maximum, während  $\Delta p$  selbst negativ ist, so daß es sich eigentlich um ein Minimum handelt. Es tritt auf, sobald die relative Abnahme von  $\alpha$  in der Nähe der „cross-over“-Temperatur nicht mehr von der exponentiellen Zunahme des Dampfdruckes kompensiert wird. Dieses Extremum, das beim Wasser ( $D_2O/H_2O$ ) bei  $171^{\circ}C$  und beim Methylamin ( $CD_3ND_2/CH_3NH_2$ )

bei  $12^{\circ}C$  beobachtet wurde, darf nicht mit dem Maximum von  $\alpha$  verwechselt werden, das im Bereich des inversen Effektes, also bei wesentlich höheren Temperaturen, gefunden wird.

#### 4. Deutung der experimentellen Befunde

Die bei sehr tiefer Temperatur untersuchten Substanzen (He,  $H_2$ , Ne,  $N_2$  usw.), bei denen ein normaler Effekt gefunden wird, ordnen sich zwangsläufig in den gegebenen Rahmen der Theorie ein. Zunächst sollen die Dampfdruck-Isotopieeffekte beim Ersatz von Wasserstoff durch Deuterium in einfachen Verbindungen, deren Dampfdrücke genau gemessen werden können, diskutiert werden.

Ein Vergleich der Literaturdaten (vgl. Tabelle 1) zeigt, daß bei Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen der inverse Effekt überwiegt, außer bei Methanderivaten, deren Effekte unter  $98^{\circ}K$  normal sind.

Bei den Substanzen mit normalem Dampfdruck-Isotopieeffekt fallen vor allem Wasser und Ammoniak auf, von denen bekannt ist, daß ihre Moleküle im kondensierten Zustand weitgehend assoziiert sind.

Aus historischen Gründen muß hier der normale Effekt des NO<sup>[20]</sup> erwähnt werden, auch wenn es sich nicht um eine Wasserstoffverbindung handelt. Beim NO wurde zum ersten Mal ein experimentell beobachteter Dampfdruck-Isotopieeffekt quantitativ auf die Assoziation im kondensierten Zustand zurückgeführt<sup>[44]</sup>.

Das Bild runden sich ab, wenn auch die Daten über Alkohole und Amine herangezogen werden. Danach tritt ein normaler Dampfdruck-Isotopieeffekt auf, wenn die untersuchte Substanz im kondensierten Zustand assoziiert ist und wenn die Substitution von H gegen D an der für die Assoziation verantwortlichen Gruppe des Moleküls (Hydroxy- oder Aminogruppe) stattgefunden hat. Bei nicht-assoziierenden Substanzen oder bei isotoper Substitution an einer inertnen Stelle des Moleküls (wie im Falle  $CH_3NH_2/CD_3NH_2$ ) beobachtet man dagegen einen inversen Dampfdruck-Isotopieeffekt.

Für einen Zusammenhang zwischen normalem Dampfdruck-Isotopieeffekt und der Assoziation spricht auch die starke Temperaturabhängigkeit des normalen Effektes, die dem Temperaturverlauf der Assoziation entspricht. Der Dampfdruck-Isotopieeffekt des Wassers ( $D_2O/H_2O$ ) wird bei  $220.7^{\circ}C$  invers; eine Erklärung dafür bietet die Abnahme der Wasserstoffbrücken-Assoziation, so daß oberhalb dieser Temperatur andere Effekte überwiegen.

Mit dieser Vorstellung steht auch im Einklang, daß der normale Dampfdruck-Isotopieeffekt des Methylamins beim Verdünnen mit einem inertnen Lösungsmittel (z.B. n-Hexan) etwa beim Molenbruch  $x_1 = 0.15$  in einen inversen Effekt (hier genauer Partialdruck-Isotopieeffekt) übergeht<sup>[18]</sup> (vgl. Abbildung 5). Bei diesem Molenbruch sind die Assoziate weitgehend verschwunden. Der entsprechende inverse Effekt (z.B. des Paars  $CD_3ND_2/CH_3ND_2$ ) zeigt dagegen keine

Tabelle 1. Dampfdruck-Isotopieeffekte.

leichte Komponente	Kp (°K)	schwere Komponente	p <sub>1</sub> /p <sub>2</sub> am Kp der leichten Komponente	Lit.
<sup>3</sup> He	3.19	<sup>4</sup> He	0.3146	[2]
H <sub>2</sub>	20.39	D <sub>2</sub>	0.337	[3]
<sup>20</sup> Ne	27.07	<sup>22</sup> Ne	0.984	[3]
<sup>14</sup> N <sub>2</sub>	77.35	<sup>15</sup> N <sub>2</sub>	0.992	[4]
<sup>16</sup> O <sub>2</sub>	90.15	<sup>18</sup> O <sub>2</sub>	0.988	[5]
CH <sub>4</sub>	111.7	CD <sub>4</sub>	1.029	[6]
CH <sub>4</sub>	111.7	CHD <sub>3</sub>	1.018	[6]
CH <sub>4</sub>	111.7	CH <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	1.010	[6]
CH <sub>4</sub>	111.7	CH <sub>3</sub> D	1.003	[6]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	184.52	C <sub>2</sub> D <sub>6</sub>	1.069	[7]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	184.52	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> D	1.011	[7]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	167.80	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> D	1.007	[8]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	167.80	trans-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	1.016	[8]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> C	282.7	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> D	1.007	[9]
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	353.89	C <sub>6</sub> D <sub>12</sub>	1.072	[10]
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	353.25	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	1.024	[10]
CH <sub>3</sub> CCH	249.8	CH <sub>3</sub> CCD	1.002	[11]
			(cross-over bei 226 °C)	
CH <sub>3</sub> CCH	249.8	CD <sub>3</sub> CCH	1.037	[11]
CH <sub>3</sub> CCH	249.8	CD <sub>3</sub> CCD	1.039	[11]
CH <sub>3</sub> Cl	249.3	CD <sub>3</sub> Cl	1.034	[12]
CH <sub>3</sub> Br	276.75	CD <sub>3</sub> Br	1.032	[12]
CH <sub>3</sub> J	315.95	CD <sub>3</sub> J	1.049	[12]
HCl	188.1	DCl	0.993	[13]
HBr	206.30	DBr	0.9994	[14]
HCN	298.6	DCN	0.981	[15]
CH <sub>3</sub> OH	337.95	CD <sub>3</sub> OH	1.007	[16]
CH <sub>3</sub> OH	337.95	CH <sub>3</sub> OD	0.973	[16]
CH <sub>3</sub> OH	337.95	CD <sub>3</sub> OD	0.976	[16]
H <sub>2</sub> O	373.15	D <sub>2</sub> O	0.951	[3]
			(cross-over bei 221 °C)	
CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	355.7	CH <sub>3</sub> CHODCH <sub>3</sub>	0.983	[17]
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	266.89	CH <sub>3</sub> ND <sub>2</sub>	0.947	[18]
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	266.89	CD <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	1.034	[18]
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	266.89	CD <sub>3</sub> ND <sub>2</sub>	0.977	[18]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	287.98	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ND <sub>2</sub>	0.968	[18]
NH <sub>3</sub>	239.95	ND <sub>3</sub>	0.883	[19]
<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O	121.49	<sup>15</sup> N <sup>16</sup> O	0.968	[20]
<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O	121.49	<sup>14</sup> N <sup>18</sup> O	0.956	[20]
<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O	121.49	<sup>15</sup> N <sup>18</sup> O	0.923	[20]

- [2] R. H. Sherman, S. G. Sydoniak u. T. R. Roberts, J. Res. nat. Bur. Standards, Sect. A 68, 579 (1964); H. van Dijk, M. Durieux, J. R. Clement u. J. K. Logan, ibid. 64, 1 (1960).
- [3] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. Springer-Verlag, Berlin 1960, Bd. 2a.
- [4] K. Clusius u. K. Schleich, Helv. chim. Acta 41, 1342 (1958).
- [5] W. Groth, H. Ihle u. A. Murrenhoff, Angew. Chem. 68, 644 (1956).
- [6] G. T. Armstrong, F. G. Brickwedde u. R. B. Scott, J. Res. nat. Bur. Standards 55, 39 (1955).
- [7] W. A. van Hook, J. chem. Physics 44, 234 (1966).
- [8] J. Bigeleisen, S. V. Ribnikar u. W. A. van Hook, J. chem. Physics 38, 489 (1963).
- [9] F. C. Whitmore, C. H. Fleming, D. H. Rank, E. R. Bordner u. K. D. Larsen, J. Amer. chem. Soc. 56, 749 (1934).
- [10] R. T. Davis jr. u. R. W. Schiessler, J. physic. Chem. 57, 966 (1953).
- [11] W. A. van Hook, J. chem. Physics 46, 1907 (1967).
- [12] J. Beersman u. J. C. Jungers, Bull. Soc. chim. Belgique 56, 238 (1947).
- [13] G. N. Lewis, R. T. MacDonald u. P. W. Schutz, J. Amer. chem. Soc. 56, 494 (1934).
- [14] J. R. Bates, J. O. Halford u. L. C. Anderson, J. chem. Physics 3, 531 (1935).
- [15] G. N. Lewis u. P. W. Schutz, J. Amer. chem. Soc. 56, 1002 (1934).
- [16] J. Beersman u. J. C. Jungers, Bull. Soc. chim. Belgique 56, 72 (1947).
- [17] A. A. Jefremov u. Ja. D. Selvenski, Nauč. issl. Raboti oses. chim. Obšč. im. D.I. Mendeleva 1961, 359.
- [18] H. Wolff u. A. Höpfner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 710 (1965); 71, 461 (1967).

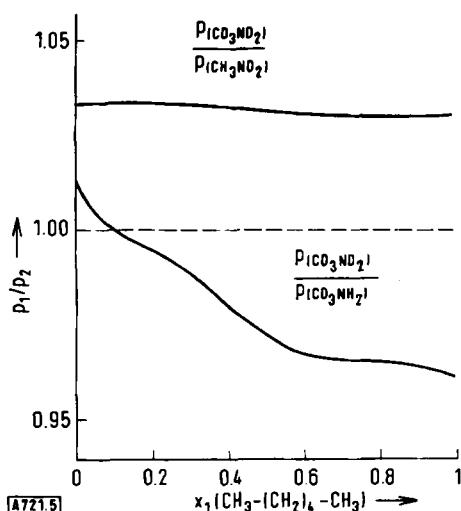


Abb. 5. Konzentrationsabhängigkeit des Partialdruck-Isotopieeffektes von Wasserstoffbrückenbildnern.

Konzentrationsabhängigkeit. Analoge Beobachtungen wurden auch an Ammoniak [19] und Methanol [21] gemacht.

## 5. Theorien des Dampfdruck-Isotopieeffektes

Daß es sich beim Dampfdruck-Isotopieeffekt um einen typischen Quanteneffekt handelt, kann schon aus der Temperaturabhängigkeit (große Effekte bei tiefen Temperaturen, verschwindende Effekte für  $T \rightarrow \infty$ ) geschlossen werden. Während Fajans [22] 1914 annahm, daß die thermodynamischen Eigenschaften der Isotope völlig gleich seien, sagte Lindemann [23] 1919 für einen einatomigen Festkörper einen Dampfdruck-Isotopieeffekt voraus. Nach Lindemann sollten die Untersuchungen des Dampfdruck-Isotopieeffektes (und des damit verbundenen Isotopieeffektes der Massenwirkungskonstanten) Rückschlüsse erlauben, die die Richtigkeit der Voraussagen der Quantentheorie, vor allem bezüglich der Nullpunktsenergie, bestätigen könnten. Nach Stern, dessen unpublizierte Formel von Keesom und van Dijk [24] zitiert wird, sollte für den Dampfdruck-Isotopieeffekt eines einatomigen Debyeschen Festkörpers gelten

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{9}{8} \frac{\Theta}{T} \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) + \frac{3}{40} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) + \dots \quad (6)$$

wobei das erste Glied (mit dem Faktor 9/8) beim Vorhandensein der Nullpunktsenergie wegzulassen ist. Daraus folgt ein normaler Dampfdruck-Isotopieeffekt beim Auftreten der Nullpunktsenergie, andernfalls ein inverser Effekt. Da Keesom und van Dijk 1931 einen normalen Effekt bei dem Paar <sup>20</sup>Ne/<sup>22</sup>Ne nachweisen

- [19] H. Wolff u. A. Höpfner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 480 (1969).
- [20] K. Clusius u. K. Schleich, Helv. chim. Acta 41, 1342 (1958).
- [21] H. Wolff u. H.-E. Höppel, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72, 710 (1968); 72, 722 (1968).
- [22] K. Fajans, Physikal. Z. 15, 935 (1914).
- [23] F. A. Lindemann, Philos. Mag. 38, 173 (1919).
- [24] W. H. Keesom u. H. van Dijk, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 34, 42 (1931).

konnten, sahen sie darin einen experimentellen Beweis für die Nullpunktsenergie.

Die erste Quantenkorrektur für die Zustandssumme des harmonischen Oszillators

$$Z = Z_{kl} \left[ 1 - \frac{1}{24} \left( \frac{\hbar v}{kT} \right)^2 \right] \quad (7)$$

führt, wie *Herzfeld* und *Teller*<sup>[25]</sup> 1937 bemerkten, zu einem normalen Dampfdruck-Isotopieeffekt. Für den inversen Effekt, den z.B. *Bailey* und *Topley*<sup>[26]</sup> 1936 beim Benzol beobachtet hatten, gaben *Herzfeld* und *Teller* nur qualitative Deutungsversuche an.

Die Regel vom geometrischen Mittel spielte in der früheren Diskussion des Dampfdruck-Isotopieeffektes eine Rolle. Bilden die Molmassen  $M_1, M_2, M_3$  dreier isotoper Substanzen eine arithmetische Reihe, so bilden die entsprechenden Dampfdrücke  $p_1, p_2, p_3$  eine geometrische Reihe. Entwickelt man den Dampfdruckquotienten in Abhängigkeit vom relativen Massenverhältnis, das als klein angenommen wird, so erhält man

$$\frac{p_2}{p_1} = 1 + a \frac{\Delta m}{m} + b \left( \frac{\Delta m}{m} \right)^2 + \dots \quad (8)$$

und

$$\frac{p_3}{p_1} = 1 + a \frac{\Delta m'}{m} + b \left( \frac{\Delta m'}{m} \right)^2 + \dots \quad (9)$$

mit  $m = M$ ,  $\Delta m = M_2 - M_1$  und  $\Delta m' = M_3 - M_1$ . Man erhält

$$p_2^2 = p_1^2 \left( 1 + 2a \frac{\Delta m}{m} + \dots \right) \quad (10)$$

und

$$p_1 p_3 = p_1^2 \left( 1 + a \frac{\Delta m'}{m} + \dots \right) \quad (11)$$

also für den Fall

$$\left( \frac{\Delta m'}{m} \right) = 2 \left( \frac{\Delta m}{m} \right) \quad (12)$$

in erster Näherung den gleichen Wert.

In der Terminologie der Quantenstatistik folgt das gleiche Resultat, wenn Gl. (25) nur für Translationsfreiheitsgrade betrachtet wird und wenn die charakteristische Schwingungstemperatur gemäß

$$\Theta_1^2/\Theta_2^2 = M_2/M_1 \quad (13)$$

durch die Massen ersetzt und der Sinus in einer Reihe entwickelt wird. Diese Regel wird beim Wasserstoff ( $H_2/HD/D_2$ ) überraschend gut eingehalten, weil dort die Rotationsfreiheitsgrade bei der Kondensation unverändert bleiben. Allgemein ist aber der Einfluß der Molekülgestalt größer als der Einfluß der Masse.

[25] K. F. Herzfeld u. E. Teller, Physic. Rev. 54, 912 (1938).  
[26] C. R. Bailey u. B. Topley, J. chem. Soc. (London) 1936, 921.

### 5.1. Zwischenmolekulare Schwingungen

Eine umfassende Theorie des Dampfdruck-Isotopieeffektes wurde 1961 von *Bigeleisen*<sup>[27]</sup> angegeben. Aus methodischen Gründen soll hier von dem von *Wolff* und *Höpfner*<sup>[28]</sup> mitgeteilten Verfahren ausgegangen werden, das ursprünglich nur zur Darstellung des Dampfdruck-Isotopieeffektes von Wasserstoffbrückenbildnern entwickelt wurde. Werden mit  $p_D$  und  $p_H$  die Dampfdrücke einer deuterierten (also schwereren) und einer nicht-deuterierten Substanz und wird der Isotopieeffekt bei einer thermodynamischen Funktion mit  $\Delta_i$  bezeichnet, so folgt aus Gl. (1)

$$\Delta_i \Delta_v G^\circ = - RT \ln \frac{p_D}{p_H} \quad (14)$$

$G_{\text{gas}}^\circ$  und  $G_{\text{kond}}^\circ$  in  $\Delta_v G^\circ = G_{\text{gas}}^\circ - G_{\text{kond}}^\circ$  sind für jede isotope Form nach den Regeln der statistischen Thermodynamik zu berechnen.

Zuerst sollen die äußeren Freiheitsgrade behandelt werden. Für den Gaszustand (Abweichungen vom idealen Gasgesetz sollen nicht betrachtet werden) gilt nach *Schäfer*<sup>[29]</sup> für die drei Translationsfreiheitsgrade bei  $p = 1 \text{ atm}$

$$G_{\text{trans}}^\circ = - RT \ln \left[ \left( \frac{2\pi k}{N_L h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{N_L} \right] - RT \ln g - \frac{3}{2} RT \ln M - \frac{5}{2} RT \ln T - RT \ln R \quad (15)$$

Im Rahmen der Untersuchung des Dampfdruck-Isotopieeffektes interessiert nur das bei isotoper Substitution veränderliche Glied

$$\Delta_i G_{\text{trans}}^\circ = - \frac{3}{2} RT \ln \frac{M_D}{M_H} \quad (16)$$

oder, wenn nur auf einen Freiheitsgrad der Translation bezogen wird

$$\Delta_i G_{\text{trans}}^\circ = - \frac{1}{2} RT \ln \frac{M_D}{M_H} \quad (17)$$

Wenn drei Rotationsfreiheitsgrade vorhanden sind, gilt bei nicht zu tiefer Temperatur analog

$$G_{\text{rot}}^\circ = - RT \ln \left[ \frac{16\pi^3 \sqrt{2\pi k} \frac{8}{h^3}}{} \right] + RT \ln s - \frac{3}{2} RT \ln \bar{I} - \frac{3}{2} RT \ln T \quad (18)$$

das zu

$$\Delta_i G_{\text{rot}}^\circ = - \frac{3}{2} RT \ln \frac{\bar{I}_D}{\bar{I}_H} + RT \ln \frac{s_D}{s_H} \quad (19)$$

führt. Wichtig sind also die Massen  $M$ , die Trägheitsmomente  $I$  und eine eventuelle Änderung der Symmetriezahl  $s$  (z.B. beim Übergang von  $CH_4$  zu  $CH_3D$ ). Das Glied  $RT \ln (s_D/s_H)$  spielt bei der Diskussion des Dampfdruck-Isotopieeffektes keine Rolle, weil es im kondensierten Zustand in allen bekannten Fällen

[27] J. Bigeleisen, J. chem. Physics 34, 1485 (1961).

[28] H. Wolff u. A. Höpfner, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 730 (1967).

[29] Kl. Schäfer: Statistische Theorie der Gase. Göttingen 1960.

durch ein genau gleichgroßes Glied kompensiert wird, das von der unregelmäßigen Lage der willkürlich orientierten Moleküle herrührt.

Die Eigenschwingungen der Moleküle sollen getrennt behandelt werden (s. Abschnitt 5.3), weil sie in erster Näherung beim Übergang vom Dampf zum Kondensat konstant bleiben; ihre Änderungen müssen aber dennoch zur Interpretation vor allem des inversen Dampfdruck-Isotopieeffektes herangezogen werden.

Für die Berechnung von  $G_{\text{kond}}$  ist es erforderlich, ein Flüssigkeitsmodell zu benutzen, dessen Parameter in der Thermodynamik gebräuchlich sind, damit die Resultate auch thermodynamisch interpretiert werden können. Da nur vereinzelte experimentelle Arbeiten mit festem Kondensat vorliegen, müssen sich alle Diskussionen des Dampfdruck-Isotopieeffektes mit dem flüssigen Zustand befassen. Die Theorie der signifikanten Strukturen von Eyring<sup>[1]</sup> ist für die Diskussion des Dampfdruck-Isotopieeffektes geeignet, weil sie den flüssigen Zustand als Mischung der (prinzipiell als bekannt vorausgesetzten) anderen Aggregatzustände (fest und gasförmig) auffaßt und das Mischungsverhältnis angeben kann.

Wir nehmen daher an, daß den äußeren Freiheitsgraden der Gasmoleküle im Kondensat entweder wieder gasähnliche Freiheitsgrade entsprechen (dieser Fall ist nicht interessant, denn er führt zu  $\Delta_i \Delta_v G^\circ = 0$ ) oder daß wir es mit den Gitterschwingungen zu tun haben. Man unterscheidet zwischen Vibratoren oder Translationsschwingungen, die der Translationsbewegung im Gas entsprechen, und den Librationen, die als gehinderte Rotationen bezeichnet werden können. Diese Unterscheidung kann getroffen werden, weil die Librationen meist eine höhere Wellenzahl haben und bei der isotopen Substitution (hier Ersatz von H durch D) stärker als die Vibratoren verändert werden. Im Wasser werden z.B. für die Vibratoren Wellenzahlen von  $180 \text{ cm}^{-1}$  und für die Librationen von  $710 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[30, 31]</sup> angegeben. Hier sind die Wellenzahlen der Gitterschwingungen wegen der starken Wasserstoffbrücken des Wassers so hoch. Beim Methyljodid, dessen Kristalle nur von Dispersions- und Dipolkräften zusammengehalten werden, liegen die entsprechenden Wellenzahlen bei 60 und  $100 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[47]</sup>.

In der Thermodynamik verwendet man meist statt der Wellenzahl  $v$  die charakteristische Schwingungstemperatur  $\Theta$ , die sich aus  $v$  nach

$$\Theta = hc/v \text{ mit } hc/k = 1.4384 \text{ grad} \cdot \text{cm} \quad (20)$$

berechnen läßt.

Für jeden Freiheitsgrad des kondensierten Zustandes, der als Schwingung auftritt, kann man setzen

$$G_{\text{osz}} = \frac{1}{2} R \Theta + RT \ln(1 - e^{-\Theta/T}) = RT \ln 2 \sin \left( \frac{\Theta}{2T} \right) \quad (21)$$

[30] P. A. Giguère u. K. B. Harvey, Canad. J. Chem. 34, 798 (1956).

[31] D. F. Hornig, H. F. White u. F. P. Reding, Spectrochim. Acta 12, 338 (1958).

Im Falle der Vibratoren mit der Kraftkonstanten f und der Molekulmasse M folgt aus dem Frequenzgesetz

$$v = (1/2\pi) \sqrt{f/M} \quad (22)$$

für zwei isotope Oszillatoren

$$\Theta_D/\Theta_H = \sqrt{M_H/M_D} \quad (23)$$

bei Librationen steht statt der Masse das Trägheitsmoment

$$\Theta_D/\Theta_H = \sqrt{I_H/I_D} \quad (24)$$

Wir erhalten jetzt, wenn wir  $\Delta_i \Delta_v G^\circ$  in Gl. (14) aus Gl. (16) mit Gl. (23) oder aus Gl. (19) mit Gl. (24) einsetzen, für den Beitrag eines Freiheitsgrades zum Dampfdruck-Isotopieeffekt den Faktor

$$\frac{p_D}{p_H} = \frac{\Theta_H}{\Theta_D} \cdot \frac{\sin \Theta_D/2T}{\sin \Theta_H/2T} \quad (25)$$

Der erste Faktor ( $\Theta_H/\Theta_D$ ) kommt aus der Thermodynamik des Gases, der zweite von den Gitterschwingungen der kondensierten Phase. Bei anderen Voraussetzungen über eine Phase würde deshalb nur ein Faktor betroffen.

Gleichung (25) beschreibt das Verhalten des normalen Dampfdruck-Isotopieeffektes; sie führt auch zu der beobachteten Temperaturabhängigkeit mit großem Effekt bei niedriger und verschwindendem Effekt bei hoher Temperatur, denn wegen

$$\sin x = x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots \quad (26)$$

geht  $(\sin \Theta_D/2T)/(\sin \Theta_H/2T)$  für großes T (und damit kleines x) in  $\Theta_D/\Theta_H$  über und ergibt somit  $p_D/p_H = 1$ .

Es muß betont werden, daß bei hohen Temperaturen zwar  $\Delta_i \Delta_v G^\circ$  verschwindet, aber nicht  $\Delta_i G_{\text{trans}}^\circ$ ,  $\Delta_i G_{\text{rot}}$  und  $\Delta_i G_{\text{osz}}$  selbst.

In Abbildung 6 sind nach Gl. (25) berechnete Zahlenwerte für  $\Theta_H/\Theta_D = 1.01, 1.1$  und  $\sqrt{2}$  durch ausgezogene Kurven wiedergegeben.

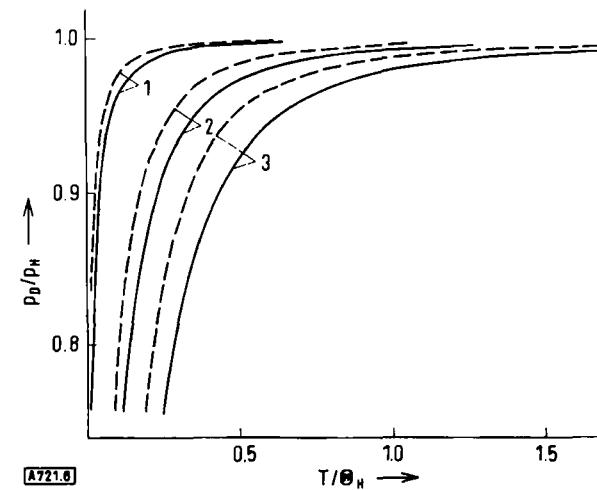


Abb. 6. Theoretische Dampfdruckquotienten, berechnet nach Gl. (25) und (30) ----; 1:  $\Theta_H/\Theta_D = 1.01$ ; 2:  $\Theta_H/\Theta_D = 1.1$ ; 3:  $\Theta_H/\Theta_D = \sqrt{2}$ .

Tabelle 2. Relative Massen und Trägheitsmomente der Methylamine.

	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{ND}_2$	$\text{CD}_3\text{NH}_2$	$\text{CD}_3\text{ND}_2$	Absolut-werte von $\text{CH}_3\text{NH}_2$
M	1	1.0645	1.0986	1.1613	31.056
$I_a$	1	1.3195	1.6539	1.9702	8.1363
$I_b$	1	1.1204	1.2260	1.3664	37.1207
$I_c$	1	1.1619	1.2161	1.3985	38.6802

Tabelle 2, deren Angaben nach spektroskopischen Daten von *Gray* und *Lord*<sup>[32]</sup> berechnet wurden, kann entnommen werden, welche Werte für die Isotopieeffekte der Massen und Trägheitsmomente und damit für  $(\Theta_H/\Theta_D)^2$  bei organischen Molekülen üblich sind.

Die Substitution von H durch D verändert bei organischen Verbindungen am stärksten die Trägheitsmomente; die relativen Massenänderungen sind dagegen gering. Daher werden erhebliche Isotopiever-schiebungen der Gitterschwingungen nur bei den Librationen gefunden (in Wasser von *Giguère* und *Harvey*<sup>[30]</sup>, in Eis von *Hornig*, *White* und *Reding*<sup>[31]</sup>), während die Translationsschwingungen nur einen sehr kleinen Isotopieeffekt zeigen.

## 5.2. Berücksichtigung der Frequenzverteilung der Gitterschwingungen

Gl. (25) setzt voraus, daß jedem Freiheitsgrad im Gitter nur eine Frequenz zuzuordnen ist. Das ist allgemein nicht der Fall. Im Idealfall führt die Kopplung der Gitterschwingungen zu einer Frequenzverteilung nach *Debye*, wobei die der charakteristischen Temperatur  $\Theta$  entsprechende Frequenz nur noch die Rolle der höchsten (Grenz-)Frequenz hat, neben der ein kontinuierliches Spektrum niederer Frequenzen auftritt. Daraus folgt schon qualitativ eine Verringerung des nach Gl. (25) berechneten Quanteneffektes.

Unter der Voraussetzung einer einfachen Debye-Verteilung wird

$$G_{\text{osz}} = \frac{3}{8} R\Theta + RT \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - \frac{1}{3} RT D_3\left(\frac{\Theta}{T}\right) \\ = -\frac{1}{8} R\Theta + RT \ln\left[2 \sin\left(\frac{\Theta}{2T}\right)\right] - \frac{1}{3} RT D_3\left(\frac{\Theta}{T}\right) \quad (27)$$

mit der Debye-Funktion

$$D_3(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3}{e^\xi - 1} d\xi \quad (28)$$

Zur numerischen Auswertung von  $D_3(x)$  gibt es zwei Entwicklungen

$$D_3(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{3B_n}{(n+3)n!} x^n = \frac{\pi^4}{5x^3} - \sum_{n=1}^{\infty} \left[ 3 + \frac{9}{nx} + \frac{18}{(nx)^2} + \frac{18}{(nx)^3} \right] \frac{e^{-nx}}{n} \quad (29)$$

[32] A. P. Gray u. R. C. Lord, J. chem. Physics 26, 690 (1957); H. Wolff u. E. Wolff, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 467 (1965).

mit den Bernoulli'schen Zahlen

$$B_n = 1, -\frac{1}{2}, \frac{1}{6}, 0, -\frac{1}{30}, 0, \frac{1}{42}, 0, -\frac{1}{30}, 0, \frac{5}{66}, 0, -\frac{691}{2730}, 0, \frac{7}{6}, 0 \dots$$

Die erste Reihe eignet sich für hohe Temperaturen ( $x < 2$ ), die zweite Entwicklung wird für tiefe Temperaturen verwendet, bei denen sie bald zum T<sup>3</sup>-Gesetz führt.

Berechnen wir  $\Delta_i \Delta_v G^\circ$  wie oben, aber unter Verwendung von Gl. (27) statt (21), so erhalten wir für den Dampfdruck-Isotopieeffekt

$$\frac{p_D}{p_H} = \frac{\Theta_H}{\Theta_D} \frac{\sin \Theta_D/2T}{\sin \Theta_H/2T} \\ \exp\left[-\frac{1}{8}\left(\frac{\Theta_D}{T} - \frac{\Theta_H}{T}\right) - \frac{1}{3}\left(D_3\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) - D_3\left(\frac{\Theta_H}{T}\right)\right)\right] \quad (30)$$

Die aus dieser Formel berechneten Werte sind in Abbildung 6 gestrichelt eingezzeichnet. Gegenüber Gl. (25) ist der Effekt um etwa ein Drittel verringert.

## 5.3. Der Einfluß der innermolekularen Schwingungen

Bisher war angenommen worden, daß die Frequenzen der innermolekularen Schwingungen bei der Kondensation der Gase unverändert bleiben. Das trifft nicht genau zu, vielmehr werden meistens kleine Verschiebungen zu längeren Wellen beobachtet, die ebenfalls den Dampfdruck-Isotopieeffekt beeinflussen.

Wenn die charakteristischen Schwingungstemperaturen eines bestimmten Freiheitsgrades im Gas  $\Theta_H$  und  $\Theta_D$  und im kondensierten Zustand  $\Theta'_H$  bzw.  $\Theta'_D$  sind, so folgt aus Gl. (21) direkt

$$\Delta_i \Delta_v G_{\text{osz}} = RT \ln \frac{\sin \Theta_D/2T \sin \Theta'_H/2T}{\sin \Theta_H/2T \sin \Theta'_D/2T} \quad (31)$$

Die Eigenschwingungen der meisten Moleküle haben  $\Theta$ -Werte von mehr als 2000 Grad, so daß man, weil  $\sin x = \frac{1}{2}(e^x - e^{-x})$  für großes  $x$  in  $\frac{1}{2}e^x$  übergeht, in diesen Fällen statt Gl. (31) auch

$$\Delta_i \Delta_v G_{\text{osz}} = \frac{R}{2} (\Theta_D - \Theta'_D) - (\Theta_H - \Theta'_H) \quad (32)$$

und damit

$$\frac{p_D}{p_H} = \exp \frac{(\Theta_H - \Theta'_H) - (\Theta_D - \Theta'_D)}{2T} \quad (33)$$

schreiben kann.

Nach *Buckingham*<sup>[33]</sup> ist (streng zumindest bei zweiatomigen Molekülen) der Quotient  $(\Theta - \Theta')/\Theta$  auf 1% von den Kernmassen unabhängig. Mit dieser Regel kommt man in Gl. (33) zu einem positiven Exponenten und zu einem inversen Dampfdruck-Isotopieeffekt, wenn  $\Theta_H > \Theta_D$  vorausgesetzt wird.

An dieser Stelle sollte der Infrarot-Effekt von *Baertschi* und *Kuhn*<sup>[34]</sup> erwähnt werden, bei dem der Dampfdruck-Isotopieeffekt von  $\text{CCl}_4$  ( $^{12}\text{CCl}_4$ / $^{13}\text{CCl}_4$  und  $\text{C}^{35}\text{Cl}_4$ / $\text{C}^{37}\text{Cl}_4$ ) auf die

[33] A. D. Buckingham, Trans. Faraday Soc. 56, 753 (1960).  
 [34] P. Baertschi u. W. Kuhn, Helv. chim. Acta 40, 1084 (1957).

Tabelle 3. Berechnete und gemessene Dampfdruck-Isotopieeffekte [28, 36].

Substanzpaar	t (°C)	Translations-freiheitsgr.	Rotations-freiheitsgr.	Innere Freiheitsgr.	PD/P <sub>H</sub> ber.	PD/P <sub>H</sub> exp.
$\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$	100	0.99	0.68	1.39	0.94	0.95
	0	0.99	0.53	1.57	0.82	0.80
$\text{CH}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{OH}$	-15	0.99	0.46	1.73	0.79	0.79
	80	1.00	0.68	1.37	0.93	0.98
	50	1.00	0.64	1.41	0.90	0.97
$\text{D}_2\text{S}/\text{H}_2\text{S}$	20	1.00	0.58	1.46	0.85	0.95
	-120	1.00	0.797	1.190	0.948	0.935
$\text{DCl}/\text{HCl}$	-90	1.00	0.857	1.157	0.992	0.982
	-120.5	1.00	0.81	1.23	1.00	0.98
	-115.55	1.00	0.82	1.22	1.01	0.95
$\text{DBr}/\text{HBr}$	-123	1.00	0.837	1.200	1.005	0.993
	-88	1.00	0.887	1.159	1.028	0.993

zwischen den Molekülen bestehenden Dispersionskräfte zurückgeführt wird. — Die Frage der Frequenzverschiebung bei der Kondensation behandelte, wenn auch ohne Beziehung zum Dampfdruck-Isotopieeffekt, Ulbrich [35].

Neben der Schwierigkeit, bei Flüssigkeitsbanden genaue Frequenzen anzugeben, muß beachtet werden, daß die spektroskopisch beobachteten Banden bei stärker anharmonischen Potentialen nicht den thermodynamisch relevanten Frequenzen entsprechen, sondern den Differenzen der Grundterme und der Oberschwingungen, die gegenüber der idealen harmonischen Lage weit verschoben sein können.

Für die praktische Auswertung von Messungen des Dampfdruck-Isotopieeffektes werden die Meßwerte oft mit der Beziehung

$$\ln p_D/p_H = - A/T^2 + B/T \quad (34)$$

dargestellt. Das Glied mit  $T^{-2}$  läßt sich mit dem Effekt der Gitterschwingungen nach Gl. (25) oder (30) identifizieren, das Glied mit  $T^{-1}$  dagegen mit dem Effekt, der von den Verschiebungen der Eigenschwingungen der Moleküle herröhrt [Gl. (33)]. Ein schönes Beispiel für diese Methode ist die Arbeit von van Hook [7] über die Äthane und die Arbeit von Bigeleisen [8] über die  $\text{D}_2$ -Äthylene.

#### 5.4. Numerische Beispiele

Von Wolff [28, 36] wurden Beispiele angegeben, bei denen mit Gl. (25) und (33) aus spektroskopischen Daten Dampfdruck-Isotopieeffekte berechnet und mit den Meßwerten verglichen wurden.

Für Wasser ergab sich bei 0 °C für drei Translationsfreiheitsgrade ein Effekt von 0.99, für drei Rotationsfreiheitsgrade 0.53 und für die innermolekularen Schwingungen nach Gl. (33) 1.57, also insgesamt 0.82, was mit dem experimentellen Wert von 0.80 gut übereinstimmt.

Die Translationsfreiheitsgrade liefern hier und in anderen Fällen praktisch keinen Beitrag, einerseits weil  $M_D/M_H$  viel kleiner ist als  $I_D/I_H$ , andererseits weil die Θ-Werte der Translationsschwingungen so klein sind, daß die zugrundegelegten Freiheitsgrade bei der entsprechenden Temperatur schon voll angeregt sind und keinen Beitrag mehr liefern.

Auch bei Methanol, HCl, HBr und  $\text{H}_2\text{S}$  ist es gelungen, aus spektroskopischen Daten die Dampfdruck-Isotopieeffekte zu berechnen [36] (vgl. Tabelle 3). Diese Rechnungen bereiten

Schwierigkeiten, da nur in wenigen Fällen die Spektren des festen oder sogar des flüssigen Zustandes mit genügender Genauigkeit bekannt sind. Vor allem Flüssigkeiten liefern im IR- und Raman-Spektrum breite Banden, deren Maxima seiten scharf sind.

#### 5.5. Die Anharmonizität der Gitterschwingungen

Die bisher behandelten Effekte liefern quantitative Voraussagen über den Dampfdruck-Isotopieeffekt. Sie setzen die Kenntnis der Lage der Gitterschwingungen und der Frequenzverschiebung bei der Kondensation voraus. Diese Daten kann man beim heutigen Stand der spektroskopischen Technik prinzipiell – wenn auch oft nur schwierig – erhalten.

Eine Voraussetzung, die im starken Gegensatz zur Wirklichkeit steht, war bisher die Annahme, daß es sich stets um harmonische Schwingungen handelt. Wenn ein kondensierter Körper einen meßbaren Dampfdruck hat, so bedeutet das, daß eine erhebliche Wahrscheinlichkeit besteht, daß ein Molekül das Kraftfeld seiner Nachbarn verläßt, um in die Gasphase überzutreten. Dabei muß es aus dem Bereich harmonischer Gitterkräfte heraustreten, bei denen definitionsgemäß die rücktreibende Kraft der Auslenkung aus der Gleichgewichtslage proportional ist. In Abbildung 7a ist schematisch ein harmonisches Potential wiedergegeben, das zu einer Reihe äquidistanter Energiestufen führt. Die zugehörige Zustandssumme sei  $Z_{\text{harm}}^*$ .

Bei größeren Auslenkungen einer Translationsschwingung muß damit gerechnet werden, daß sich die Abstoßungskräfte der Nachbarmoleküle wegen der hohen Abstoßungsexponenten stärker bemerkbar machen, so daß das Potential steiler als das harmonische Potential ausfallen wird. Damit fallen nach der Quantentheorie des anharmonischen Oszillators (s. z.B. Pöschel und Teller [37]) die Energieniveaus weiter auseinander, und es resultiert eine gegenüber dem harmonischen Fall kleinere Zustandssumme  $Z_{\text{trans}}$  (Abbildung 7b).

Die Librationen dagegen werden bei großen Auslenkungen stets in mehr oder weniger freie Rotationen übergehen, so daß man ein periodisches Potential annehmen muß, dessen Täler durch Potentialschwellen voneinander getrennt werden. Dann erhält man den in

[35] R. Ulbrich, Z. Naturforsch. 23a, 1323 (1968).

[36] H. Wolff, E. Wolff u. H.-E. Höppel, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72, 644 (1968).

[37] G. Pöschel u. E. Teller, Z. Physik 83, 143 (1933).

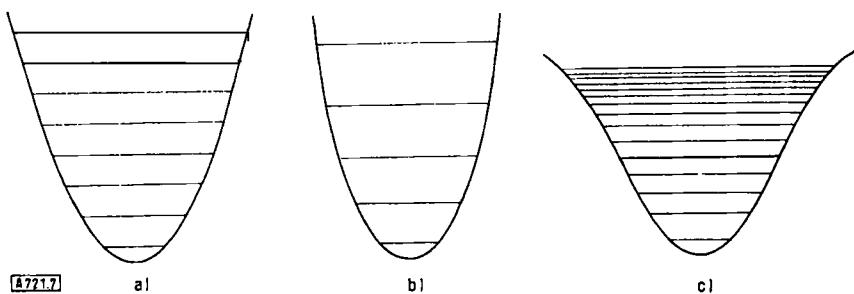


Abb. 7. Einfluß der Anharmonizitäten auf die Zustandssumme der Oszillatoren; a)  $Z_{\text{kl}}^*$ , b)  $Z_{\text{anh}}^* < Z_{\text{kl}}^*$ , c)  $Z_{\text{anh}}^* > Z_{\text{kl}}^*$ .

Abbildung 7c angedeuteten Fall, bei dem die Potentialkurve flacher als im harmonischen Fall verläuft; die Zustände liegen dichter und ergeben eine größere Zustandssumme. Bei leichteren Molekülen wirken sich diese Anharmonizitäten stärker aus, weil die Amplituden ihrer Schwingungsbewegung größer sind. Aus dem Zusammenhang zwischen Zustandssumme und freier Enthalpie

$$G = -RT \ln Z^* \quad (35)$$

führt das für den kondensierten Zustand bei Translationsschwingungen zu einem Beitrag  $\Delta_i G_{\text{anh}} < 0$ , bei den Librationsen von  $\Delta_i G_{\text{anh}} > 0$ , woraus im ersten Fall ein normaler Effekt, im zweiten Fall ein inverser Effekt folgt. Dieser Effekt wird vor allem dann hervortreten, wenn die betreffenden Freiheitsgrade voll angeregt sind, wenn also Gl. (25) keinen Effekt mehr liefert.

Die Aussichten für eine quantitative Behandlung dieses Effektes sind gering, solange keine Daten über die Anharmonizitäten von Gitterschwingungen vorliegen.

## 5.6. Die Molekülgröße

Wir können damit rechnen, daß die C–H-Bindung länger als die C–D-Bindung ist, selbst wenn wir völlig identische Kraftkonstanten voraussetzen (Abbildung 8). Die entsprechenden Valenzschwingungen sind bei normaler Temperatur noch nicht angeregt,

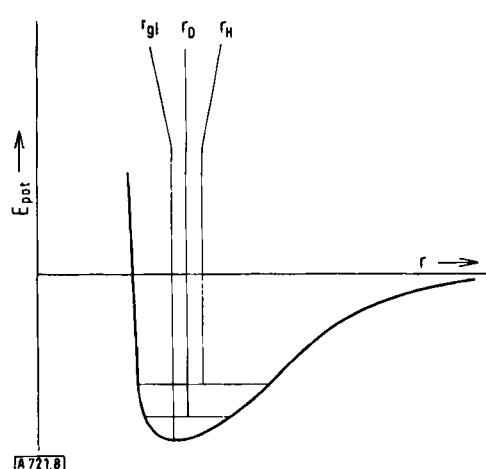


Abb. 8. Die Anharmonizität der Valenzkräfte führt zu einem kleineren mittleren Bindungsabstand der schwereren Atome ( $r_{\text{gi}}$ ) = Potentialminimum,  $r_{\text{D}}$  = Bindungsstrecke C–D,  $r_{\text{H}}$  = Bindungsstrecke C–H.

so daß der Zustand der Nullpunktsschwingung vorliegt. Die Energie der Nullpunktsschwingung des Deuteriums liegt aber wegen der größeren Masse tiefer in der Potentialmulde, und wegen ihrer Asymmetrie befindet sich daher der Deuterium-Kern im zeitlichen Mittel näher am Kohlenstoff als der Wasserstoff-Kern. Makroskopisch sollte das bedeuten, daß deuterierte Moleküle kleiner sind als die entsprechenden nicht-deuterierten, meßbar an einem negativen Isotopieeffekt der Molvolumina  $\Delta_i V < 0$ .

Hierzu liegen die Messungen von *Dorfmüller* und *Bigeleisen*<sup>[38]</sup> am flüssigen Äthylen vor, die einen Effekt von etwa 1% ergaben. Die experimentelle Bestimmung von  $\Delta_i V$  ist prinzipiell schwierig, da bei der Umrechnung der Dichten auf das Molvolumen das Molekulargewicht der vorliegenden Substanz und damit die isotope Zusammensetzung der Probe sehr genau bekannt sein muß. Die Möglichkeit, Differenzmessungen wie beim Dampfdruck auszuführen, ist hier nicht gegeben.

Die dichtere Packung der schwereren Moleküle führt zu einer Vergrößerung der Kraftkonstanten  $f$  oder  $d$  [in Gl. (22)] gegenüber denen der leichteren Substanz. Daher tritt in Gl. (23) bzw. (24) rechts ein zusätzlicher Faktor

$$f_{\text{D}}/f_{\text{H}} > 1 \text{ bzw. } d_{\text{D}}/d_{\text{H}} > 1$$

auf, der dann in Gl. (25) auch bei hohen Temperaturen  $p_{\text{D}}/p_{\text{H}} > 1$  ergibt, wenn unter der Voraussetzung  $f_{\text{D}} = f_{\text{H}}$  der Dampfdruck-Isotopieeffekt längst verschwunden sein sollte.

## 6. Isotope Mischungen

Unter isotopen Mischungen werden Mischungen aus zueinander isotopen Komponenten verstanden, z. B.  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ ,  ${}^4\text{He}/{}^3\text{He}$ ,  $\text{HD}/\text{H}_2$  usw. Die Fragestellung ist die bei Mischungen übliche: Wie weit können die Eigenschaften der Mischungen aus den Eigenschaften der Komponenten erklärt werden?

Es sind bisher sehr wenige Fälle bekannt, bei denen isotope Mischungen vom idealen Verhalten abweichen. Fast immer läßt sich die freie Mischungsenthalpie aus den Molenbrüchen nach

$$\Delta_m G = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (36)$$

[38] Th. *Dorfmüller* u. J. *Bigeleisen*, Vortrag auf der Bunsen-Tagung in Köln, Mai 1967.

berechnen. Ist die zugehörige Gasphase ebenfalls ideal, so folgt für den Dampfdruck über der Mischung die bekannte Raoultsche Gerade. Abweichungen vom idealen Verhalten müssen wir bei sehr tiefer Temperatur bei den „Quantenflüssigkeiten“ erwarten, wenn die freie Enthalpie des einatomigen idealen Gases

$$G = RT \ln \left[ \frac{N_L}{V_M} \left( \frac{\hbar^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] \quad (37)$$

durch Zusatzglieder der Form

$$\pm RT \frac{N_L}{V_M} \cdot \left( \frac{\hbar^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left( \frac{1}{2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

und höhere Glieder ergänzt werden muß [29].

Positive Abweichungen vom Raoultschen Gesetz wurden bei 20 °K am System D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> nachgewiesen [45]; bei <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He sind sie so stark, daß unterhalb 1 °K eine Mischungslücke auftritt [39].

Nach allgemeiner Ansicht sind für die bei Helium und Wasserstoff beobachteten Abweichungen der isotopen Mischungen vom Raoultschen Gesetz nicht die zwischenmolekularen Kräfte verantwortlich, sondern lediglich die quantenstatistischen Kondensationseffekte [40].

Vom Standpunkt des Chemikers aus interessant sind dagegen Fälle, die auch noch bei normaler Temperatur Abweichungen vom idealen Verhalten zeigen. Bisher ist nur vom System D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O einerseits die Mischungswärme bei 25 °C zu 7.5 cal/mol bestimmt worden [41], andererseits das Siedeverhalten untersucht worden. Die beobachteten Abweichungen vom idealen Verhalten sind auch hier positiv und führen in der Umgebung des „cross-over“-Punktes bei 221 °C zum Auftreten eines Azeotropes [42]. Die Befunde können auf der Basis eines ternären Gemisches von D<sub>2</sub>O, HDO und H<sub>2</sub>O, dessen Komponenten ideales Mischungsverhalten zugeschrieben wird, gedeutet werden. Variable Parameter sind dann die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



und der Dampfdruck von HDO [43].

## 7. Dampfdruckunterschiede äquivalenter Isomerer

Die Untersuchungen an äquivalenten Isomeren wie den drei D<sub>2</sub>-Äthylenen [8] oder den acht Äthanen von C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bis C<sub>2</sub>D<sub>6</sub> [7], unter denen sich drei Paare von Isomeren befinden, haben zu Rückschlüssen auf die

im flüssigen Zustand wirkenden Kräfte geführt. So zeigte van Hook [7] am Beispiel der Äthane, daß hier der Dampfdruck-Isotopieeffekt äquivalenter Isomerer – höhere Dampfdrucke wurden jeweils für die stärker asymmetrische Substanz gefunden – im wesentlichen auf einer Frequenzverschiebung der Torsionsschwingung bei der Kondensation zu kürzeren Wellenlängen zurückzuführen ist, welche selbst temperaturabhängig (besser dichteabhängig) sein muß.

Bei den D<sub>2</sub>-Äthylenen hat die *trans*-Form einen größeren Dampfdruck als die *cis*- und die 1,1-D<sub>2</sub>-Form. Die Darstellung der Meßwerte mit Gl. (34) ergab, daß die Dampfdruckunterschiede der D<sub>2</sub>-Äthylene auf das Glied A zurückzuführen sind, also durch einen Gl. (25) entsprechenden Effekt hervorgerufen werden. Ein Vergleich mit den Trägheitsmomenten der Äthylene (Tabelle 4) zeigt, daß der Effekt durch die gehinderte Rotation um die etwa in Richtung der C=C-Achse liegende Rotationsachse mit dem Trägheitsmoment I<sub>A</sub> erklärt werden kann. Dieses Trägheitsmoment ist beim *trans*-D<sub>2</sub>-Äthylen wesentlich kleiner als beim *cis*-D<sub>2</sub>-Äthylens und beim 1,1-D<sub>2</sub>-Äthylens.

Tabelle 4. Parameter der Gl. (34) und Trägheitsmomente der D<sub>2</sub>-Äthylenen.

	A	B	I <sub>A</sub> · 10 <sup>40</sup>	I <sub>B</sub> · 10 <sup>40</sup>	I <sub>C</sub> · 10 <sup>40</sup>
<i>trans</i> -CHD=CHD	716.0	6.865	8.06	33.70	41.72
<i>cis</i> -CHD=CHD	742.2	6.916	8.45	33.09	41.48
CD <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	748.3	6.995	8.64	32.69	41.33
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	0	0	5.76	28.00	33.75

## 8. Schlußbetrachtung

Aus den Untersuchungen des Dampfdruck-Isotopieeffektes ergeben sich Anregungen für viele Zweige der physikalischen Chemie. Die Messungen an Wasserstoffbrückenbildnern führen zur Aufforderung an die Spektroskopiker, die zur Deutung des Effektes in Gl. (25) verwendeten Brücken- oder Gitterschwingungen im fernen IR-Bereich im festen und flüssigen Zustand zu vermessen.

In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß aus Dampfdruckmessungen viel eindeutiger als aus spektroskopischen Untersuchungen geschlossen werden kann, daß die Deuteriumbrücken etwa 5% fester als die Wasserstoffbrücken sind [18, 21].

Die zwischenmolekularen Kräfte sind allgemein verantwortlich für die Frequenzverschiebung der Eigenschwingungen der Moleküle bei der Kondensation, doch muß neben einer Rotverschiebung bei den Valenzschwingungen eine Blauverschiebung, z. B. bei der Torsionsschwingung des Äthans, angenommen werden.

Die Kenntnis des flüssigen Zustandes wird verbessert werden, wenn in größerer Zahl Untersuchungen des Dampfdruck-Isotopieeffektes beiderseits des Tripelpunktes vorliegen, weil dann die einzelnen Effekte über den Schmelzpunkt hinweg verfolgt werden können.

- [39] N. E. Phillips, *Annu. Rev. physical Chem.* 19, 559 (1968).
- [40] F. L. Byrns u. R. M. Mazo, *J. chem. Physics* 47, 2007 (1967).
- [41] A. Narten, *J. chem. Physics* 41, 1318 (1964).
- [42] K. Zieborak, *Z. physik. Chem.* 231, 248 (1966).
- [43] R. E. Weston, *J. chem. Physics* 42, 2635 (1965).
- [44] J. Bigeleisen, *J. chem. Physics* 33, 1775 (1960).
- [45] R. B. Newman u. L. C. Jackson, *Trans. Faraday Soc.* 54, 1481 (1958).

Die Dampfdruck-Isotopieeffekte der Quantenflüssigkeiten Helium und Wasserstoff nehmen eine Sonderstellung ein, weil bei ihnen die übliche Methode, an den klassischen Formeln Quantenkorrekturen anzu bringen, nicht ausreicht. Die Theorie der Quanteneffekte in flüssigem Wasserstoff wurde von *Bigeleisen*<sup>[46]</sup> auf der Basis der Dampfdrucke von H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, T<sub>2</sub>, HD, HT und DT behandelt, wobei die Verhältnisse der Zustandssummen der Flüssigkeiten aus den Dampfdruck-Isotopieeffekten berechnet wurden. Das Konzept der freien Rotation der Moleküle im flüssigen Wasserstoff wurde dabei bestätigt, denn die beobachteten Effekte lassen sich vollständig aus den

[46] *J. Bigeleisen*, J. chem. Physics 39, 769 (1963).

Translationsfreiheitsgraden der Wasserstoffmoleküle erklären<sup>[\*]</sup>.

Eingegangen am 3. Dezember 1968 [A 721]

[\*] Anmerkung bei der Korrektur (19. Sept. 1969): Es wird hingewiesen auf neuere Arbeiten von Wolff et al. zur Berechnung des Dampfdruck-Isotopie-Effektes aus verbesserten spektroskopischen Daten [48], auf die Übertragung der Theorie auf das Adsorptions-Gleichgewicht durch van Hook [49] und auf den calorimetrischen Nachweis der Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten bei isotonen Mischungen (Benzol/Perdeuteriobenzol und Cyclohexan/Perdeuteriocyclohexan) durch Lal und Swinton [50].

[47] *M. Ito*, J. chem. Physics 41, 1255 (1964).

[48] *H. Wolff u. E. Wolff*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 393 (1969); *H. Wolff*, ibid. 73, 399 (1969).

[49] *W. A. van Hook*, J. physic. Chem. 71, 3270 (1967).

[50] *M. Lal u. F. L. Swinton*, Physica 40, 446 (1968).

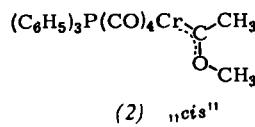
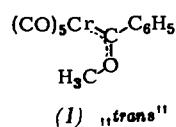
## ZUSCHRIFTEN

### Gehinderte Rotation um die CO-Bindung im Methoxymethylcarben-Ligand<sup>[1]</sup>

Von C. G. Kreiter und E. O. Fischer<sup>[\*]</sup>

Aus Röntgenstrukturanalysen von Methoxyphenylcarben-pentacarbonylchrom(0)<sup>[2]</sup> (1) und *cis*-Methoxymethylcarben-triphenylphosphin-tetracarbonylchrom(0)<sup>[3]</sup> (2) geht hervor, daß der Carbenkohlenstoff und die drei von ihm ausgehenden Bindungen sowie das C-Atom der Methoxygruppe praktisch in einer Ebene liegen; der Carbenkohlenstoff ist also sp<sup>2</sup>-hybridisiert und hat ein „freies“ p-Orbital senkrecht zur Bindungsebene. Die Cr—C-Abstände der Carbenliganden (2.05 bzw. 2.04 Å) entsprechen einer Bindungsordnung<sup>[4]</sup> von ca. 1.2. Durch die schwache Metall-Kohlenstoff-Rückbindung wird der Elektronenmangel am sp<sup>2</sup>-C-Atom nicht beseitigt, wohl aber durch eine π-Wechselwirkung mit einem der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs. So sind die Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Abstände (1.31 bzw. 1.33 Å) viel kürzer als CO-Einfachbindungen; ihr partieller Doppelbindungscharakter ist auch mit der Lage der Methoxygruppe in der sp<sup>2</sup>-Ebene im Einklang.

Die Anordnung der Methoxygruppen in (1) und (2) ist verschieden. Nimmt man die Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindung als „Doppelbindung“ an, so steht die O-Methylgruppe in *trans*- bzw. *cis*-Stellung zur C-Phenyl- bzw. C-Methylgruppe.



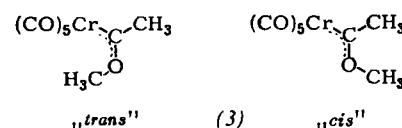
*cis-trans*-Übergänge durch Rotation um die CO-Bindung, falls deren Doppelbindungsanteil nicht zu groß ist, sollten NMR-spektroskopisch<sup>[5]</sup> gut nachzuweisen sein. Frühere <sup>1</sup>H-NMR-Messungen an Methoxymethylcarben-Komplexen wurden mit der Annahme erklärt, daß zwischen -50 und +120 °C vorzugsweise nur ein Isomeres vorliegt<sup>[6]</sup>.

Bei einer neuerlichen Untersuchung fanden wir jetzt für Methoxymethylcarben-pentacarbonylchrom(0)<sup>[7]</sup> (3) in [D<sub>6</sub>]-Aceton bei +40 °C zwei gleichintensive, scharfe Signale bei τ = 5.32 und 6.97, die sich eindeutig den Protonen der O-Methyl- und C-Methylgruppe zuordnen lassen. Beim Abkühlen der Lösung werden diese Signale zunächst breiter und teilen sich in je zwei breite, etwa gleich intensive Signale, die schließlich bei -40 °C völlig scharf sind; die Erscheinung ist reversibel.

Das Spektrum bei -40 °C weist ein Gemisch der *cis-trans*-Isomeren von (3) aus. Auffällig ist, daß die Signale bei

τ = 5.11 und 7.00 gleiche Halbwertsbreiten haben, ebenso die bei τ = 5.61 und 6.83. Die Halbwertsbreiten der zuerst genannten Signale sind griffigig größer; dies beruht wohl auf unterschiedlichen HCOCH<sub>3</sub>-Kopplungskonstanten der Protonen der beiden Methylgruppen in den Isomeren.

Die Zuordnung der Signale trafen wir analog zu Methylaminomethylcarben-pentacarbonylchrom(0)<sup>[8]</sup>. Dieser Komplex entsteht, wie eine Röntgenstrukturanalyse ergab, in der *cis*-Form<sup>[9]</sup>; die Überführung in das *trans*-Isomere gelingt nur basekatalysiert, nicht aber thermisch. Die Abschirmung der N-Methylgruppe ist beim *cis*-Isomeren größer als beim *trans*-Isomeren. Die HCNCCH-Kopplung ist beim *trans*-viel größer als beim *cis*-Komplex<sup>[8]</sup>. Wir nehmen an, daß auch bei (3) die O-Methylgruppe des *cis*-Isomeren stärker als die des *trans*-Isomeren abgeschirmt ist, worauf die HCOCH<sub>3</sub>-Kopplung, die sich aus den Linienbreiten abschätzen läßt, hinweist.



Beim Erwärmen des Isomerengemisches werden die Lebenszeiten der beiden Isomeren kürzer, was sich im Verbreitern, Zusammenfallen und Verschärfen der Signale spiegelt. Aus den Signalformen lassen sich die Lebenszeiten der Isomeren bei verschiedener Temperatur berechnen<sup>[10]</sup>. Für den Übergang eines Isomeren von (3) in das andere wurde eine Aktivierungsenergie von 12.4 ± 1.0 kcal/mol bestimmt. Die sterischen Gegebenheiten lassen keinen Energieunterschied zwischen *cis*- und *trans*-Form erkennen, doch scheinen verschiedene Lösungsmittel die Isomeren unterschiedlich zu stabilisieren. In [D<sub>6</sub>]-Aceton und [D<sub>4</sub>]-Methanol sind beide Isomere in etwa gleichen Konzentrationen vorhanden. Dagegen überwiegt in [D<sub>1</sub>]-Chloroform, Chlorbenzol und Fluorbenzol eindeutig das *trans*-Isomere.

Tabelle: Chemische Verschiebung und Mengenverhältnis der *cis-trans*-Isomeren von Methoxymethylcarben-pentacarbonylchrom(0) (3) bei -40 °C in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	τ (OCH <sub>3</sub> )		τ (CCH <sub>3</sub> )		Mengenverhältnis (%)	
	trans	cis	trans	cis	trans	cis
[D <sub>6</sub> ]-Aceton	5.11	5.61	7.00	6.83	50	50
[D <sub>1</sub> ]-Chloroform	5.19	5.69	7.03	6.99	90	10
[D <sub>4</sub> ]-Methanol	5.17	5.66	7.03	6.95	61	39
Chlorbenzol	5.83	6.78	7.49	7.76	84	16
Fluorbenzol	5.77	6.70	7.44	7.69	83	17