

30. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung
XXXVII. Die Dampfdruckdifferenz von SO₂ und S¹⁸O₂
zwischen Schmelz- und Siedepunkt¹⁾

von **K. Clusius, K. Schleich** und **R. B. Bernstein²⁾**

(6. XII. 61)

1. Die auffallend grossen Isotopieeffekte beim Dampfdruck des Stickoxids lassen sich im wesentlichen darauf zurückführen, dass die Flüssigkeit weitgehend assoziiert, der Dampf aber praktisch vollkommen dissoziiert ist. Diese zunächst qualitative Erklärung lenkt natürlich die Einbildungskraft auf Stoffe, bei denen ähnliche Verhältnisse zu erwarten sind, und erweckt die Hoffnung, noch andere Verbindungen mit grossen Isotopeneffekten ausfindig zu machen.

Unter anderem kommt Schwefeldioxid für eine derartige Untersuchung in Frage. Dieses Gas besitzt eine Verdampfungsentropie von 22,65 Clausius³⁾, die erheblich über dem Durchschnittswert der PICTET-TROUTON'schen Regel liegt, nach der für «normale» Substanzen ähnlichen Siedepunkts, der 263,08°K für SO₂ beträgt, etwa 21 Clausius beobachtet werden sollten. Auch die Gl. (1) von DE FORCRAND⁴⁾, welche

$$L_s/T_s = 10,1 \log T_s - 1,50 - 9 \cdot 10^{-3} T_s + 2,6 \cdot 10^{-6} T_s^2 \quad (1)$$

den Temperaturgang der Verdampfungsentropie L_s/T_s am gewöhnlichen Siedepunkt T_s berücksichtigt, lässt mit 20,66 Clausius einen kleineren Entropiewert erwarten als gefunden wird. Benützt man die Regel von HILDEBRAND als Kriterium, welche – allerdings recht willkürlich – die Verdampfungsentropien bei einer Dichte von 0,005 Mol/Liter vergleicht und für verschiedene Stoffe Werte zwischen 27,0 und 27,6 Clausius liefert⁵⁾, so ergibt sich für Schwefeldioxid L/T zu 29,6 Clausius, also wiederum ein zu grosser Wert. Die Überschreitung der als «normal» anzusehenden Entropiewerte deutet auf eine mässige Assoziation des flüssigen Schwefeldioxids hin. Dazu passt auch die Feststellung, dass zwischen Schmelz- und Siedepunkt die Molwärme der Flüssigkeit von 20,97 cal/° auf 20,66 cal/° abnimmt. Findet man doch bei typisch assoziierten Flüssigkeiten wie Wasser und Ammoniak oberhalb ihrer Schmelzpunkte eine Abnahme der Molwärmen von demselben prozentualen Betrage. Diese Eigentümlichkeit ist auf den Zerfall der Assoziate mit steigender Temperatur zurückzuführen.

Einen weiteren Anhaltspunkt für das Assoziationsvermögen des Schwefeldioxids bietet die Druckabhängigkeit des Wärmeleitvermögens des Gases bei 3° und 21°C. SCHÄFER hat gezeigt, dass bei stark realen Gasen eine schwache Druckzunahme der Wärmeleitung durch die Bildung von VAN DER WAALS'schen Doppelmolekeln statt-

¹⁾ Tieftemperaturforschung XXXVI, Helv. 44, 1152 (1961).

²⁾ Chemistry Department, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich., USA, National Science Foundation Senior Postdoctoral Fellow 1961.

³⁾ W. F. GIAUQUE & C. C. STEPHENSON, J. Amer. chem. Soc. 60, 1389 (1938).

⁴⁾ R. DE FORCRAND, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 156, 1439, 1648 (1913).

⁵⁾ J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. 37, 970 (1915).

hat, die sich an der heissen Wand dissoziieren und an der kalten rekombinieren, womit ein erhöhter Energietransport verknüpft ist⁶⁾. Beim Schwefeldioxid wird man zur Annahme der Existenz von Doppelmolekeln $(\text{SO}_2)_2$ mit einer Bildungswärme von 2800 cal geführt⁷⁾. Für 0°C ergeben die $(\text{SO}_2)_2$ -Molekeln einen Beitrag von 298 ml zum Wert des zweiten Virialkoeffizienten, der insgesamt 530 ml beträgt⁸⁾. Daraus kann man auf die Anwesenheit von 1,3% dimerer Molekeln bei Atmosphärendruck schliessen. Mit steigender Temperatur nimmt dieser Betrag rasch ab und am kritischen Punkt ist von einer Assoziation nichts mehr zu bemerken, wie die normale Grösse des kritischen Koeffizienten beweist. Eine Druckabhängigkeit der Wärmeleitung haben auch andere Autoren beim SO_2 festgestellt, allerdings ohne eine Deutung der Erscheinung zu geben oder die SCHÄFER'sche Erklärung zu kennen und in Betracht zu ziehen⁹⁾. Nimmt man das Auftreten von Doppelmolekeln im Gas unterhalb von 0°C als gegeben an, so wird man *a fortiori* der Flüssigkeit bei tiefen Temperaturen einen merklichen Assoziationsgrad zuschreiben.

Diese Überlegungen haben uns bewogen, die Dampfdrucke von SO_2 und S^{18}O_2 miteinander zu vergleichen, um festzustellen, ob trotz des relativ hohen Siedepunkts noch merkliche Isotopieeffekte auftreten.

2. *Dampfdruckmessungen.* Wir benutzten die früher eingehend beschriebene Apparatur¹⁰⁾, in der der Druckunterschied beider Gase unmittelbar gemessen wurde, wobei gewöhnliches SO_2 als Thermometergas diente. Die Temperatur wurde mit der von GIAUQUE & STEPHENSON an-

$$\log p(\text{mm Hg}) = -\frac{1867,52}{T} - 0,015865 T + 0,000015574 T^2 + 13,07540 \quad (2)$$

gegebenen Gleichung (2) ermittelt³⁾. Sie bezieht sich auf den absoluten Eispunkt 273,10° K; eine Umrechnung auf den modernen Wert 273,16° K wurde nicht vorgenommen.

Als «Deckelgas» kann ebenfalls Schwefeldioxid zur Anwendung kommen. Nach der Einstellung jeder Temperatur wurden die definitiven Ablesungen erst 1/2 bis 1 Std. später vorgenommen. Der Thermostat selbst tauchte in Alkohol- CO_2 -Mischungen oder andere Kältegemische, um die Strahlungsverhältnisse der jeweiligen Arbeitstemperatur weitgehend anzugleichen.

3. *Gewöhnliches Schwefeldioxid* wurde aus der in Stahlflaschen käuflichen Handelsware (CARBA, Bern) bereitet. Nach einer Wäsche mit konz. Schwefelsäure wurde das Gas zunächst in der Falle 7 der Vakuumapparatur Fig. 1 mit flüssiger Luft kondensiert, abgepumpt und nach der Erwärmung auf Trockeneistemperatur nach F_6 (flüssige Luft) sublimiert. Die ersten und letzten Anteile wurden zum Deckelgas geschlagen, und der mittlere Anteil in einer wirksamen Füllkörperkolonne bei einer Badtemperatur von ca. -60° und 100 mm Druck rektifiziert. Dabei wurden wiederum die Kopf- und Schwanzfraktionen abgetrennt und dem Deckelgas zugeteilt, während die 10 Liter umfassende Mittelfraktion als Thermometergas diente.

4. *Das schwere Schwefeldioxid S^{18}O_2* sollte durch Verbrennen von reinem Schwefel in schwerem Sauerstoff dargestellt werden. Wie schon HÖNIGSCHMID betont hat, bietet die Herstellung von chemisch reinem, kohlenstoffreiem und ohne Rückstand flüchtigem Schwefel einige Schwierigkeiten¹¹⁾. Wir befolgten daher die Arbeitsweise dieses hervorragenden Analytikers und bereiteten den Schwefel durch Zersetzung einer Natriumthiosulfatlösung mit verdünnter Schwefelsäure. Es wurde stets doppelt destilliertes Wasser verwendet. 126 g chem. reines $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,5 Mole) wurden zum Liter gelöst; ferner wurden 40 ml H_2SO_4 p. a. (96-proz.) (0,7 Mole) auf 250 ml ver-

⁶⁾ K. SCHÄFER & O. R. FOZ GAZULLA, Z. physikal. Chem. B52, 299 (1942); E. WHALLEY, Faraday Society Discussions 1956, 54.

⁷⁾ O. R. FOZ GAZULLA & S. SENENT PÉREZ, Z. physikal. Chem. 193, 162 (1943/44).

⁸⁾ Literatur siehe bei T. L. KANG, L. J. HIRTH, K. A. KOBE & MCKETTA; J. chem. Engineer. Data 6, 220 (1961).

⁹⁾ A. B. CALLEAR & J. C. ROBB, Trans. Faraday Soc. 51, 630 (1955).

¹⁰⁾ K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. 47, 1342 (1958).

dünnt. Um etwaige Spuren suspendierter Materie zu beseitigen, die aus dem Thiosulfat stammen könnte, führten wir als zusätzliche Massnahme eine «Vorfällung» durch Zugabe von 12 ml der verdünnten Schwefelsäure zur gesamten Thiosulfatlösung aus. Die Lösung wurde bis zum Zusammenballen des Niederschlags gekocht, durch eine Glassinternutsche filtriert und der die Schwebstoffe adsorbiert enthaltende Niederschlag verworfen. Die Hauptfällung erfolgte durch Zugabe der restlichen Schwefelsäure zu dem klaren Filtrat; wieder wurde die Lösung gekocht, vom ausgeschiedenen Schwefel abgessogen, der Rückstand mit 1 l Wasser versetzt, abermals aufgekocht und dekantiert. Dieser Vorgang wurde noch dreimal wiederholt. Den abgenutzten Schwefel trocknete man darauf 1 Std. bei 120°. Die Ausbeute betrug 12,7 g (~78%). Daran schloss sich eine Vakuumdestillation mit Verwerfung der ersten und letzten Anteile, worauf die Mittelfraktion nochmals im Vakuum zusammenschmolzen wurde. Die Menge betrug ca. 8 g nach dem Zerreiben in einem Achatmörser. Proben dieses Materials im Gewicht von 20 mg hinterliessen bei der Destillation oder dem Verbrennen an der Luft keinen bemerkbaren Rückstand.

Über die beste Form der Verbrennungsapparatur haben wir verschiedene Vorversuche angestellt. Es ist merkwürdig, dass sich kaum in einem der gängigen Lehrbücher der Anorganischen Chemie ein bündiger Hinweis auf die Tatsache einer erheblichen SO_3 -Bildung beim Verbrennen von Schwefel in Luft oder Sauerstoff findet. Man erhält aus der Lektüre vielmehr den Eindruck, dass ausschliesslich SO_2 entsteht und dass zur Bildung von SO_3 Katalysatoren anwesend sein müssen. Tatsächlich bilden sich bei Atmosphärendruck 2–4% SO_3 und bei der Niederdruckverbrennung gar 5–60% SO_3 ¹²⁾. Auch wir erhielten stets merkliche SO_3 -Mengen, die auf keinen Fall mit Hahnenfett in Berührung kommen durften, weil sie dieses unter Bildung flüchtiger Verbindungen schwärzten, die sich aus dem SO_2 nur schwierig und unsicher entfernen liessen. Zur Vermeidung dieser lästigen Störung wurde die auf Fig. 1 dargestellte Versuchstechnik entwickelt

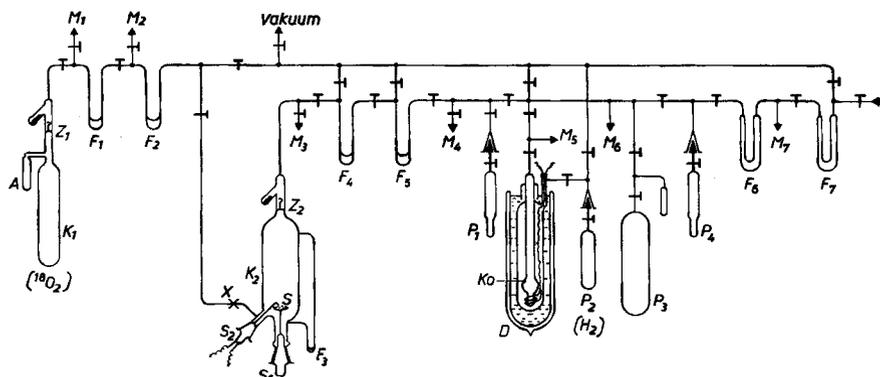


Fig. 1. Apparatur zur Darstellung und Reinigung von S^{18}O_2 durch Verbrennen von Schwefel in schwerem Sauerstoff

Der schwere Sauerstoff (~ 230 ml) stammte aus einer Trennrohranlage; er befand sich in dem Zylinder K_1 und hatte einen Gehalt von 99,64% ^{18}O mit 0,15% ^{17}O , doch waren noch C^{18}O_2 und Ar anwesend. Zur Beseitigung des schweren Kohlendioxids wurde das Gas zuerst im Ansatz A mit fl. H_2 ausgefrenen, dann das Zerschlagventil Z_1 zertrümmert und am Manometer M_1 kontrolliert, dass kein Restdruck vorhanden war. A wurde darauf in fl. Luft getaucht und in F_1 mit fl. H_2 der $^{18}\text{O}_2$ und das Ar ausgefrenen. Diese Operation wurde zwischen F_1 und F_2 wiederholt, wobei noch etwas C^{18}O_2 in F_1 verblieb, das nach K_1 zurückgebracht wurde. Eine Wiederholung

¹¹⁾ O. HÖNIGSCHMID & R. SACHTLEBEN, Z. anorg. allgem. Chem. 195, 212 (1931).

¹²⁾ GMELIN's Handbuch, 8. Auflage, Schwefel Teil A, S. 287, Teil B 1, S. 164/165. Bei der grosse technischen Verbrennung müssen besondere Massnahmen ergriffen werden, um den SO_3 -Gehalt herabzudrücken, wenn reines SO_2 gewünscht wird. Nach der Lage der Gleichgewicht- und den bei der Oxydation auftretenden Temperaturen und Wärmetönungen ist die SO_3 -Bildung theoretisch vorauszusehen.

der Destillation zwischen F_1 und F_2 zeigte, dass das $C^{18}O_2$ quantitativ beseitigt war. Das $^{18}O_2$ -Argemisch wurde anschliessend in dem 6 mm weiten U-Bogen F_3 des 380 ml fassenden Reaktionsgefässes K_2 mit flüssigem H_2 quantitativ ausgefroren und die Abschmelzstelle X geschlossen. Der Schliff S_1 trug an einem gläsernen Stiel ein mit dem reinen Schwefel gefülltes Glasschälchen S , der Schliff S_2 eine feine, elektrisch heizbare Schlinge aus 0,2 mm dickem Nichromdraht, die in den Schwefel tauchte. Beide Schlitze waren lediglich am äusseren Ende mit etwas Apiezonwachs so gedichtet, dass der innere Teil frei von Kitt blieb. Nachdem der fl. H_2 bei F_3 durch fl. Luft ersetzt war, wurde der Schwefel entzündet und die Verbrennung in dem Masse, wie die Flamme schwächer wurde, durch schwaches Heizen des Nichromdrahtes unterstützt. Die Verdampfung eines Schwefelüberschusses ist natürlich unschädlich, sie bewirkt im Gegenteil, dass zunächst gebildetes SO_3 wieder verschwindet nach



Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei 900° etwa $2,5 \cdot 10^{-22}$, so dass bei vollständiger Einstellung nur äusserst wenig SO_3 vorliegen würde¹³⁾. Die nachträgliche Kontrolle ergab, dass tatsächlich sehr wenig SO_3 gebildet worden war. Nach beendeter Verbrennung wurden die Gase in F_3 mit fl. H_2 ausgefroren, dieser durch fl. N_2 ersetzt, Z_2 zerschlagen und die flüchtige Fraktion nach und nach in der Pipette P_1 aufgesammelt; bei einer späteren massenspektroskopischen Bestimmung erwies sie sich als Argon mit Spuren von schwerem Sauerstoff. Jetzt wurde F_3 in Trockeneis gesenkt und das nunmehr flüchtige $S^{18}O_2$ nach F_4 destilliert. Es folgte eine weitere Sublimation nach F_5 und die vorläufige Aufbewahrung in P_3 . Zur endgültigen Reinigung wurde das schon recht saubere $S^{18}O_2$ in der von kaltem Methylalkohol umgebenen Mikrokolonne Ko bei 100 mm Hg rektifiziert, wobei etwa $1/4$ des Gases als Vor- und Nachlauf abgetrennt und nach P_3 zurückgebracht wurden. Insgesamt waren 110 ml reinstes $S^{18}O_2$ erhalten worden, die in die Pipette P_4 eingefroren und zur Dampfdruckapparatur gebracht wurden.

5. Eine Isotopen-Analyse des $S^{18}O_2$ war unerlässlich, denn es musste mit verschiedenen Möglichkeiten für einen Austausch des schweren Sauerstoffs gerechnet werden. Dafür kamen die erhitzte Glaswand des Reaktionsgefässes K_2 sowie adsorbierte Wasserspuren und Oxidbeläge in der metallenen Messapparatur in Frage. Aus diesem Grunde wurden auch die ^{18}O -Analysen erst nach Beendigung aller Dampfdruckmessungen vorgenommen. Hätte man sie vorher ausgeführt, so wäre eine etwaige Minderung des ^{18}O -Gehalts unbemerkt geblieben.

Zunächst hielten wir es noch für notwendig, den Verbrennungsvorgang selbst auf etwaige Isotopieeffekte hinsichtlich der Schwefelisotope zu prüfen. Um diese Frage abzuklären, wurde eine SO_2 -Probe auf demselben Wege wie das $S^{18}O_2$ mit gewöhnlichem Bombensauerstoff hergestellt, der von CO_2 , H_2O und N_2 befreit worden war. Zur Analyse dieses «synthetischen» SO_2 und einer Probe Bomben- SO_2 wurden die Spitzen für SO^+ (Massenzahlen 48, 49, 50) und SO_2^+ (Massenzahlen 64, 65, 66) mit einem ATLAS-Massenspektrometer CH4 ausgemessen. Nach der Korrektur für die Isotope ^{17}O (0,04 At.-%) und ^{18}O (0,20 At.-%) ergaben sich die Werte von Tabelle 1. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der beim Schwefel je nach der Herkunft schwankenden Häufigkeiten der einzelnen Isotope zufriedenstellend.

Tabelle 1. Massenspektroskopische Häufigkeiten (in At.-%) der S-Isotope in SO_2 verschiedener Herkunft

	^{32}S %	^{33}S %	^{34}S %	^{36}S %
«Synthetisches» SO_2	$94,95 \pm 0,03$	$0,76 \pm 0,01$	$4,29 \pm 0,02$	—
Bomben- SO_2 , gereinigt	$94,93 \pm 0,03$	$0,76 \pm 0,01$	$4,31 \pm 0,05$	—
Literaturwert	$95,06_0$	$0,74_2$	$4,18_2$	$0,016$
A. O. NIER, Phys. Rev. 53, 282 (1938)				

Nach früheren Erfahrungen zeigt das Spektrometer kein nennenswertes Gedächtnis, wenn es sich um die Analyse des Schwefels im Schwefeldioxid handelt¹⁴⁾. Es traten aber sofort Schwierigkeiten auf, als der ^{18}O -Gehalt im $S^{18}O_2$ untersucht werden sollte. Anfänglich ergaben sich ge-

¹³⁾ B. NEUMANN & H. KUNZ, Z. angew. Chem. 42, 1085 (1929); B. NEUMANN, W. LANGER & G. KÖHLER, Arch. Erzbergbau, Erzaufbereitung Metallhüttenwesens 7, 63 (1931).

¹⁴⁾ K. CLUSIUS & H. U. HOSTETTLER, Z. Naturf. 12a, 83 (1957).

radezu alarmierend niedrige ^{18}O -Werte von nur 30 At.-%, so dass man voreilig auf grosse Austauschereffekte mit dem Sauerstoff der Glaswand während der Darstellung des Gases hätte schliessen können. Die Werte zeigten aber eine steigende Tendenz beim anhaltenden Durchleiten der Messprobe durch das Spektrometer. Offenbar fand also der Austausch erst im Spektrometer, vermutlich in der heissen Ionenquelle, mit den dort vorhandenen Sauerstoffreservoirs, etwa den isolierenden Keramikteilen, Metalloxiden u. dgl. statt. Durch längere Behandlung mit S^{18}O_2 stieg schliesslich nach 28 Std. der ^{18}O -Gehalt auf über 97% an (s. Tab. 2) und würde nach noch längerer Alterungszeit vielleicht sogar noch etwas höher gegangen sein.

Tabelle 2. Massenspektroskopische ^{18}O -Bestimmung des gewonnenen S^{18}O_2 (in At.-%)

	% ^{16}O	% ^{17}O	% ^{18}O	Mittel
S^{18}O_2 (direkt über SO^+ und SO_2^+)	2,62 u. 2,81	0,14 u. 0,14	97,24 u. 97,05	97,12% ^{18}O 0,14% ^{17}O
S^{18}O_2 über C^{18}O^+ . .	2,71 u. 2,82	0,14 ₅ u. 0,14 ₁	97,14 ₅ u. 97,04 ₂	

Unter diesen Umständen hielten wir es für notwendig, den ^{18}O -Gehalt der Probe in eine Verbindung überzuführen, deren Sauerstoff sich im Massenspektrometer zuverlässiger als der des Schwefeldioxids bestimmen lässt. Diese Versuche konnten allerdings erst 3 Monate später ausgeführt werden. Dazu liessen wir in eine gut ausgeheizte Kohlenfaden-Glühlampe S^{18}O_2 bis zu einem Druck von etwa 1,5 mm Hg eintreten und brachten den Faden 20–30 Min. auf 1800° , während der Glaskolben mit einem kalten Luftstrom angeblasen wurde. Nach 15' bildete sich auf der Glaswand nach (4) ein feiner Schwefelbeschlag¹⁵⁾. Die Umsetzung lief zu 25–30% ab,



worauf das Kohlenoxid zur Zurückhaltung von Spuren CO_2 , COS und CS_2 sowie des überschüssigen SO_2 durch ein in flüssiger Luft befindliches Rohr in das Spektrometer gelassen wurde. Das Instrument zeigte für C^{18}O nicht das geringste Gedächtnis und es wurden keine Anzeichen von Sauerstoffaustausch beobachtet. Die Häufigkeiten der Massenzahlen

$$\begin{array}{cccc} 28 & 29 & 30 & 31 \\ ^{12}\text{C}^{16}\text{O}; & ^{13}\text{C}^{16}\text{O} + ^{12}\text{C}^{17}\text{O}; & ^{13}\text{C}^{17}\text{O} + ^{12}\text{C}^{18}\text{O}; & ^{13}\text{C}^{18}\text{O}, \text{ wobei} \\ i_{28}, & i_{29}, & i_{30}, & i_{31} \end{array}$$

die beobachteten Intensitäten bezeichnen, konnten sehr gut bestimmt werden. Bezeichnet ^{12}C ; $^{13}\text{C} = h$ das Häufigkeitsverhältnis der C-Isotope, so gilt

$$h = \frac{i_{28}}{i_{13,16}} = \frac{i_{12,17}}{i_{13,17}} = \frac{i_{12,18}}{i_{31}} \quad (5)$$

$$\text{mit } i_{13,16} + i_{12,17} = i_{29} \quad (6)$$

$$\text{und } i_{13,17} + i_{12,18} = i_{30} \quad (7)$$

Aus (6) und (7) folgt mit (5)

$$\frac{i_{12,17}}{i_{13,17}} = \frac{i_{29} - i_{13,16}}{i_{30} - i_{12,18}} = \frac{i_{29} - \frac{i_{28}}{h}}{i_{30} - h \frac{i_{31}}{h}} = h \quad (8a)$$

Diese Gleichung ist 3. Grades für h . Man wertet sie in unserem Falle, in dem $\gamma(^{18}\text{O}) \gg \gamma(^{16}\text{O}) > \gamma(^{17}\text{O})$ ist, am bequemsten so aus, dass man umformt in

$$\frac{i_{30}}{i_{31}} - \frac{1}{h} \left(i_{29} - \frac{i_{28}}{h} \right) = h \quad (8)$$

Das negative Korrekturglied der linken Seite beträgt nur den $1,6 \cdot 10^{-5}$ ten Teil von h und ist hier zu vernachlässigen. Aus 2 Messungen fanden wir h zu 92,20 bzw. 91,72; d. h. im Mittel zu 91,96, was 1,075 At.-% ^{13}C entspricht. Dieser Wert liegt im Bereich des bei Kohlenstoff organischer

¹⁵⁾ B. RASSOW & K. HOFFMANN, J. prakt. Chem. 104, 207 (1922).

Herkunft üblichen ¹³C-Gehalts, während im Kalk 1,108% ¹³C vorhanden sind¹⁶). Sämtliche massenspektroskopischen Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgenommen. Die Genauigkeit ist schon mit Hinblick auf den geringfügigen Isotopeneffekt beim Dampfdruck des S¹⁸O₂ ausreichend.

6. Weiter wurde noch eine *Gasdichtebestimmung* mit der Quarz-Schwebewaage ausgeführt, wobei zunächst trockene, kohlendioxidfreie Luft als Vergleichsgas diente. Die Abweichung vom idealen Gaszustand ist beim Schwefeldioxid ganz erheblich; sie macht sich durch die Erhöhung des gefundenen unkorrigierten Molgewichts gegenüber dem Idealwert bemerkbar. Am einfachsten und unmittelbarsten berücksichtigt man das reale Verhalten so, dass die Messung des schweren Gases auf die Werte für gewöhnliches Schwefeldioxid bezogen wird, indem man für dieses Gas die Idealkorrektur empirisch einführt und proportional dem Schwebedruck ansetzt. Man findet dadurch die in Tabelle 3 angegebenen Werte. Die ideale Molgewichtsdifferenz von gewöhnlichem SO₂ und unserem S¹⁸O₂ wird zu 3,921 Mol-Einheiten gefunden. Theoretisch wäre sie für S¹⁶O₂ und reines S¹⁸O₂ 4,010 Mol-Einheiten; der beobachtete Wert entspricht also $100 \cdot 3,921 / 4,010 = 97,7$ At.-% ¹⁸O, wenn man den Einfluss des kleinen ¹⁷O-Gehalts vernachlässigt. Dazu sind noch 0,2% ¹⁸O zu addieren, die im normalen SO₂ vorhanden sind, so dass der Absolutwert des Messgases (97,9 ± 1,0) At.-% ¹⁸O beträgt. Diese Fehlergrenze entspricht einer Unsicherheit der Schwebedrucke von etwa ± 0,02 mm Hg. Die Messung liefert eine vom Massenspektrometer unabhängige Bestätigung des hohen ¹⁸O-Gehalts des Messgases. Die unzweifelhaft vorhandene Minderung an ¹⁸O gegenüber dem Ausgangsmaterial ist wahrscheinlich durch Austauschvorgänge zwischen S¹⁸O₂ und den Silikaten der erhitzten Glaswand während der Verbrennung des Schwefels zu erklären. Sie lässt sich durch eine entsprechende Korrektur im Ergebnis einwandfrei berücksichtigen.

Tabelle 3. Dichte von S¹⁸O₂ mit der Schwebewaage (Schwebedruck von Luft 257,95 mm Hg)

	Schwebedruck bei 26,2°C	Scheinbares Molgew. gef.	Ideal- korrektur	Ideales Molgew.	At.-% ¹⁸ O
Gewöhnl. SO ₂ . .	116,34 mm Hg	64,213	- 0,149	(64,064)	0,20
S ¹⁸ O ₂	109,66 mm Hg	68,125	- 0,140	67,985	97,9 ± 1,0
			ΔM = 3,921		

7. *Tripelpunktsdrucke*. Die übliche Reinheitsprüfung durch Messung der Schärfe der Tripelpunktsdrucke wurde ebenfalls vorgenommen. Nach einer früher angegebenen Faustformel ist die Änderung des Tripelpunktsdrucks $\Delta p \approx 12p_g \Delta T / T_g$ der relativen Temperaturänderung beim Aufschmelzen und dem Schmelzdruck proportional¹⁷). Der Schmelzdruck ist jedoch beim Schwefeldioxid besonders niedrig, so dass diese Art der Reinheitsprüfung nicht sehr empfindlich ist. Rein technisch bedeutet ein niedriger Tripelpunktsdruck noch insofern eine zusätzliche Erschwerung, als die Herstellung einer schaumig aufgeblähten festen Phase durch Abpumpen des flüssigen Kondensates nur unvollkommen gelingt, wodurch die Grösse der Berührungsfläche zwischen den 3 Phasen beeinträchtigt wird. Doch gelang es nach verschiedenen Vorversuchen, die richtigen Bedingungen herauszufinden. Wie Tabelle 4 zeigt, sind die Tripelpunktsdrucke des leichten und schweren Gases innerhalb von ± 0,01 mm Hg gleich gross. Sie stimmen ausserdem mit dem Wert von GIAUQUE & STEPHENSON für gewöhnliches SO₂ völlig überein³).

Tabelle 4. Tripelpunktsdrucke von SO₂ und S¹⁸O₂ in mm Hg

SO ₂ (Temperaturgas)	S ¹⁸ O ₂ (Messgas)
Einzelwerte: 12,55; 12,57	12,56; 12,56; 12,57
Mittel: 12,56 ± 0,01	12,56 ± 0,01
Literaturwert für SO ₂ : 12,56 mm Hg nach GIAUQUE & STEPHENSON ³)	

¹⁶) Siehe z. B. KALERVO RANKAMA, *Isotope Geology*, Pergamon Press, London 1954, S. 191. Der Faden der Glühlampen besteht aus verkohlten Bambusfasern, die durch Glühen in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre egalisiert werden.

¹⁷) K. CLUSIUS & A. FRANK, *Z. physikal. Chem. (B)* 34, 422 (1936).

8. *Ergebnisse und Diskussion.* Die beobachteten Dampfdruckunterschiede zwischen SO_2 und S^{18}O_2 sind auf Tab. 5 und Fig. 2 verzeichnet, auf der der Quotient (p_L/p_S) ($\cong 1 + \ln(p_L/p_S)$) gegen $1/T$ eingetragen ist. Die vertikalen Fehlergrenzen bedeuten eine Unsicherheit von $\pm 0,02$ mm Hg für $(p_L - p_S)$. Die Ergebnisse lassen sich durch die in der Fig. 2 durchgezogene Gerade

$$(\text{SO}_2/\text{S}^{18}\text{O}_2)_{\text{beob.}} \frac{262^\circ\text{K}}{197^\circ\text{K}} \log(p_L/p_S) = (0,552/T) - 1,70 \cdot 10^{-3} \quad (9)$$

darstellen. Berücksichtigt man, dass nach Tab. 2 der Unterschied im ^{18}O -Gehalt der beiden Gase $97,12 + 0,14/2 - 0,20 - 0,04/2 \approx 97,0\%$ beträgt, wenn man den ^{17}O -

Tabelle 5. *Beobachtete Dampfdrucke von SO_2 als Standard und zugehörige Dampfdruckdifferenz für S^{18}O_2*
Gewöhnlicher Isotopengehalt des Schwefels; 97,12 At.-% ^{18}O -Gehalt des S^{18}O_2

T (°K)	pSO ₂ (mm Hg)	(p _L -p _S) (mm Hg)		p _L /p _S beob.
		beobachtet	berechn. Gl. (9)	
220,43	72,92	0,12	0,13 ₃	1,00165
225,48	101,74	0,17	0,17 ₅	1,00167
227,62	116,60	0,18	0,19 ₆	1,00155
230,42	138,65	0,21	0,22 ₁	1,00152
231,97	152,24	0,27	0,23 ₈	1,00178
232,11	153,57	0,25	0,24 ₀	1,00163
234,41	175,90	0,27	0,26 ₅	1,00154
237,60	211,48	0,30	0,30 ₄	1,00142
241,00	255,59	0,33	0,34 ₇	1,00129
245,42	324,04	0,40	0,41 ₃	1,00124
251,29	436,96	0,52	0,50 ₁	1,00119
255,75	542,67	0,57	0,57 ₅	1,00105
260,12	665,04	0,65 ₅	0,64 ₅	1,00099
261,19	721,39	0,65	0,67 ₇	1,00090

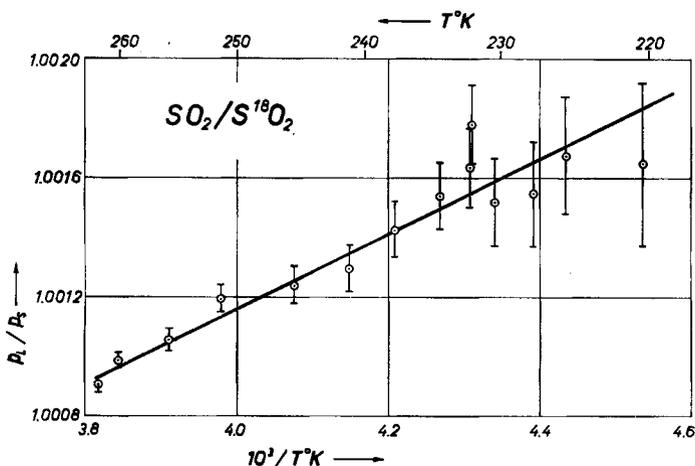


Fig. 2. *Messwerte für das Dampfdruckverhältnis $\text{SO}_2/\text{S}^{18}\text{O}_2$*
Die vertikalen Strecken entsprechen einer Unsicherheit von $\pm 0,02$ mm Hg

Gehalt mit halbem Gewicht einsetzt, so erhält man für die Gase mit 100 % ^{16}O - bzw. ^{18}O -Gehalt die korrigierte Beziehung (10). Sie liefert den Unterschied der molaren

$$(\text{S}^{16}\text{O}_2/\text{S}^{18}\text{O}_2) \text{ rein: } \log(p_L/p_S) = (0,568/T) - 1,75 \cdot 10^{-3}. \quad (10)$$

Verdampfungswärmen zu $L_S - L_L = 2,303 \cdot 1,986 \cdot 0,568 = 2,6 \pm 0,3 \text{ cal/Mol}$.

Weiter ist nach Gl. (10) der Unterschied der Dampfdrucke der reinen Isotope am Siedepunkt 0,72 mm Hg, woraus nach der Dampfdruckgleichung (3) der Siedepunkt des S^{18}O_2 um $0,02_1^\circ \text{K}$ höher als der von SO_2 liegt. Der Schmelzpunkt des gewöhnlichen SO_2 wird zu $197,64^\circ \text{K}$ nach Gl. (3) gefunden; kombiniert man mit ihr Gl. (10), so erhält man mit dem Schmelzdruck von 12,56 mm Hg den Schmelzpunkt des S^{18}O_2 zu $197,66_7^\circ \text{K}$, also $0,02_7^\circ$ höher.

9. Die ausserordentliche Kleinheit des beobachteten Isotopeneffekts und die dadurch bedingten erheblichen relativen Fehler bewirken eine grössere Unsicherheit in der Neigung der Dampfdruckkurve als üblicherweise beobachtet wird. Wir haben indessen den Eindruck, dass die Neigung grösser ist als mit einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden in einem $1/T^2$ -Diagramm verträglich wäre. Es ist schon lange bekannt, dass man für ein einatomiges Gitter im harmonischen Bereich das logarithmische Dampfdruckverhältnis von Isotopen durch eine rasch konvergierende Reihenentwicklung wiedergeben kann, deren erstes Glied den Faktor $1/T^2$ enthält. Diese Darstellung ist jedoch bei mehratomigen Gasen nur von beschränkter praktischer Anwendbarkeit¹⁸⁾.

Vergleichen wir den Isotopeneffekt des Schwefeldioxids mit dem anderer assoziierender Flüssigkeiten ähnlicher Atomanzahl in der Molekel, wie etwa dem Wasser und dem Ammoniak, am jeweiligen Schmelzpunkt, so findet man nach Tab. 6 kaum ein abnormes Verhalten des Gases. Der Trennparameter ist zwar beim SO_2 am kleinsten,

Tabelle 6. Trennparameter assoziierender Flüssigkeiten niedrigen Siedepunkte

	Smp. °K	Dipolmoment in Debye	$(m_S - m_L)/m_L$	Trennparameter $((p_S/p_L) - 1)$ am Schmelzpunkt
H_2O	273,16	1,84	0,111 0,100	$\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O} : 0,0107$ $\text{D}_2^{18}\text{O}/\text{D}_2^{16}\text{O} : 0,0088$
NH_3	195,36	1,48	0,059	$^{14}\text{NH}_3/^{15}\text{NH}_3 : 0,0038$
SO_2	197,64	1,67	0,062 ₅	$\text{S}^{16}\text{O}_2/\text{S}^{18}\text{O}_2 : 0,0025$
NO	109,49	0,07	0,033 ₃ 0,066 ₆	$^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO} : 0,0337$ $\text{N}^{16}\text{O}/\text{N}^{18}\text{O} : 0,0465$

doch von derselben Grössenordnung wie beim Ammoniak¹⁹⁾, das ein fast 4mal kleineres Molgewicht hat, und wenn der Trennparameter beim Wasser²⁰⁾ mit seinem erheblich höheren Schmelzpunkt etwa viermal so gross ist, so sind die Molekeln über

¹⁸⁾ Die Reihenentwicklung stammt schon von F. A. LINDEMANN, Phil. Mag. 38, 173 (1919). K. F. HERZFELD & E. TELLER (Phys. Rev. 54, 912 (1938)) gaben eine quantentheoretische Begründung dafür, dass das logarithmische Dampfdruckverhältnis bei kleinen Isotopeneffekten wesentlich durch ein Glied mit $1/T^2$ bestimmt wird. Doch lassen sich die wenigsten Beobachtungen so einfach darstellen. Eine Ausnahme bildet Stickoxid, wie kürzlich gezeigt wurde; J. BIGEISEN, J. chem. Physics 34, 1485 (1961).

¹⁹⁾ M. H. WAHL, J. F. HUFFMANN & J. A. HIPPEL, J. chem. Physics 3, 434 (1935); H. G. THODE, J. Amer. chem. Soc. 62, 581 (1940).

dreimal leichter und die relative Massendifferenz der isotopen Atomsorten ist doppelt so gross. Wir können es uns nicht versagen, die entsprechenden Werte des in der Flüssigkeit hoch assoziierten, im Gas aber praktisch völlig dissoziierten Stickoxids aufzuführen, dessen enorme Überlegenheit für Trennzwecke auch in dieser Zusammenstellung wiederum hervorsticht. Im Hinblick auf den radikalischen Charakter des Stickoxids wäre eine Untersuchung der Isotopieeffekte beim Chlordioxid wegen seiner ungeraden Elektronenzahl nicht ohne Interesse. Die physikalischen Eigenschaften dieser hochexplosiven Verbindung sind indessen zu wenig bekannt, um verbindliche Voraussagen über sein Verhalten zu ermöglichen. Stickstoffdioxid, das weitgehend zu Distickstofftetroxid im Dampf und im Kondensat assoziiert ist, zeigt jedenfalls keine abnorm grossen Isotopieeffekte des Dampfdrucks für den Stickstoff²¹⁾ – trotz ungerader Elektronenzahl.

Wir nehmen von dieser Betrachtung die Überzeugung mit, dass die Tatsache der Assoziation allein zur Hervorbringung grosser Isotopieeffekte beim Dampfdruck nicht ausreicht, dass vielmehr die quantitativen thermodynamischen Beziehungen zwischen Verdampfungsentropie und Assoziationswärme entscheidend sind. Ein grosses Dipolmoment scheint eher ungünstig zu wirken, weil es die Assoziation sowohl in der Flüssigkeit wie im Dampf begünstigt.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchung vielmals. Ebenso schulden wir der STIFTUNG FÜR WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH Dank, die uns freundlichst Mittel zur Anschaffung von an ¹⁸O angereichertem Wasser zugewiesen hat.

ZUSAMMENFASSUNG

Schwefeldioxid gehört zu den Substanzen, die in der Flüssigkeit und im Gas merklich assoziiert sind. Es wurde untersucht, ob im Zusammenhang damit grössere Dampfdruckunterschiede zwischen gewöhnlichem SO₂ und mit ¹⁸O markiertem S¹⁸O₂ auftreten. Die Darstellung und Reinigung von S¹⁸O₂, dessen Sauerstoff zu 97,1 At.-% aus ¹⁸O besteht, wird genauer beschrieben. Der Dampfdruckvergleich ergibt nur einen sehr kleinen Isotopieeffekt, der für reines S¹⁶O₂ und S¹⁸O₂ durch die Beziehung

$$\log \frac{p_L}{p_S} = \frac{0,568}{T} - 1,75 \cdot 10^{-3}$$

dargestellt wird. Der Siedepunkt der schweren Molekelsorte liegt 0,02₁°, der Schmelzpunkt 0,02₇° höher; ebenso ist ihre Verdampfungswärme um 2,6 ± 0,3 cal/Mol grösser.

Physikalisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich

²⁰⁾ P. BAERTSCHI & M. THÜRKAUF, *Helv.* 43, 80 (1960).

²¹⁾ G. M. BEGUN, *J. chem. Physics* 25, 1279 (1956).