

INCT--7/99/B



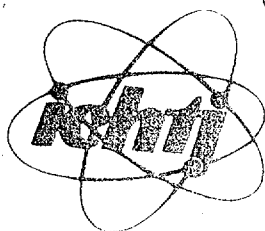
PL0001661

ISSN 1425-7351

RAPORTY IChTJ. SERIA B nr 7/99

**EFEKTY IZOTOPOWE SIARKI
W REAKCJACH CHEMICZNYCH**

Agnieszka Mikołajczuk



**® INSTYTUT CHEMII
I TECHNIKI JĄDROWEJ
INSTITUTE OF NUCLEAR
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

WARSZAWA

31 / 38

RAPORTY IChTJ. SERIA B nr 7/99

**EFEKTY IZOTOPOWE SIARKI
W REAKCJACH CHEMICZNYCH**

Agnieszka Mikołajczuk

Warszawa 1999

WYDAWCA

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa
tel.: (0-22) 811 06 56; tlx: 813027 ichtj pl; fax: (0-22) 811 15 32;
e-mail: sekdyrn@orange.ichtj.waw.pl

Raport został wydany w postaci otrzymanej od Autora

Efekty izotopowe siarki w reakcjach chemicznych

Siarka jest ważnym składnikiem materii żywej, ponieważ tworzy związki z szeregiem pierwiastków. W wyniku dużej aktywności chemicznej bierze ona udział w obiegu materii ziemskiej uczestnicząc w procesach biologicznych i geologicznych, w których występują efekty izotopowe, tzn. zachodzi frakcjonowanie izotopów i zmiana składu izotopowego.

W ciągu ostatnich kilku lat na podstawie badań efektów izotopowych wykonanych dla pierwiastków posiadających liczne izotopy stabilne wykazano, że obok czynnika wibracyjnego pod uwagę należy brać również inne czynniki wynikające ze specyficznych różnic we właściwościach jąder izotopowych, jak: parzysta lub nieparzysta liczba neutronów, kształt, rozkład ładunku, zwrot spinu jądrowego itp. Jest faktem, że nowe idee teoretyczne powstały na bazie danych uzyskanych dla procesów rozdzielania izotopów pierwiastków ciężkich, przede wszystkim uranu. Dzisiaj wiadomo już, że efekty nie związane z energią wibracyjną mają również wpływ na frakcjonowanie się znacznie lżejszych pierwiastków, jak żelazo, a nawet magnez. Pytanie czy efekty te ujawnią się w trakcie separacji izotopów siarki, która ma trzy izotopy o parzystej liczbie neutronów ($M=32$; 34 ; 36) i jeden o nieparzystej ($M=33$) jest jak na razie pytaniem otwartym.

Isotope effects of sulfur in chemical reactions

Sulfur is important component of organic matter because it forms compounds with many elements. Due to high chemical activity of sulfur, it takes part in biological and geological processes in which isotope effects are occurring.

It has been shown during last years research of isotope effects that we have take into account not only mass difference but also many other physical properties of nuclides e.g. even or odd number of neutrons in nuclei, shape and distribution of charge, turn of nuclear spin etc. The factor remains that new theoretical ideas have been formed on the base of data, being obtained in fractionation processes of heavy element isotope particularly uranium. Now it is being well known that effects unconnected with vibration energy have also caused an effect on fractionation of considerably lighter elements like iron and magnesium. The important question is, if these effects would come to light during the separation of sulfur isotopes. Sulfur have three even isotopes ($M=32$; 34 ; 36) and one odd ($M=33$). This problem is still open.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	7
2. SKŁAD IZOTOPOWY SIARKI	8
3. OZNACZANIE SKŁADU IZOTOPOWEGO SIARKI	9
3.1. Metody otrzymywania SO ₂ z siarczków	9
3.2. Metody otrzymywania SO ₂ z siarczanów	11
3.3. Pomiar stosunków izotopowych siarki	11
4. WAŻNIEJSZE REAKCJE SIARKI DAJĄCE EFEKTY IZOTOPOWE	12
4.1. Reakcja wymiany izotopowej pomiędzy SO ₂ – H ₂ S	13
4.2. Reakcja wymiany izotopowej w układzie (SO ₂) _{gaz} – (HSO ₃ ⁻) _{aq}	14
4.3. Reakcja wymiany izotopowej w układzie (H ₂ S) _{gaz} – (H ₂ S) _{aq}	14
5. ELEMENTY TEORII EFEKTÓW IZOTOPOWYCH	17
5.1. Stała równowagi reakcji wymiany izotopowej	17
5.2. Funkcja rozdziału Q (suma statystyczna stanów), stosunek funkcji podziału	17
5.3. Wyznaczanie stałej równowagi reakcji wymiany izotopowej dla molekuł wieloatomowych	19
5.4. Wpływ temperatury na efekt izotopowy	23
5.5. Zredukowana funkcja podziału (stosunek zredukowanej funkcji podziału R _{PF} R)	23
5.6. Inne niż energia wibracyjna czynniki powodujące powstanie efektu izotopowego	24
6. PODSUMOWANIE	25
7. LITERATURA	26

1. WSTĘP

Efektami izotopowymi nazywamy mniej lub bardziej wyraźne różnice właściwości fizycznych i fizykochemicznych izotopowych odmian atomów oraz zbudowanych z nich cząsteczek. Wielkość efektów izotopowych zależy od względnej, a niekiedy i bezwzględnej różnicy mas oraz od wielkości geometrycznej jąder odpowiednich izotopów. Efekty izotopowe zależne od względnej różnicy mas są większe w przypadku pierwiastków lekkich i maleją w miarę wzrostu ciężaru atomowego. Efekty izotopowe są przyczyną wahań składu izotopowego w przyrodzie, podstawą metod detekcji składu izotopowego, jak również procesów wzbogacania izotopów. Zmienność składu izotopowego w przyrodzie jest spowodowana procesami frakcjonowania izotopowego. Procesy te mogą być natury fizycznej, np.: parowanie i dyfuzja lub fizykochemicznej, np.: wymiana izotopowa.

Najdokładniej zostały zbadane procesy wyróżnienia izotopowego dla takich pierwiastków, jak: wodór, węgiel, tlen. Są to pierwiastki biorące udział w obiegu materii w litosferze. Ich frakcjonowanie może być spowodowane parowaniem lub kondensacją, rozpuszczaniem lub wytrącaniem z roztworu, krystalizacją, dyfuzją, a w końcu reakcją wymiany izotopowej. W praktyce największe znaczenie mają dwa ostatnie z wymienionych procesów. Mogą one zachodzić w warunkach równowagi termodynamicznej lub mieć charakter kinetycznej reakcji jednokierunkowej. Wówczas jeden ze składników jest usuwany i warunki równowagi termodynamicznej nie są osiągnięte.

Ważnym i ciekawym pierwiastkiem z tego punktu widzenia jest również siarka. W ciągu długiego okresu istnienia Ziemi, a szczególnie w okresie ostatnich 800 milionów lat, proces gromadzenia się siarki w oceanach przebiegał z jednoczesnym frakcjonowaniem jej izotopów. W chwili obecnej szacuje się, że w wodach mórz i oceanów znajduje się ok. $1,3 \times 10^{15}$ ton siarki w postaci siarczanów, gipsów i anhydrytów, 5×10^{15} ton w postaci siarki zredukowanej, $2,7 \times 10^{15}$ ton w postaci łupków bitumicznych i 7×10^{15} ton w skałach metamorficznych i wulkanicznych. Wody słodkie zawierają tylko 3×10^6 ton siarki. Siarka wykazuje dużą aktywność chemiczną, tworzy związki z szeregiem pierwiastków, jest ważnym składnikiem materii żywej. W wyniku dużej aktywności chemicznej, lotności i dobrej rozpuszczalności szeregu związków tego pierwiastka bierze on udział w obiegu materii ziemskiej - w procesach geologicznych i biologicznych. Niektóre z tych procesów tworzą cykle zamknięte, co oznacza, że część pierwiastka wraca do postaci wyjściowej. W procesach tych występują efekty izotopowe, tzn. zachodzi frakcjonowanie izotopów i zmiana składu izotopowego substratów. Badanie powyższych efektów jest ważnym źródłem informacji o procesach zachodzących w przyrodzie oraz o procesach technologicznych i przemysłowych. Mogą one dostarczyć ciekawych danych dla teoretycznych rozważań o naturze efektów izotopowych.

Klasyczna teoria efektów izotopowych, przedstawiona przez Urey'a, Bigeleisena, Mayer i innych, przyjmuje, że główną przyczyną rozdzielania się izotopów w układach chemicznych są różnice w energii wibracyjnej cząsteczek izotopowych. Z takiego założenia wynika, między innymi, fakt, że wielkość efektu izotopowego powinna być wprost proporcjonalna do różnicy mas rozdzielających się izotopów ($m_1 - m_2$), a odwrotnie proporcjonalna do iloczynu tych mas ($m_1 \times m_2$). Obecnie wiadomo, że założenie takie stanowi daleko idące uproszczenie bardziej złożonego problemu.

W ciągu ostatnich kilku lat na podstawie badań efektów izotopowych wykonanych dla pierwiastków posiadających liczne izotopy stabilne wykazano, że obok czynnika wibracyjnego pod uwagę należy brać również inne, wynikające ze specyficznych różnic we właściwościach jąder izotopowych, jak np.: parzysta lub nieparzysta liczba neutronów, kształt, rozkład ładunku, zwrot spinu jądrowego. Jest faktem, że nowe idee teoretyczne

powstały na bazie danych uzyskanych dla procesów rozdzielania izotopów pierwiastków ciężkich, przede wszystkim uranu. Dzisiaj wiadomo już, że efekty nie związane z energią wibracyjną mają również wpływ na frakcjonowanie się znacznie lżejszych pierwiastków, jak żelazo, a nawet magnez. Pytanie czy efekty te ujawnią się w trakcie separacji izotopów siarki, która ma trzy izotopy o parzystej liczbie neutronów ($M=32; 34; 36$) i jeden o nieparzystej ($M=33$) jest jak na razie pytaniem otwartym.

2. SKŁAD IZOTOPOWY SIARKI

Siarka ma cztery izotopy trwałe o liczbach masowych 32, 33, 34, 36 i procentowej zawartości w naturalnym pierwiastku odpowiednio 95,06; 0,74; 4,18; 0,16. Podane wartości są wartościami średnimi, ponieważ siarka jest pierwiastkiem wykazującym znaczne wahania składu izotopowego. Wahania te są duże w przypadku siarki pochodzenia ziemskiego, a stosunkowo małe w przypadku siarki pochodzenia kosmicznego (meteoryty) [1].

Jeżeli za miarę składu izotopowego przyjmujemy stosunek stężeń molowych lub stosunek liczby atomów dwóch najbardziej rozpowszechnionych izotopów siarki, izotopu 32 i 34, to dla siarki ziemskiej znajdujemy $[^{32}\text{S}]/[^{34}\text{S}]$ w granicach 21,10÷24,40, a dla siarki pobranej z meteorytów w granicach 22,20÷22,40. Wahania składu izotopowego siarki ziemskiej są zatem rzędu 150‰, a siarki meteorytowej - 10‰. Małe wahania składu izotopowego siarki meteorytowej mogą świadczyć o tym, że w warunkach przestrzeni okołozemskiej nie zachodzi frakcjonowanie izotopów tego pierwiastka.

W pracach dotyczących efektów izotopowych siarki podaje się odchylenie składu izotopowego badanej próby od składu wzorca według wzoru [2,3]:

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{[^{34}\text{S}/^{32}\text{S}]_{\text{pr}} - [^{34}\text{S}/^{32}\text{S}]_{\text{wz}}}{[^{34}\text{S}/^{32}\text{S}]_{\text{wz}}} \cdot 1000\text{‰} \quad (1)$$

Za skład wzorcowy przyjmuje się stosunek izotopowy siarki w meteorycie z Canyon Diablo (USA) $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22,2197$.

W przypadku reakcji wymiany izotopowej przebiegającej według równania:



podaje się współczynnik podziału izotopowego $q = [^{32}\text{S}/^{34}\text{S}]_{\text{B}} / [^{32}\text{S}/^{34}\text{S}]_{\text{A}}$ lub stopień podziału izotopowego $\varepsilon = q - 1 \approx \ln(q)$.

Warto w tym miejscu zauważyć, że podstawą większości prac dotyczących efektów izotopowych siarki jest analiza dwóch izotopów ^{32}S i ^{34}S . Niewiele wiadomo natomiast o współczynnikach separacji pozostałych izotopów ^{33}S i ^{36}S .

3. OZNACZANIE SKŁADU IZOTOPOWEGO SIARKI

Do badania składu izotopowego pobierana jest siarka występująca w: siarczkach, siarczanach, postaci siarki rodzimej, jonie SO_4^{2-} oraz siarkowodorze. Próbki siarki przeprowadza się do dwutlenku siarki, który jest związkiem siarki powszechnie stosowanym do analizy izotopowej za pomocą spektrometru mas, gdyż w obszarze widma mas SO_2^+ nie występują widma masowe gazów resztkowych.

Przy otrzymywaniu próbek SO_2 powinny być spełnione następujące warunki:

- siarka w SO_2 powinna mieć ten sam skład izotopowy jak siarka zawarta w badanej próbce. Jest to spełnione, gdy w reakcjach prowadzących do otrzymania SO_2 zachodzi całkowite przejście siarki z danej formy do dwutlenku siarki;
- tlen zawarty we wszystkich próbkach SO_2 powinien mieć ten sam skład izotopowy, czyli dla wszystkich próbek powinien być stosowany do utleniania siarki tlen z tego samego źródła;
- próbki gazu nie powinny zawierać domieszek, które przy jonizacji elektronami dawałyby jony o masach takich jak masy SO_2^+ (tzn. 64 i 66). Aby uniknąć domieszek gazów utrudniających analizę izotopową siarki, należy uzyskany z próbki SO_2 uwolnić od węglanów, wody i substancji organicznych.

Jon SO_4^{2-} strącany jest z wód w postaci siarczanu baru, zaś siarkowodorz przeprowadzany jest w siarczek [4,5]. Jon siarczanowy strąca się z roztworu za pomocą chlorku baru:



Powstały baryt zbierany jest na sączku lub odwirowywany na wirówce, płukany wodą destylowaną i alkoholem oraz suszony. Do związania siarkowodoru rozpuszczonego w wodzie (oraz produktów jego dysocjacji - HS^- , S^{2-}) używany jest zazwyczaj octan cynku lub octan kadmu:



Z roztworu wytrąca się siarczek cynku, który jest zbierany, wielokrotnie płukany wodą destylowaną i alkoholem oraz suszony.

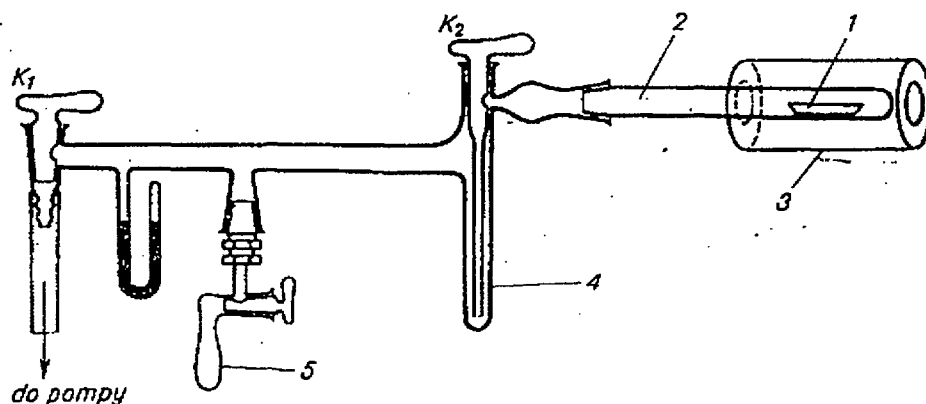
Do analizy izotopowej siarki można stosować również sześćfluorek siarki (SF_6). Związek ten daje proste widmo, w którym podstawowy jon SF_6^+ daje sygnał w obszarze, gdzie nie ma tła gazów resztkowych. Fluor jest pierwiastkiem monoizotopowym (^{19}F), zatem przy obliczaniu składu izotopowego siarki nie zachodzi potrzeba wprowadzania poprawek na skład izotopowy tlenu, jak to ma miejsce w przypadku SO_2 . Sześćfluorek siarki otrzymuje się działając na związki zawierające siarkę fluorem lub trójfluorkiem bromu (BF_3). Reakcje te zachodzą szybko i siarka prawie w 100% przechodzi w SF_6 .

3.1. Metody otrzymywania SO_2 z siarczków

Siarczki można utleniać tlenem gazowym z butli albo tlenkami metali, takimi jak [1,6,7]:

- tlenek miedzi (CuO) [8],
- tlenek wanadu (V_2O_5) i tlenek krzemu (SiO_2) w różnych proporcjach.

Aparatura do otrzymywania SO_2 z siarczków stosowana w Zakładzie Fizyki Jądowej Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie pokazana jest na rys. 1.



Rys.1. Aparatura do utleniania siarczków [1]: K_1 , K_2 – krany; 1 - łożka, 2 - rurka kwarcowa, 3 - piecyk elektryczny, 4 - wymrażarka, 5 – ampułka.

Procedura jest następująca:

Próbkę siarczku zmieszaną z tlenkiem miedzi umieszcza się w łożce porcelanowej i wprowadza do rurki kwarcowej. Utlenianie siarczku do SO_2 powinno zachodzić w odpowiedniej temperaturze w próżni. W celu usunięcia gazu z aparatury należy odpompować układ (ok. 20 minut) ustalając odpowiednią temperaturę odgazowania w tej części rurki kwarcowej, w której znajduje się łożka. Do otrzymania określonej temperatury wygodne jest stosowanie piecyka elektrycznego, wycechowanego za pomocą termopary, który można nasuwać na rurkę kwarcową. Po odgazowaniu układu należy odłączyć go od pompy zamykając kran K_1 i rozpocząć spalanie próbki w temperaturze odpowiedniej dla danego siarczku. Wydzielający się podczas utleniania próbki dwutlenek siarki kondensuje się w wymrażarce zanurzonej w termosie z ciekłym azotem. Po zakończeniu reakcji należy odłączyć rurkę kwarcową od wymrażarki zamykając kran K_2 i przetoczyć SO_2 z wymrażarki do ampułki, która jest następnie dołączana do spektrometru mas. Optymalne warunki otrzymywania siarczków przedstawione są w tabeli 1.

Tabela 1. Optymalne warunki przy otrzymywaniu dwutlenku siarki z siarczków [1].

Siarczek	Ilość siarczku [mg]	Ilość CuO [mg]	Temperatura odgazowania [°C]	Temperatura utleniania [°C]	Czas utleniania [min]
FeS_2	20	200	320	770	20
Fe_mS_n	20	150	400	770	20
FeCuS_2	30	200	330	790	20
ZnS	25	150	400	810	30
PbS	70	100	340	770	20

3.2. Metody otrzymywania SO₂ z siarczanów

Siarka występująca w siarczanach jest na wysokim (VI) stopniu utlenienia i nie można jej bezpośrednio, w wyniku tylko jednej reakcji, przeprowadzić do SO₂. Na ogół siarczany są redukowane do siarczków, które później utlenia się do SO₂, co zostało opisane wyżej.

Najczęściej w literaturze podane są następujące metody otrzymywania siarczków z siarczanów [1,8-14]:

- redukcja siarczanów do siarczków żelazem lub grafitem;
- redukcja siarczanów do siarkowodoru w gorącej mieszaninie kwasów: podfosforowego (H₃PO₂), jodowodorowego (HI), solnego (HCl), a następnie strącanie H₂S w roztworze octanu cynku lub kadmu w postaci ZnS lub CdS;
- rozkład termiczny BaSO₄.

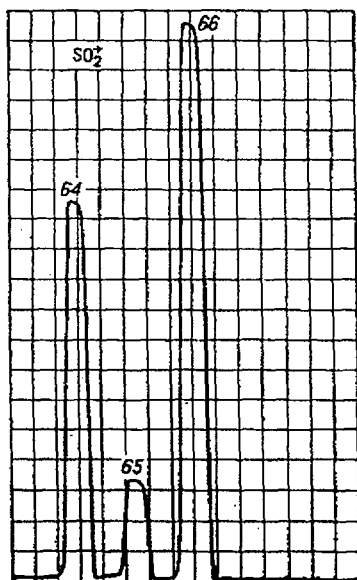
W przypadku, gdy jako reduktor stosowane jest żelazo, siarczan baru redukowany jest do siarczku baru w temperaturze 950°C zgodnie z równaniem reakcji:



Siarczan wapnia redukowany jest do siarczku wapnia w temperaturze 750°C. Przekroczenie podanych temperatur o 70–100°C prowadzi do wydzielenia SO₂, co powoduje frakcjonowanie izotopów siarki. Do redukcji siarczanów stosuje się aparaturę przedstawioną na rys.1.

3.3. Pomiar stosunków izotopowych siarki

Otrzymany SO₂ wprowadzany jest do źródła jonów spektrometru mas. Widmo SO₂⁺ przedstawione jest na rys. 2. Pomiar wysokości wierzchołków widma mas 64 i 66 umożliwia



Rys.2. Widmo mas SO₂⁺ otrzymane za pomocą spektrometru MI-1305 [1].

wyznaczenie składu izotopowego. Ponieważ na wierzchołek 66 obok jonów $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$ nakładają się także jony $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ i $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$, stosunek wysokości wierzchołków 66/64 nie odpowiada dokładnie stosunkowi zawartości siarki 34 i 32 [2,15,16]. Celem znalezienia właściwej wartości składu izotopowego siarki należy uwzględnić poprawkę na skład izotopowy tlenu według formuły:

$$\frac{[^{32}\text{S}]}{[^{34}\text{S}]} = \frac{1}{^{66}/_{64} - 2 [^{18}\text{O}/^{16}\text{O}]} = \frac{1}{^{66}/_{64} - 0.00416} \quad (6)$$

Analiza izotopowa siarki z użyciem SF_6 nie wymaga stosowania poprawek na skład izotopowy tlenu, może być jednak przeprowadzona na spektrometrze mas przystosowanym do pracy ze stosunkowo ciężkimi jonami.

4. WAŻNIEJSZE REAKCJE SIARKI DAJĄCE EFEKTY IZOTOPOWE

Najważniejszą reakcją wymiany izotopowej jest wymiana izotopowa pomiędzy jonem SO_4^{2-} i H_2S , prowadząca do wzbogacenia siarczanów w izotop ciężki [1,17,18]. Zachodzi ona w trakcie redukcji siarczanów do siarkowodoru, zazwyczaj przy udziale bakterii, zgodnie z formułą:



gdzie k - stała szybkości reakcji.

Stała równowagi w temperaturze 25°C dla tego procesu wynosi 1,074. Oznacza to, że po ustaleniu się równowagi izotopowej w jonie SO_4^{2-} będzie o 74‰ izotopu 34 więcej niż w siarkowodorze, zgodnie z formułą:

$$\Delta\delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{SO}_4^{2-} - \delta^{34}\text{H}_2\text{S} = (q - 1) 1000\text{‰} \quad (8)$$

Przy obniżeniu temperatury $\Delta\delta^{34}\text{S}$ wzrasta, jednak szybkość reakcji wymiany izotopowej maleje i wówczas konieczny jest udział bakterii jako katalizatora. Jeżeli siarkowodor jest usuwany z roztworu, stan równowagi nie jest osiągnięty i współczynnik rozdzielienia izotopowego q nie osiąga maksymalnej wartości.

Efekt wyróżnienia izotopowego w procesie redukcji siarczanów objaśnia się zakładając dwustopniowy przebieg reakcji. Jon SO_4^{2-} łączy się z enzymem w kompleks. Następnie zachodzi reakcja prowadząca do zerwania wiązania S-O i przejście jonu $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-}$. W tej fazie nie następuje efekt izotopowy. W drugiej fazie reakcja przebiega szybciej i jon SO_3^{2-} redukuje się do H_2S . W tej fazie następuje separacja izotopów. Zakładając odpowiednie szybkości przebiegu pierwszej i drugiej reakcji można uzyskać efekt izotopowy. Wielkość efektów izotopowych zależy będzie od warunków, w jakich przebiegają reakcje, np.: stężenia reagentów, szybkości usuwania produktów reakcji. Podobnie jak procesy termodynamiczne wymiany izotopowej, także procesy kinetyczne

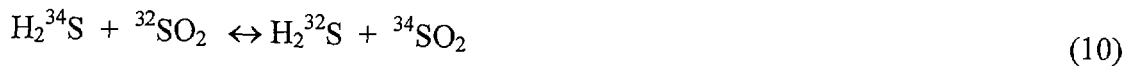
prowadzą do wzbogacenia siarczanów w izotop ciężki. Procesy utlenienia siarki, które również towarzyszą jej obiegowi w przyrodzie, nie dają widocznego efektu izotopowego.

4.1. Reakcje wymiany izotopowej pomiędzy SO_2 – H_2S

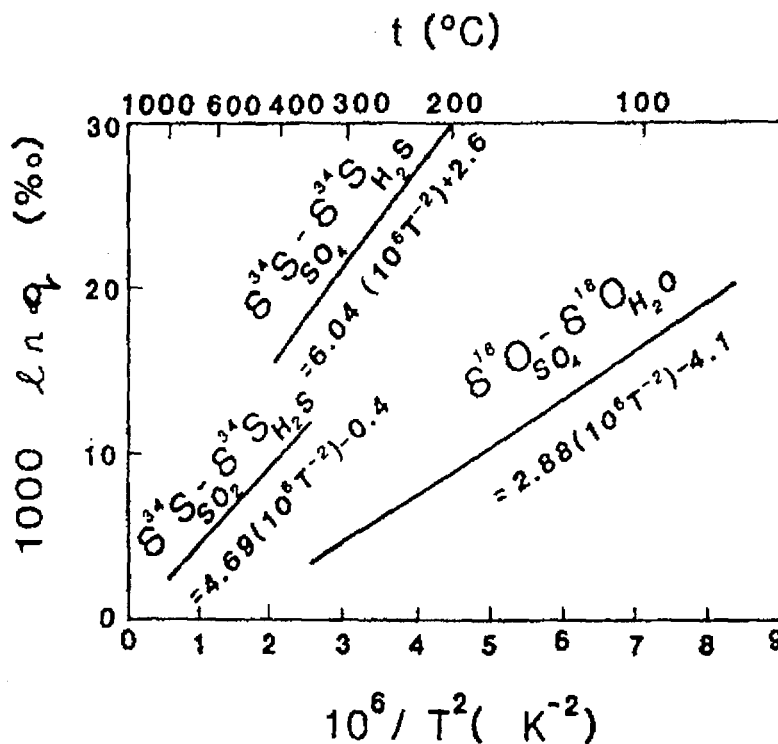
W wysokich temperaturach w czasie procesów wulkanicznych siarka występuje na ogół w postaci SO_2 i H_2S , które mogą ze sobą reagować zgodnie z równaniem:



Reakcję wymiany izotopowej między SO_2 i H_2S możemy zapisać równaniem [18]:



Jednostkowy współczynnik podziału izotopowego q jest w tym przypadku równy stałej równowagi. Stała ta zależy od temperatury. W niższych temperaturach $\ln(q)$ jest proporcjonalny do $1/T$ (K), zaś w wyższych do $1/T^2$, co pokazano na rys. 3.



Rys.3. Wykres zależności $1000 \ln(q)$ od $1/T^2$ dla wymiany izotopowej pomiędzy SO_2 – H_2S .

Dla układu SO_2 – H_2S i $T=500^\circ\text{C}$ wyznaczono teoretyczny i doświadczalny współczynnik podziału izotopowego. Teoretyczna wartość współczynnika q wynosi 1,0062, a doświadczalna – 1,0074.

4.2. Reakcja wymiany izotopowej w układzie $(\text{SO}_2)_{\text{gaz}} - (\text{HSO}_3^-)_{\text{aq}}$

Efekty izotopowe $(\text{SO}_2)_{\text{gaz}} - (\text{HSO}_3^-)_{\text{aq}}$ były badane już w latach czterdziestych [19,20]. Zmierzono wtedy jednostkowe współczynniki podziału izotopowego dla dwóch par izotopów parzystych $[^{34}\text{S}/^{32}\text{S}]$ i $[^{36}\text{S}/^{32}\text{S}]$. Uzyskane wartości przedstawione są w tabeli 2.

Tabela 2. Stałe równowagi reakcji wymiany izotopowej [19].

Równanie reakcji wymiany izotopowej	Stała równowagi reakcji K (dla 25°C)
$^{34}\text{SO}_2(\text{gaz}) + \text{H}^{32}\text{SO}_3^-(\text{aq}) \leftrightarrow ^{32}\text{SO}_2(\text{gaz}) + \text{H}^{34}\text{SO}_3^-(\text{aq})$	$1,019 \pm 0,02$
$^{36}\text{SO}_2(\text{gaz}) + \text{H}^{32}\text{SO}_3^-(\text{aq}) \leftrightarrow ^{32}\text{SO}_2(\text{gaz}) + \text{H}^{36}\text{SO}_3^-(\text{aq})$	$1,043 \pm 0,04$

Praca [19] jest do tej pory jedyną, która zawiera dane eksperymentalne dotyczące izotopu ^{36}S . Zgodnie z teorią wartość $^{34/32}q$ powinna być dwa razy większa od wartości $^{36/32}q$. Zależność ta jest przedmiotem komentarza w dalszej części opracowania.

Układ $(\text{SO}_2)_{\text{gaz}} - (\text{HSO}_3^-)_{\text{aq}}$ jest wykorzystywany w technologii wzbogacania izotopów siarki opartych na ciśnieniowej chromatografii kolumnowej [21].

4.3. Reakcja wymiany izotopowej w układzie $(\text{H}_2\text{S})_{\text{gaz}} - (\text{H}_2\text{S})_{\text{aq}}$

Jest to najdokładniej w literaturze opisany układ [22], dla którego wyznaczono jednostkowy współczynnik podziału w różnych warunkach reakcji.

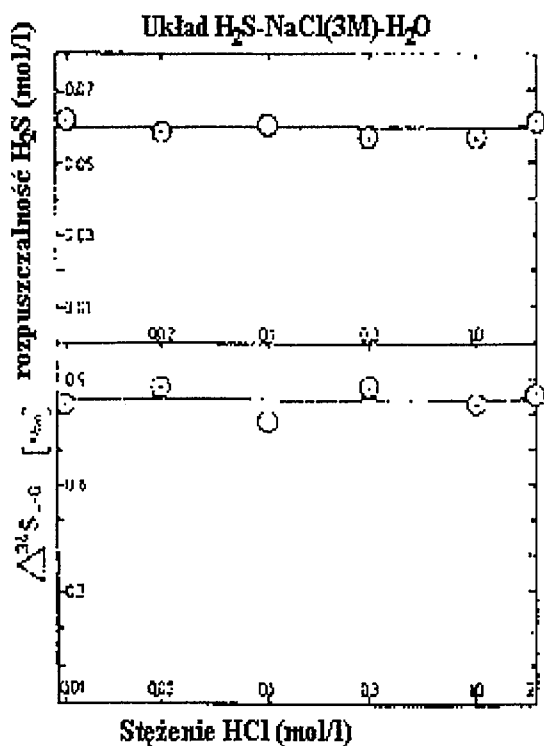
- **Wpływ stężenia H^+ roztworu wodnego na jednostkowy współczynnik podziału izotopowego**

Zmiana stężenia kwasu HCl w zakresie 0,001–2 mol/l, w układzie $\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{NaCl}(3\text{M})-\text{H}_2\text{O}$ nie wpływa na wielkość efektu izotopowego, a izotop cięższy koncentruje się w fazie wodnej (rys. 4).

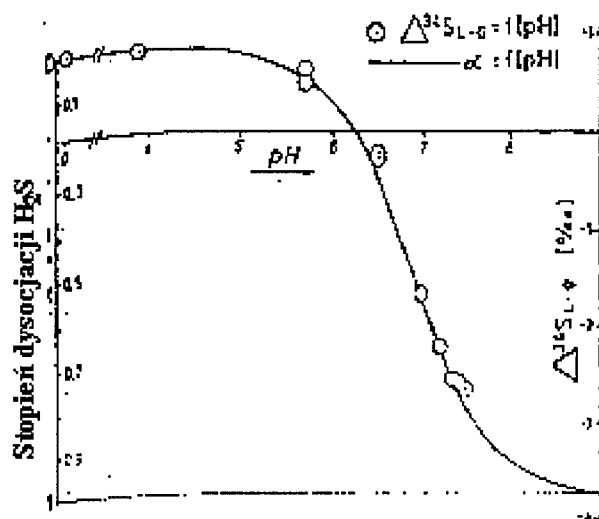
W zakresie pH od 5 do 7 następuje zmiana zwrotu efektu izotopowego (rys. 5). Przy pH większym od 5,5 izotop cięższy koncentruje się w fazie gazowej. Zjawisko to można objaśnić tym, że w przypadku roztworów kwaśnych wymiana następuje pomiędzy H_2S gazowym i H_2S rozpuszczonym w wodzie, a w przypadku roztworów alkalicznych wymiana izotopowa następuje pomiędzy H_2S gazowym i roztworami siarczków. Zmiana zwrotu efektu izotopowego jest zatem spowodowana różnicą stanu H_2S (gaz) i Na_2S w roztworze wodnym.

- **Wpływ temperatury na współczynnik podziału q**

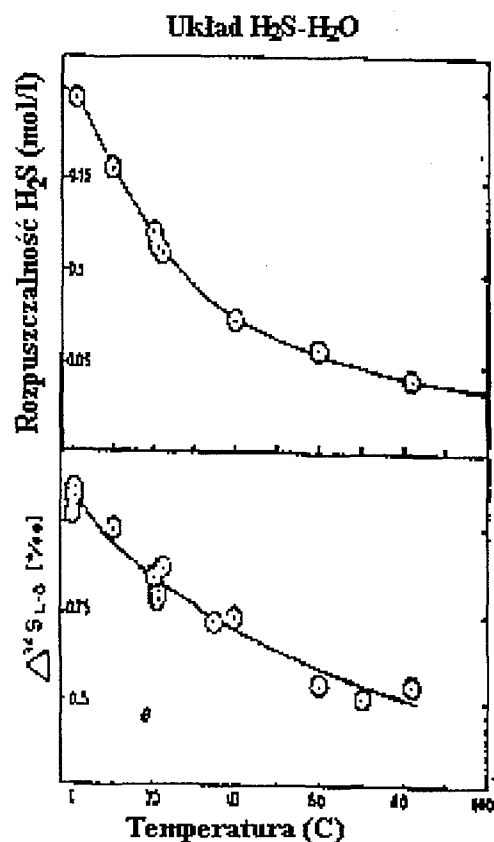
Wzrost temperatury powoduje zmniejszenie jednostkowego współczynnika podziału izotopów. Wynika to z faktu, że wzrost T powoduje wzrost stałych dysocjacji k' (H_2^{32}S) i k^* (H_2^{34}S). Równocześnie wzrasta stosunek k'/k^* , co prowadzi do większego wzbogacenia fazy wodnej w ^{32}S . Rozpuszczalność H_2S zmniejsza się, co z kolei wpływa na wzrost stopnia dysocjacji α i wzbogacenia w izotop siarki 32. Zależność q od temperatury przedstawia rys.6.



Rys.4. Efekt izotopowy siarki w układzie $H_2S-HCl-NaCl(3M)-H_2O$ przy $T=20^\circ C$, $p=1$ bar.



Rys.5. Stożenie dysocjacji H_2S i efekt izotopowy siarki w funkcji pH.



Rys.6. Wpływ temperatury na współczynnik podziału, układ H₂S-H₂O w T=0–80°C, ciśnienie 1 bar, wzbogacenie roztworu w izotop ³⁴S.

• **Wpływ ciśnienia na wielkość współczynnika separacji izotopów siarki**

Wykonano pomiary dla dwóch wartości ciśnienia i dla dwóch układów. Wyniki przedstawione są w tabeli 3.

Tabela 3. Wartość q dla dwóch wartości ciśnienia i dla dwóch układów.

Temperatura [°C]	Ciśnienie [bar]	Układ	q	Δ ³⁴ S _{L-G} (‰)	ΔΔ(‰)
25	1,0	H ₂ S-H ₂ O	1,00080	+0,80	+0,1
25	1,7	H ₂ S-H ₂ O	1,00090	+1,90	+0,1
25	1,0	H ₂ S-NaOH-H ₂ O	0,99740	-2,60	+0,47
25	1,7	H ₂ S-NaOH-H ₂ O	0,99787	-2,13	+0,47

Z danych wynika, że wraz ze wzrostem ciśnienia wzrasta efekt izotopowy. Jest to związane ze wzrostem rozpuszczalności H₂S.

5. ELEMENTY TEORII EFEKTÓW IZOTOPOWYCH

5.1. Stała równowagi reakcji wymiany izotopowej

Ogólnie reakcję wymiany izotopowej można zapisać w postaci:



W podanym wyrażeniu AX_n , BX_m oznaczają dwie różne cząsteczki, w skład których wchodzi atomy pierwiastka X. Pierwiastek ten ma dwa izotopy lekki X i ciężki X^* . Cząsteczki wymieniają odpowiednio nx atomów pierwiastka X. W celu zapisania bilansu założono, że w reakcji (11) bierze udział $m+n$ cząsteczek po lewej i prawej stronie równania.

W wyniku różnic w poziomach energetycznych cząsteczek zawierających izotopy o różnych masach zachodzi wymiana izotopowa. Miarą przesunięcia składu izotopowego jest stała równowagi K, wyrażająca stosunek iloczynu stężeń molowych produktów reakcji do iloczynu stężeń składników wchodzących do reakcji po ustaleniu się stanu równowagi [1,23-26]:

$$K = \frac{[AX_n^*]^m [BX_m]^n}{[AX_n]^m [BX_m^*]^n} \quad (12)$$

Stosunek stężeń molowych izotopu ciężkiego do lekkiego w cząsteczkach AX_n i BX_m jest definiowany jako jednostkowy współczynnik rozdzielania [2]:

$$q = [X^*/X]_{AX_n} / [X^*/X]_{BX_m} \quad (13)$$

Porównując wzory (12) i (13) otrzymujemy zależność między q i K

$$q = K^{1/n+m} \quad (14)$$

W przypadku, gdy wymienione są tylko pojedyncze atomy w cząsteczkach, to $q = K$, a reakcję wymiany izotopowej opisuje równanie (2).

5.2. Funkcja rozdziału Q (suma statystyczna stanów), stosunek funkcji podziału

Każdy ze składników w równaniu (2) to określony typ cząsteczek, które mogą gromadzić różne ilości energii w swym ruchu postępowym, oscylacyjnym i rotacyjnym oraz ruchu elektronów i w spinach jądrowych. Z każdym rodzajem cząsteczek można związać wielkość Q, zwaną funkcją podziału lub sumą statystyczną stanów [23,24]. Funkcję rozdziału można rozłożyć na czynniki odpowiadające poszczególnym składowym rodzajom energii cząsteczek, a zatem energiom ruchu oscylacyjnego, postępowego i rotacyjnego oraz energii elektronów i energii spinów jądrowych.

$$Q = Q_{\text{post}} Q_{\text{osc}} Q_{\text{rot}} Q_{\text{el}} Q_{\text{sp}} \quad (15)$$

Każdą funkcję rozdziału odpowiadającą poszczególnym składowym rodzajom energii cząsteczek otrzymuje się przez sumowanie po wszystkich możliwych kwantowych stanach energetycznych według zależności:

$$Q_i = g_1 e^{-E_1/kT} + g_2 e^{-E_2/kT} + \dots = \sum g_i e^{-E_i/kT} \quad (16)$$

gdzie: g - ciężar statystyczny stanu kwantowego, E - energia stanu, k - stała Boltzmana, T - temperatura bezwzględna.

Aby teoretycznie obliczyć stałą wymiany izotopowej K wystarczająca jest znajomość stosunków funkcji rozdziału dla porównywalnych cząsteczek izotopowych. Stosunki całkowitych funkcji rozdziału (Q^*/Q) są iloczynami stosunków funkcji rozdziału dla poszczególnych rodzajów energii.

- **Stosunek translacyjnych funkcji rozdziału:**

$$(Q^*/Q)_{tr.} = (M^*/M)^{3/2} \quad (17)$$

gdzie M^* , M - masa cięższego i lżejszego izotopu.

- **Stosunek rotacyjnych funkcji rozdziału:**

$$(Q^*/Q)_{rot.} = (I^*/I) (s/s^*) \quad (18)$$

gdzie: s^* , s - liczby symetrii ciężkiego i lekkiego izotopu; I^* , I - momenty bezwładności ciężkiej i lekkiej cząsteczki dwuatomowej.

Dla wieloatomowej stosunek rotacyjnych funkcji rozdziału ma postać:

$$(Q^*/Q)_{rot.} = (A^*B^*C^*/ABC)^{1/2} (s/s^*) \quad (19)$$

- **Stosunek oscylacyjnych funkcji rozdziału:**

$$(Q^*/Q)_{osc.} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{1 - \exp(-hc\omega_{1i}/kT)}{1 - \exp(-hc\omega_{2i}/kT)} \exp \sum_{i=1}^{3n-6} (\omega_{1i} - \omega_{2i}) \frac{hc}{2kT} \quad (20)$$

$$u_i = hc\omega_i / kT \quad (21)$$

gdzie: ω - częstość drgań, c - prędkość światła, h - stała Plancka, k - stała Boltzmana, T - temperatura w skali Kelwina.

$$(Q^*/Q)_{osc.} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{1 - \exp(-u_{1i})}{1 - \exp(-u_{2i})} \exp \sum_{i=1}^{3n-6} (u_{1i} - u_{2i})/2 \quad (22)$$

Uwzględniając podane powyżej zależności, stosunek funkcji podziału dla molekuł wieloatomowych ma postać:

$$\begin{aligned}
 (Q^*/Q) &= (M^*/M)^{3/2} (A^*B^*C^*/ABC)^{1/2} (s/s^*) \\
 &\pi_{i=1}^{3n-6} \frac{1 - \exp(-u_{1i})}{1 - \exp(-u_{2i})} \exp \sum_{i=1}^{3n-6} (u_{1i} - u_{2i})/2 \quad (23)
 \end{aligned}$$

Uwagi ogólne dotyczące obliczeń funkcji rozdziału [27].

Każda chemiczna cząsteczka posiada $3n$ stopni swobody związanych z ruchem translacyjnym, oscylacyjnym i rotacyjnym cząsteczki:

- trzy stopnie swobody związane z ruchem postępowym, translacyjnym;
- $(3n-6)$ w przypadku cząsteczki nieliniowej i $(3n-5)$ w przypadku liniowej oscylacyjnych stopni swobody, tj. niezależnych oscylacyjnych sposobów drgań;
- dwa rotacyjne stopnie swobody - gdy cząsteczka jest liniowa i 3 rotacyjne stopnie swobody gdy jest nieliniowa;
- atomy i cząsteczki chemiczne posiadają stopnie swobody uwzględniające spin jądra oraz stopnie swobody związane z wewnętrznym ruchem elektronów.

5.3. Wyznaczanie stałej równowagi reakcji wymiany izotopowej dla molekuł wieloatomowych

Rozważania dotyczące teoretycznego wyznaczenia współczynnika podziału izotopowego, a zatem i stałej równowagi reakcji, zostały zapoczątkowane przez Urey'a w 1947 roku [25]. Z rozważań tych wynika, że w celu wyznaczenia stałej równowagi K wystarczająca jest znajomość stosunków funkcji podziału. Jeżeli obie strony równania (23) pomnożymy przez $(m_1/m_2)^{3/2n}$ oraz prawą stronę pomnożymy i podzielimy przez $\pi_i (u_{1i}/u_{2i})$, to otrzymujemy:

$$(M^*/M)^{3/2} (A^*B^*C^*/ABC)^{1/2} (s/s^*) (m/m^*)^{3/2n} \pi_{u_i/u_i^*} = 1 \quad (24)$$

Wówczas równanie (23) ma postać:

$$(Q^*/Q) (m/m^*)^{3/2n} = (s/s^*) \pi_i \frac{\exp(-u_{i^*}/2) [1 - \exp(-u_i)]}{\exp(-u_i/2) [1 - \exp(-u_{i^*})]} \quad (25)$$

Gdy przyjmiemy, że $(Q^*/Q) (m/m^*)^{3/2n} = (Q^*/Q)$, to równanie na stałą równowagi reakcji wymiany izotopowej będzie opisywała zależność:

$$K = (Q^*/Q')_B / (Q^*/Q')_A \quad (26)$$

Po tych przekształceniach w równaniu (25) jest tylko jedna niewiadoma – częstość drgań molekuł. Stosunek liczb symetrii - czyli (s/s*) - dla molekuł, w których tylko jeden atom izotopowy ulega wymianie wynosi 1, ponieważ liczby symetrii dla izotopowych molekuł są jednakowe.

Obecnie obliczanie częstości drgań dla molekuł wieloatomowych nie sprawia istotnych kłopotów. Ponadto można je wyznaczyć doświadczalnie. Z punktu widzenia właściwości chemicznych cząsteczek ważne jest wyznaczenie stałych siłowych, ponieważ odzwierciedlają one siły wiążące elementy molekuly i charakteryzują jej reaktywność chemiczną. Wyznaczanie stałych siłowych jest jednak skomplikowane. Ponieważ nie każde drganie jest w spektroskopii aktywne i doświadczalnie, otrzymujemy mniej niż (3n-6) częstości drgań. Dla bardzo złożonych molekuł obliczenia takie są bardzo skomplikowane i, niestety, musimy posługiwać się przybliżeniami. Skutecznym sposobem usunięcia takich trudności jest badanie molekuł różniących się tylko składem izotopowym. Zmiana izotopów w molekule nie powoduje zmian stałych siłowych i geometrii rozkładu przestrzennego tzn. długości wiązań i kątów między wiązaniami, ponieważ nie zmienia rozkładu gęstości elektronowej. W widmach oscylacyjnych zmieniają się częstości i uzyskujemy nowe równania z tymi samymi niewiadomymi stałymi siłowymi. Trzeba jednak pamiętać, że założenie o jednakowych stałych siłowych w różniących się izotopowo molekułach jest tylko przybliżeniem [27].

Thode i Tudge [26] obliczyli teoretycznie stosunki funkcji podziału dla izotopów siarki, które przedstawia tabela 4. Warto jednak podkreślić, że obliczenia te dotyczą izotopów ^{32}S i ^{34}S (z wyjątkiem cząsteczki H_2S) i są wyprowadzone z dużym przybliżeniem.

Tabela.4. Częstości drgań molekuł zawierających izotopy siarki [26].

Molekuły	ω_1 *	ω_2	ω_3	ω_4	Literatura
H_2S^{32}	2611	1290	2684		Herzberg II (8,p.170)
H_2S^{34}	2610,77	1287,90	2679,45		calculated. Herzberg II p.169
H_2S^{36}	2610,57	1286,02	2675,38		calculated. Herzberg II p.169
S^{32}CN^-	2065,53	389,18(2)	752,81		calculated. Herzberg II p.174
S^{34}CN^-	2064,99	397,58(2)	743,02		calculated. Herzberg II p.174
S^{32}CO	2081,82	529,24(2)	859,09		calculated. Herzberg II p.174
S^{34}CO	2080,47	528,42(2)	847,77		calculated. Herzberg II p.174
CS_2^{32}	655,79	396,55(2)	1522,64		calculated. Herzberg II p.172
CS_2^{34}	636,24	394,70(2)	1515,56		calculated. Herzberg II p.172
S^{32}O_2	1151	519	1361		Herzberg II p.285
S^{34}O_2	1142,84	514,93	1343,75		calculated. Herzberg II p.169
S^{32}O_3	1069	652	1330(2)	532(2)	Herzberg II p.178
S^{34}O_3	1069	640,40	1310,65(2)	530,04(2)	calculated. Herzberg II p.178
$\text{S}^{32}\text{O}_4^{2-}$	980	451(2)	1113,60(3)	618,90(3)	Urey and Bradlej p. 1977
$\text{S}^{34}\text{O}_4^{2-}$	980	451(2)	1097,56(3)	615,55(3)	calculated Urey and Bradlej p. 1977
$\text{S}^{36}\text{O}_4^{2-}$	980	451(2)	1083,21(3)	612,30(3)	calculated Urey and Bradlej p. 1977

* ω - częstość drgań.

Dla molekuł wieloatomowych są podane 3 lub 4 wartości częstości drgań oscylacyjnych. W przypadku molekuł 3-atomowych nieliniowych otrzymujemy 3 stopnie swobody oscylacji, czyli w rzeczywistości są to trzy rodzaje drgań: dwa rozciągające (symetryczne, asymetryczne), związane ze zmianą długości wiązania, oraz jedno zginające, związane ze zmianą kąta między atomami. W przypadku molekuł więcej niż 3-atomowych otrzymujemy powyżej 6 stopni swobody oscylacji. Powoduje to, że następuje degeneracja częstości drgań (w tabeli 4 są to wartości podane w nawiasach). Symetria struktury wielu molekuł powoduje, że pewne oscylatory w molekułach mają takie same stałe siłowe oraz takie same poziomy energetyczne i częstości przejść w tych oscylatorach są identyczne. Drgania takie mogą być dwukrotnie lub trzykrotnie zdegenerowane, zależnie od liczby jednakowych oscylatorów w molekułe.

Molekuła n-atomowa, nieliniowa ma $3n-6$ stopni swobody i można ją rozpatrywać jako $(3n-6)$ oscylatorów. Każdy z tych oscylatorów (a nie są to oscylatory dwuatomowe) ma oddzielnie skwantowaną energię i do każdego odnoszą się reguły kwantowania i reguły wyboru.

Tabela 5. Stosunki funkcji podziału dla molekuł zawierających izotopy siarki [26].

	$\frac{S^{34}O_4^{2-}}{S^{32}O_4^{2-}}$	$\frac{S^{34}O_3}{S^{32}O_3}$	$\frac{S^{34}O_2}{S^{32}O_2}$	$\frac{S^{34}CO}{S^{32}CO}$	$\frac{CS_2^{34}}{CS_2^{32}}$	$\frac{S_8^{34}}{S_8^{32}}$	$\frac{S^{34}CN}{S^{32}CN}$	$\frac{S_2^{34}}{S_2^{32}}$	$\frac{H_2S^{34}}{H_2S^{32}}$	$\frac{PbS^{34}}{PbS^{32}}$	$\frac{S^{34}}{S^{32}}$	°C
Q_2	1,101	1,096	1,053	1,022	1,021	1,018	1,016	1,015	1,015	1,010	1,000	0
Q_1	1,088	1,084	1,045	1,019	1,019	1,016	1,014	1,013	1,013	1,009	1,000	25
$S^{34}O_4^{2-}$	1,000	1,005	1,046	1,077	1,078	1,082	1,084	1,085	1,085	1,090	1,101	0
$S^{32}O_4^{2-}$		1,004	1,041	1,068	1,068	1,071	1,073	1,074	1,074	1,078	1,088	25
$S^{34}O_3$		1,000	1,041	1,072	1,073	1,077	1,079	1,080	1,080	1,085	1,096	0
$S^{32}O_3$			1,037	1,064	1,064	1,067	1,069	1,070	1,070	1,074	1,084	25
$S^{34}O_2$			1,000	1,030	1,031	1,034	1,036	1,037	1,037	1,043	1,053	0
$S^{32}O_2$				1,026	1,026	1,029	1,031	1,032	1,032	1,036	1,045	25
$S^{34}CO$				1,000	1,001	1,003	1,006	1,007	1,007	1,012	1,022	0
$S^{32}CO$					1,000	1,003	1,005	1,006	1,006	1,010	1,019	25
CS_2^{34}					1,000	1,003	1,005	1,006	1,006	1,011	1,021	0
CS_2^{32}						1,003	1,005	1,006	1,006	1,010	1,019	25
S_8^{34}						1,000	1,002	1,003	1,003	1,008	1,018	0
S_8^{32}							1,002	1,003	1,003	1,007	1,016	25
$S^{34}CN$							1,000	1,001	1,001	1,006	1,016	0
$S^{32}CN$								1,001	1,001	1,005	1,014	25
S_2^{34}								1,000	1,000	1,005	1,015	0
S_2^{32}									1,000	1,004	1,013	25
H_2S^{34}									1,000	1,005	1,015	0
H_2S^{32}										1,004	1,013	25
PbS^{34}										1,000	1,010	0
PbS^{32}											1,009	25
$S^{34} =$											1,000	0
$S^{32} =$												25

Każdy atom w molekule oddziałuje ze wszystkimi pozostałymi atomami, ale niejednakowo silnie. Do oddziaływań tych zaliczamy:

- przyciąganie elektronów przez jądra,
- odpychanie między jądrami,
- odpychanie między elektronami.

Układ sił powodujących powiązanie atomów w molekulę można byłoby dokładnie określić tylko wtedy, gdyby możliwe było dokładne rozwiązanie równania Schrodingera. Jednak ze względów rachunkowych jest to niemożliwe i wciąż jesteśmy zmuszeni stosować przybliżenia. W molekułach wieloatomowych mamy do czynienia z wieloma siłami różnie skierowanymi w przestrzeni i powodującymi skomplikowane ruchy oscylacyjne atomów [27].

Znajomość częstości drgań cząsteczek izotopowych pozwala obliczyć stosunki funkcji podziału, które przedstawia tabela 5. Obliczenia wykonano dla dwóch wartości temperatury 0 i 25°C.

Wyznaczenie wartości stosunku funkcji podziału pozwala na obliczenie stałej równowagi K, czyli na wyznaczenie teoretycznej wartości jednostkowego współczynnika podziału. W tabeli 6 podane są wartości stałej K dla kilku reakcji chemicznej wymiany izotopowej.

Tabela 6. Wartości stałej równowagi K dla wybranych reakcji wymiany izotopowej [1].

Reakcje wymiany izotopowej	Wartość K; T = 0°C	Wartość K; T = 25°C
$\text{H}_2^{34}\text{S} + {}^{32}\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}_2^{32}\text{S} + {}^{34}\text{SO}_4^{2-}$	1,085	1,074
$\text{H}_2^{34}\text{S} + {}^{32}\text{SO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2^{32}\text{S} + {}^{34}\text{SO}_2$	1,037	1,032
${}^{34}\text{S}^{2-} + {}^{32}\text{SO}_2 \leftrightarrow {}^{32}\text{S}^{2-} + {}^{34}\text{SO}_2$	1,053	1,045
${}^{34}\text{S}^{2-} + \text{H}_2^{32}\text{S} \leftrightarrow {}^{32}\text{S}^{2-} + \text{H}_2^{34}\text{S}$	1,015	1,013
${}^{34}\text{S}^{2-} + {}^{32}\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow {}^{32}\text{S}^{2-} + {}^{34}\text{SO}_4^{2-}$	1,101	1,088
$\text{Pb}^{34}\text{S} + {}^{32}\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Pb}^{32}\text{S} + {}^{34}\text{SO}_4^{2-}$	1,009	1,078
$\text{Pb}^{34}\text{S} + {}^{32}\text{SO}_2 \leftrightarrow \text{Pb}^{32}\text{S} + {}^{34}\text{SO}_2$	1,043	1,036

W przypadku rozdzielania izotopów w stanie równowagi termodynamicznej między fazą stałą i gazową oraz ciekłą i gazową jednostkowy współczynnik rozdziału izotopowego q opisać można zależnością:

$$\ln(q) = \frac{3}{2} \ln(m/m^*) + (g-g^*)/kT \quad (27)$$

gdzie g, g^* - energie swobodne przypadające na jeden atom.

Efekt rozdzielania izotopowego jest efektem czysto kwantowym, gdyż według klasycznej teorii $q=1$. W celu rozwiązania zagadnienia rozdzielania między fazami należy stosować te same metody jak dla reakcji wymiany izotopowej.

5.4. Wpływ temperatury na efekt izotopowy

Zależność współczynnika podziału izotopowego od temperatury da się opisać równaniem:

$$\ln(q) = AT^{-2} - BT^{-1} \quad (28)$$

gdzie A i B są to stałe.

Stałą A wiąże się z harmonicznymi drganiami cząsteczek w ich ruchu oscylacyjnym i rotacyjnym, stałą B z przesunięciem punktu zerowego energii drgań wewnętrznych [1]. Na ogół ze wzrostem temperatury $\ln(q) \rightarrow 0$, tj. $q \rightarrow 1$.

Zależność (28) jest znana również z badań nad separacją izotopów pierwiastków ciężkich, takich jak uran [28], bar [29], europ [30]. Również w tym przypadku uważa się, że stała A wiąże się z efektem wibracyjnym, a stała B z efektem pola jądrowego.

5.5. Zredukowana funkcja podziału (stosunek zredukowanej funkcji podziału RPFR)

W praktyce przy obliczaniu stałych równowag izotopowych korzysta się ze zredukowanej funkcji podziału f , a ściślej ze stosunku zredukowanej funkcji podziału $RPFR = (s/s^*)f$ i jest stosunkiem dwóch ilorazów – kwantowo-mechanicznej funkcji podziału podzielonej przez jej klasyczną wartość graniczną dla kompleksu izotopu cięższego oraz analogicznego ilorazu dla kompleksu izotopu lżejszego. Wartość RPFR ma zasadnicze znaczenie dla teoretycznego szacowania wartości granicznej efektu izotopowego i służy jako miara różnych efektów izotopowych, poza tym jest miarą współczynnika separacji izotopów q [23]. Współczynnik separacji izotopów w tym ujęciu dla reakcji (5) jest równy:

$$\ln q = \ln [(s/s^*)f]_{BX} - \ln [(s/s^*)f]_{AX} \quad (29)$$

gdzie stosunek (s/s^*) stanowi poprawkę na prawdopodobieństwo zajścia reakcji wymiany (podstawienia izotopowego) wynikającą z różnicy liczb masowych izotopów.

Gdy reakcja chemicznej wymiany izotopowej przebiega w układzie faz skondensowanych równanie (29) przyjmuje postać:

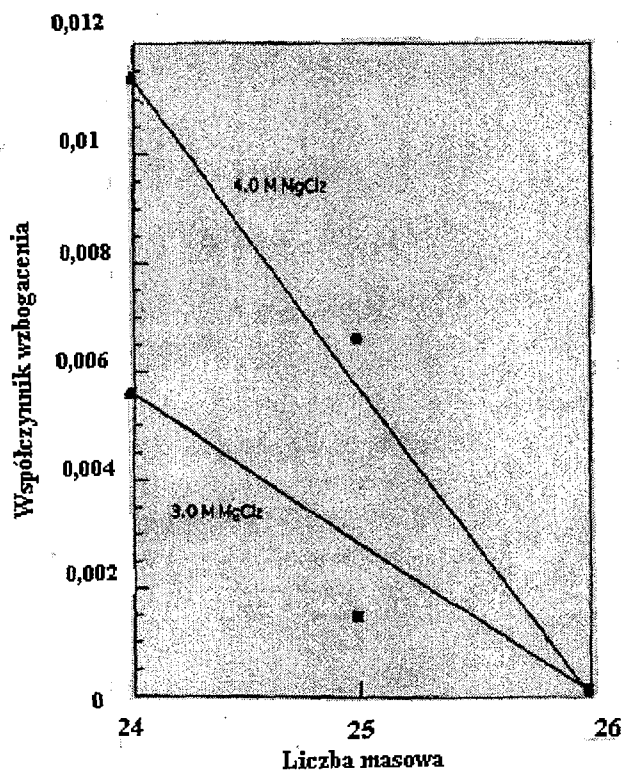
$$\ln(q) = \frac{1}{24} \left(\frac{h}{2\pi kT} \right)^2 \sum (1/M_{ii} - 1/M_{jj}) a_{ij} \quad (30)$$

gdzie a_{ij} oznacza trójwymiarową (w układzie kartezjańskim) stałą siłową odpowiadającą i -temu atomowi w jego położeniu równowagowym w trójwymiarowej molekuule kompleksu.

Z zależności (29) i (30) oraz rozważań przedstawionych w poprzednich paragrafach wynika, że $\ln(q)$ powinien być wprost proporcjonalny do różnicy masy rozdzielanych izotopów (Δm) i odwrotnie proporcjonalny do iloczynu mas ($m_1 \times m_2$). Dane doświadczalne nie zawsze potwierdzają taką zależność.

5.6. Inne niż energia wibracyjna czynniki powodujące powstanie efektu izotopowego

W ciągu ostatnich kilku lat w trakcie separacji izotopów U, Yb, Gd, Ba, Sr, Zn, Fe, Mg [31-35] stwierdzono odchylenia od prostych zależności masowych. Dane dla najbliższego z nich - magnezu - pokazane są na rys. 7. Wynika z niego, że nieparzysty izotop ^{25}Mg nie leży na linii prostej wyznaczonej przez izotopy parzyste ^{24}Mg i ^{26}Mg . Takie odchylenie zostało nazwane efektem "even-odd" i powiązane z nieparzystą ilością neutronów w jądrze.



Rys.7. Efekt izotopowy magnezu.

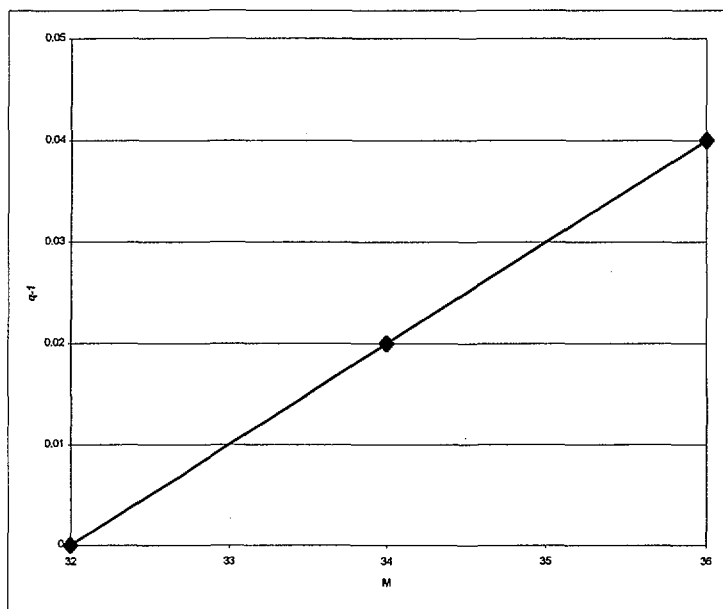
Obecnie uważa się, że klasyczna teoria efektów izotopowych, zajmująca się głównie energią wibracyjną molekuł, nawet po wniesieniu poprawek, np.: na nieharmoniczność drgań, nie oddaje wartości mierzonych eksperymentalnie efektów izotopowych. Obok efektu wibracyjnego większe niż do tej pory znaczenie mogą mieć specyficzne własności jąder izotopowych, które działają na orbitale elektronowe. Według J. Bigeleisena [28] całkowity efekt izotopowy uranu w układzie red.-oks. U(VI)/U(IV) jest sumą efektu wibracyjnego i efektu pola jądrowego:

$$\ln(q) = \ln(q_0) + \ln K_{fs} \quad (31)$$

Efekt pola jądrowego jest w przypadku uranu 2,5 raza większy od efektu wibracyjnego i ma zwrot przeciwnie do niego skierowany. W miarę zmniejszania się M stosunek K_{fs}/q maleje. Według ostatnich danych [36] dla pary izotopowej $^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$ stosunek

$K_{fs}/q = 1$, co oznacza, że oba efekty się znoszą. Tej pary izotopów nie można rozdzielić chemicznie.

Podobnie złożony charakter mogą mieć efekty izotopowe innych pierwiastków znacznie lżejszych od uranu, np. siarki. Nie ma na to jednak dowodów eksperymentalnych. W literaturze znaleziono tylko jedną pracę zajmującą się trzema parzystymi izotopami siarki [19] opisaną w paragrafie 4.2 w tabeli 2. Zależność zmierzonych współczynników separacji od masy przedstawiono na rys. 8, z którego wynika że izotopy parzyste siarki spełniają w granicach błędów prostą zależność masową; nic nie wiadomo natomiast o współczynnikach separacji dla par izotopowych z udziałem izotopu ^{33}S .



Rys.8. Efekt izotopowy siarki.

Wydaje się, że wyznaczenie współczynników separacji dla wszystkich izotopów siarki byłoby ciekawym przyczynkiem do chemii izotopów, tym bardziej, że precyzja oznaczeń w pracy [19] nie była najlepsza.

6. PODSUMOWANIE

W celu dokonania analizy izotopowej siarki badaną próbkę przygotowuje się chemicznie przeprowadzając ją w SO_2 , który w stanie gazowym wprowadzany jest do źródła jonów spektrometru mas. Pomiar wierzchołków widma mas 64 i 66 umożliwia wyznaczenie składu izotopowego. Jednak stosunek wierzchołków 66/64 nie odpowiada dokładnie stosunkowi zawartości siarki 32 i 34. Konieczne jest zatem uwzględnienie poprawki na skład izotopowy tlenu.

W olbrzymiej większości prac dotyczących efektów izotopowych siarki badano współczynniki separacji pary izotopowej [$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$]. Dane o separacji izotopów ^{33}S i ^{36}S są nieliczne, zapewne z powodu trudności analitycznych.

W literaturze omówione są reakcje z udziałem izotopów siarki, mające zarówno duże znaczenie geologiczne, biologiczne, jak i przemysłowe. Opisane są szczegółowo różne reakcje wymiany izotopowej, z których najdokładniej zbadano układ $(\text{H}_2\text{S})_{\text{gaz}}-(\text{H}_2\text{S})_{\text{aq}}$. Zbadano wpływ szeregu czynników na wielkość jednostkowego współczynnika podziału q (teoretycznie jednostkowy współczynnik podziału izotopowego wynosi 1,000), np.: temperatury (wraz z jej wzrostem współczynnik podziału maleje), HCl , FeCl_2 . Interesujący jest również fakt, że w obecności NaOH (powyżej 0,04 mol/l) efekt izotopowy zmienia zwrot, tzn. w izotop cięższy wzbogacana jest faza gazowa.

Istnieją metody teoretycznego obliczania efektów izotopowych. Obliczanie częstości drgań i stałych siłowych dla dużych molekuł jest jednak skomplikowane, ponieważ przy ich wyznaczaniu musimy posługiwać się przybliżeniami, np. zakładamy, że molekuly różniące się izotopami mają takie same stałe siłowe.

Dane doświadczalne nie zawsze potwierdzają, wynikającą z teorii prostoliniową zależność $\ln(q)$ od Δm . Odstępstwo od tej zależności wykazują zarówno ciężkie pierwiastki (np. uran), jak i lżejsze (żelazo, magnez). Zbadanie zależności masowej siarki z uwzględnieniem wszystkich izotopów byłoby ciekawym przyczynkiem do najnowszych poglądów na temat chemii izotopów.

7. LITERATURA

- [1]. Żuk W.: Spektrometria mas i elektromagnetyczna separacja izotopów. PWN, Warszawa 1980, 489s.
- [2]. Rees B.W.: *Geochim. et Cosmochim. Acta* **42**, 383-389 (1978).
- [3]. Mcewing C.E., Thode H.G., Rees C.E.: *Geochim. et Cosmochim. Acta* **44**, 565-571 (1980).
- [4]. Hałas S., Jasionowski M., Peryt T.M.: *Przegląd Geologiczny* **44**, 1054-1056 (1996).
- [5]. Thode H.G., Monster J., Dunford H.B.: *Geochim. et Cosmochim. Acta* **25**, 159-174 (1961).
- [6]. Colenan M.L., Moore M.P.: *Anal. Chem.* **50**, 1594-1595 (1978).
- [7]. Robinson B.W., Kusakabe M.: *Anal. Chem.* **47**, 1179-1182 (1975).
- [8]. Fritz P., Drimme R.J., Nowicki V.K.: *Anal. Chem.* **46**, 164-166 (1974).
- [9]. Hałas S., Wolacewicz W.P.: *Anal. Chem.* **53**, 686-689 (1981).
- [10]. Westage L.M., Anderson T.F.: *Anal. Chem.* **54**, 2136-2139 (1982).
- [11]. *Anal. Chem.* **44**, 1542-1543 (1972).
- [12]. Giesemann A., Jager H.J., Norman A.L., Krouse H.R., Brand W.A.: *Anal. Chem.* **66**, 2816-2819 (1994).
- [13]. Yanagisawa F., Sakai H.: *Anal. Chem.* **55**, 985-987 (1983).
- [14]. Krouse H.E., Veda A.: *Studies on sulphur isotope variations in nature. Viena 17-20 June 1985*, pp. 113-121.
- [15]. Thode H.G., Macnamara J., Collins C.B.: *Can. J. Research* **B27**, 361-373 (1950).
- [16]. Hałas S.: *Studies on sulphur isotope variations in nature. Viena 17-20 June 1985*, pp. 105-111.
- [17]. Czamanske G.K., Rye R.O.: *Economic Geology* **69**, 17-25 (1974).

- [18]. Robinsn B.W.: Studies on sulphur isotope variations in nature. Viena 17-20 June 1985, pp. 31-48.
- [19]. Stewart D.W., Cohen K.: J Chem. Physics **8**, 904-907 (1940).
- [20]. Thode H.G., Graham R.L., Ziegler J.A.: Can. J. Research **B23**, 40-47 (1945).
- [21]. Park W.K., Michaels E.D.: Separation Science and Technology **28(1-3)**, 477-486 (1993).
- [22]. Gessler R., Gehlen K.: Fresenius Z. Anal. Chem. **324**, 130-136 (1986).
- [23]. Zieliński M.: Efekty izotopowe w chemii. PWN, Warszawa 1979, 274s.
- [24]. Selecki A.: Rozdzielanie izotopów naturalnych. PWN, Warszawa 1965.
- [25]. Urey H.C.: J. Chem. Society. 562-581 (1947).
- [26]. Tudge A.P., Thode H.G.: Can. J. Research **B28**, 567-578 (1950).
- [27]. Kęcki Z.: Podstawy spektroskopii molekularnej. PWN, Warszawa 1998, 336s.
- [28]. Bigeleisen J.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **93**, 9393-9396 (1996).
- [29]. Chang Z., Nomura M., Motomiya K., Fujii Y.: J. Chem. Soc. Trans. **92(22)**, 4485-4489 (1996).
- [30]. Ismail I., Nomura M., Fujii Y.: J. Nuclear Sci. Technology **35**, 801-807 (1998).
- [31]. Dembiński W., Poniński M., Fiedler R.: Sep. Sci. Technol. **33(11)**, 1693-1701 (1998).
- [32]. Dembiński W., Gronek. K.: J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters **175(6)**, 437-443 (1993).
- [33]. Dembiński W., Mioduski T.: J Radioanal. Nucl. Chem., Letters **199(2)**, 159-171 (1995).
- [34]. Dembiński W.: Wiadomości Chemiczne, **9/10** (1999), w druku.
- [35]. Mioduski T.: Comments Inorg. Chem., **31(1-3)**, 175-193 (1999).
- [36]. Nishisawa K., Maeda Y., Kawashiro F., Fuji T., Yamamoto T., Hirata T.: Sep. Sci. Technol., **33**, 2101 (1998).

UKD: 543.5, 553.366.1, 621.039.3, 621.039.8

INIS: B11.20

SŁOWA KLUCZOWE: SIARKA, EFEKTY IZOTOPOWE SIARKI, STOSUNKI
IZOTOPOWE SIARKI, SPEKTROMETRIA MAS