

$^{131}\text{I}$  und  $^{106}\text{Ru}$  werden aus diesem Gas an Aktivkohle ausgetrennt. Bei  $80^\circ\text{C}$  und einer linearen Strömungsgeschwindigkeit des Kohlendioxids von  $5.2\text{ cm/s}$  ist ein Dekontaminationsfaktor  $D \geq 10^5$  für  $^{106}\text{Ru}$  und  $^{131}\text{I}$  realisierbar, solange sich die dafür erforderliche Schichthöhe von  $4\text{ cm}$  unter dem Einfluß des strömenden Kohlendioxids im Sinne einer Gas-Festkörperchromatographie verschieben kann. Die untersuchten Aktivkohlen haben BET-Oberflächen zwischen  $950$  und  $2500\text{ m}^2/\text{g}$ ; die Kapazität für Jod beträgt bei  $80^\circ\text{C}$  und Sättigung des  $\text{CO}_2$  mit  $J_2$   $1.1$  bis  $2.9\text{ g pro g Aktivkohle}$ .

Zur Abtrennung der Spaltedelgase (Konzentration in der Größenordnung  $1\text{ mg/Nm}^3$ ) wird  $\text{CO}_2$  reversibel an einen  $5\text{-\AA}$ -Molekularsiebzeolith gebunden, dessen Zwischenkornvolumen mit Argon gefüllt ist und die Spaltedelgase aufnimmt. Durch Spülen des Zwischenkornvolumens mit  $\text{CO}_2$  nach Erreichen der  $\text{CO}_2$ -Sättigung des Molekularsiebzeoliths werden das Argon und die darin enthaltenen Spaltedelgase aus der Zeolithfüllung entfernt. Das vom Molekularsiebzeolith desorbierte  $\text{CO}_2$  ist bei einem Dekontaminationsfaktor von  $6 \times 10^3$  für  $^{85}\text{Kr}$  aus  $\text{CO}_2$  weitgehend aktivitätsfrei, während das mit  $^{85}\text{Kr}$  angereicherte Argon als konzentrierter gasförmiger Abfall bei  $-78^\circ\text{C}$  in Aluminiumflaschen an Aktivkohle gebunden wird. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur baut sich ein Druck von  $7\text{ atm}$  in der Flasche auf. Die Beladungskapazität des Molekularsiebzeoliths für  $\text{CO}_2$  beträgt innerhalb der Extreme ( $25^\circ\text{C}$ ,  $600\text{ Torr}$  bei der Adsorption und  $150^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ Torr}$  bei der Desorption)  $20\%$  des Eigen gewichtes der Zeolithfüllung.

Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurde eine halbtechnische Anlage für die kontinuierliche Reinigung von ständig  $2.5\text{ Nm}^3\text{ CO}_2$  in Jülich in der Heißen Zelle erstellt.

[\*] Dr. M. F. Lepold  
Farbenfabriken Bayer AG  
509 Leverkusen-Bayerwerk

### Kohlendioxid-Absorption in gepufferten Arsenitlösungen

Von A. Löwe (Vortr.), N. Neth und K. Dialer [\*]

Die Absorption — genauer gesagt die Reaktion — von Kohlendioxid in Wasser wird durch Arsenitionen beschleunigt. Diese Tatsache wird für  $\text{CO}_2$ -Wäschern nach dem „Vet coke“-Verfahren industriell genutzt. Von dieser technischen Anwendung abgesehen bietet das Absorptionssystem außerdem die interessante Möglichkeit, spezifische Austauschflächen in Absorbern zu messen. Für diesen Zweck muß die pH-abhängige Katalysatorkonzentration durch einen Puffer möglichst konstant gehalten werden, um Verarmungsscheinungen in der Absorptionsgrenzschicht entgegenzuwirken. Wählt man, wie es naheliegt, einen Carbonat-Puffer, so ist nach den thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten bei einem Pufferverhältnis (Carbonat/Hydrogencarbonat) von eins die arsenige Säure zu über neunzig Prozent dissoziiert.

Untersuchungen der Gleichgewichte in Arsenitlösungen mit Carbonatpuffern haben jedoch ergeben, daß die Berechnungen aufgrund thermodynamischer Konstanten oder mit Konstanten, die in Abhängigkeit von der Ionenstärke mit großen Überschüssen an Neutralsalzen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) ermittelt worden waren, zu falschen Ergebnissen über die Zusammensetzung der Lösungen führen.

Die Dissoziationsgrade der arsenigen Säure sind z. T. weit aus geringer als bisher geschätzt wurde. Außerdem ändert sich die Hydrolysekonstante des Arsenits empfindlich mit dem Dissoziationsgrad und mit geringen Zugaben von Neutralsalzen. Die Angabe von Ionenstärken oder von Pufferverhältnissen, besonders wenn sie auf eingewogene Mengen bezogen sind, ist daher wenig charakteristisch für diese Absorptionslösungen.

Mit zunehmender Carbonisierung einer bestimmten Lösung wird die Hydrolysekonstante des Carbonats größer, die des Arsenits kleiner. Das ist im Hinblick auf die erwähnten

Grenzschichtverarmungen ein glücklicher Umstand, da sich im wesentlichen nur das Pufferverhältnis ändert, während die Katalysatorkonzentration praktisch konstant bleibt.

Kinetische Messungen in einem Filmabsorber bei verschiedenen  $\text{CO}_2$ -Drucken und Verweilzeiten ergaben auch keinen Hinweis auf Grenzschichtverarmungen. Zur genauen Auswertung der Messungen mußte berücksichtigt werden, daß die „Endeffekte“ von der Absorptionsgeschwindigkeit abhängen und nicht durch Messungen der physikalischen Absorption vorherbestimmt werden können.

[\*] Dr. A. Löwe, Dipl.-Chem. N. Neth und Prof. Dr. K. Dialer  
1. Institut für Technische Chemie der Universität  
7 Stuttgart, Böblinger Straße 70

### Die Gitterschwingungsspektren von Schwermetallthiospinellen

Von H. D. Lutz [\*]

Die IR-Absorptionsspektren der Thiospinelle:  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{HgCr}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CrGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CrIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{MnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CoIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{NiIn}_2\text{S}_4$  und  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  haben im Bereich  $300$ – $450$ ,  $230$ – $350$ ,  $170$ – $300$  und  $70$ – $120\text{ cm}^{-1}$  vier meist sehr scharfe Absorptionsmaxima, die den vier IR-aktiven Schwingungen des Typs  $\text{F}_{1u}$  entsprechen.

Aus den Schwingungsformen [1] der Gitterschwingungen des Spinellgitters geht hervor, daß alle Atome der Basiszelle an den IR-aktiven Schwingungen beteiligt sind. Die Spezies der IR-inaktiven Schwingungstypen lassen sich aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften streng in Schwingungen von  $\text{M}^{\text{II}}\text{S}_4$ -Tetraedern und in Schwingungen von  $\text{M}^{\text{III}}_4\text{S}_4$ -Würfeln trennen. Die Zuordnung der Absorptionsmaxima zu den IR-aktiven Schwingungen erfolgte unter Zugrundelegung des Einflusses der Masse der Atome auf die Lage der Schwingungen, des Wellenzahlverhältnisses der Maxima einander entsprechender Oxo- und Thiospinelle sowie der Intensität der Schwingungen.

Die beiden kurzweligen, sehr intensiven Gitterschwingungen werden in der Reihe vom  $\text{MnCr}_2\text{S}_4$  zum  $\text{ZnCr}_2\text{S}_4$  trotz zunehmender Masse der Metallatome zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Die daraus zu schließende starke Zunahme der Kraftkonstanten steht mit einer entsprechenden Abnahme der  $\text{CrS}$ - und der  $\text{SS}$ -Abstände im Gitter und einer zunehmenden Stauchung der  $\text{M}^{\text{II}}\text{S}_4$ -Tetraeder in Zusammenhang. In den Spektren der in der inversen Spinellstruktur kristallisierenden Indiumthiospinelle ist die kurzwelligste Schwingung intensiver als die nächstfolgende; in den Spektren der im Normaltyp kristallisierenden Chromthiospinelle ist es umgekehrt. Diese Umkehr der Intensitäten der beiden kurzweligen Absorptionsmaxima kann man als eine Folge des Austausches der  $\text{M}^{\text{II}}$ -Ionen auf den Tetraederplätzen durch höherwertige Ionen interpretieren.

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. D. Lutz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln, Zülpicher Straße 47

[1] H. D. Lutz, Z. Naturforsch. 24a, 1417 (1969).

### Über die $\alpha$ -Strahlung des $^{228}\text{Ac}(\text{MsTh}_2)$ . Eine neue $\alpha$ -Verzweigung in der Thorium-Zerfallsreihe

Von F. Lux (Vortr.) und N. Kaubisch [\*]

Aufgrund der Theorien über den  $\alpha$ -Zerfall wurde für  $^{228}\text{Ac}(\text{MsTh}_2)$ , ein Glied der Thorium-Zerfallsreihe, eine  $\alpha$ -Verzweigung mit der Zerfallsenergie von etwa  $4.6\text{ MeV}$  und dem Verzweigungsverhältnis von  $0.8 \cdot 10^{-8}$  oder  $3.5 \cdot 10^{-8}$  abgeschätzt.

Für die experimentelle Prüfung stand ein Präparat von  $8\text{ mCi}$   $^{228}\text{Ra}(\text{MsTh}_1)$  zur Verfügung, das außerdem  $10\text{ mCi}$   $^{226}\text{Ra}$  enthielt. Bei der radiochemischen Abtrennung und Reinigung des  $^{228}\text{Ac}$  mußte vor allem das  $^{226}\text{Ra}$  sorgfältigst entfernt werden, da seine  $\alpha$ -Strahlung von  $4.78\text{ MeV}$  den  $\alpha$ -

spektroskopischen Nachweis der vermuteten  $\alpha$ -Strahlung des  $^{228}\text{Ac}$  störte. Es mußten folgende Dekontaminationsfaktoren (DF) erreicht werden:  $10^9$  für Radium, je  $10^5$  für Blei als  $^{212}\text{Pb}(\text{ThB}) + ^{214}\text{Pb}(\text{RaB})$  und für Wismut als  $^{212}\text{Bi}(\text{ThC}) + ^{214}\text{Bi}(\text{RaC})$ ,  $10^2$  für  $^{228}\text{Th}(\text{RdTh})$ . Zum Ausarbeiten des Trennverfahrens dienten folgende Leitisotope:  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{140}\text{La}$  für  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{234}\text{Th}(\text{UX}_1)$ . Die Trennung und Reinigung des  $^{228}\text{Ac}$  gelang in drei Schritten:

1. Melken des  $^{228}\text{Ra}$ -Präparates durch eine  $\text{Ba}(\text{Ra})(\text{NO}_3)_2$ -Fällung mit rauchender Salpetersäure, dabei Reinigung des in Lösung verbleibenden  $^{228}\text{Ac}$  vom Radium um einen DF von  $10^3$ .
2. Feinreinigung des  $^{228}\text{Ac}$ : Zusatz von Thoriumträger, Thoriumhydroxidfällung (quantitative Mitfällung des  $^{228}\text{Ac}$ ) mit  $\text{CO}_2$ -freiem Ammoniak, einmaliges Umpfällen, DF für Radium  $10^4$ . Ionenaustauschertrennung (modifiziert nach den Angaben von Cabell<sup>[1]</sup>): Säule  $7.5 \cdot 100$  mm, Kationenaustauscher Dowex 50 W X 8, 200–400 mesh,  $60^\circ\text{C}$ . Aufgabe des Präparates: 5 ml 2 N HCl. Elutionen: 10 ml 2 N HCl (Elution von Blei, Wismut), 50 ml 1.5 N  $\text{HNO}_3$  (Elution von Radium), 10 ml 3 N  $\text{HNO}_3$ , 20 ml 6 N  $\text{HNO}_3$  (Elution von Actinium). DF: für Radium  $10^2$ , für Blei und Wismut je  $10^5$ , für Thorium  $10^4$ .
3. Präparation für die  $\alpha$ -Spektroskopie: Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung ( $\text{pH} = 2$ ) nach Iyer et al.<sup>[2]</sup>, Elektrolysedauer 30 min. Das Platin-Kathodeblättchen mit dem darauf abgeschiedenen Actinium wurde geglüht. Blättchendurchmesser 16 mm, Präparatdurchmesser 10 mm. Gesamtdauer des Trennungsganges: 135 min,  $^{228}\text{Ac}$ -Ausbeute 45 %.

Die  $\alpha$ -Spektren wurden unter Verwendung eines Silicium-Halbleiterdetektors aufgenommen. Die Meßkammer<sup>[3]</sup> wurde zwischen die Polschuhe eines homogenen Elektromagneten (Magnet eines ESR-Spektrometers von Varian) eingebaut, um die störende starke  $\beta$ -Strahlung des  $^{228}\text{Ac}$  in dem Magnetfeld von 9150 Oersted abzulenken. Die gesuchte  $\alpha$ -Linie des  $^{228}\text{Ac}$  war auf der niederenergetischen Flanke der  $\alpha$ -Linien von 5.34 und 5.42 MeV des  $^{228}\text{Th}$  zu erwarten, das sich im  $^{228}\text{Ac}$  als Tochterprodukt nachbildet. Dementsprechend ergab erst eine Computer-Analyse, daß im  $\alpha$ -Spektrum des  $^{228}\text{Ac}$ -Präparates eine bei  $^{228}\text{Ac}$  und seinen Folgeprodukten bisher nicht beobachtete  $\alpha$ -Linie der Energie ( $4.27 \pm 0.04$ ) MeV vorhanden ist, die nur dem  $^{228}\text{Ac}$  zugeordnet werden kann. Durch Vergleich dieser Linie mit der des  $^{228}\text{Th}$  errechnet sich ein  $\alpha$ -Verzweigungsverhältnis des  $^{228}\text{Ac}$  von  $(5.5 \pm 2.2) \cdot 10^{-8}$ .

Es wurde versucht, das durch  $\alpha$ -Zerfall des  $^{228}\text{Ac}$  entstehende  $^{224}\text{Fr}$  durch  $\alpha$ -Rückstoß abzutrennen und durch Abfallmessungen in einem Antikoinzidenzzähler zu identifizieren. Das Ergebnis war unter den gegebenen Versuchsbedingungen negativ. Danach liegt die Halbwertszeit des  $^{224}\text{Fr}$  vermutlich noch merklich unterhalb von 2 min, der Erfassungsgrenze in den  $^{232}\text{Th}$ -Spallations-Experimenten von Butement und Robinson<sup>[4]</sup>.

[\*] Doz. Dr. F. Lux und Dr. N. Kaubisch  
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule  
München  
8046 Garching bei München

- [1] M. J. Cabell, Canad. J. Chem. 37, 1094 (1959).  
[2] R. H. Iyer, H. C. Jain, M. V. Ramaniah u. C. L. Rao, Radiochim. Acta 3, 225 (1964).  
[3] L. Finsterwalder, Kerntechnik 7, 515 (1965).  
[4] F. D. S. Butement u. V. J. Robinson, J. inorg. nuclear Chem. 26, 1 (1964).

### Herstellung, Struktur und Eigenschaften von Bariumphosphiden

Von K.-E. Maass<sup>[\*]</sup>

Wir untersuchten das Zweistoffsystem Barium-Phosphor oberhalb  $500^\circ\text{C}$  bei 1 atm Argon. Die Phosphide wurden aus Bariummetallspänen und rotem Phosphor oder Phosphordampf (roter Phosphor) hergestellt.

Der seit 1956 mehrfach zitierte Schmelzpunkt der Verbindung  $\text{Ba}_3\text{P}_2$  von über  $3000^\circ\text{C}$  erwies sich als nicht zutreffend;  $\text{Ba}_3\text{P}_2$  schmilzt bei  $1340^\circ\text{C}$ . Seine Struktur wurde durch Röntgenpulveraufnahmen aufgeklärt:  $\text{Ba}_3\text{P}_2$  kristallisiert im  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Strukturtyp, im engeren Sinne im Anti- $\text{Ce}_2\text{S}_3$ -Typ. Es treten sehr kurze Metall-Metall-Abstände auf. Die Diskussion der Atomabstände und -koordinationen führt zur Annahme, daß Phosphor als Anion nicht mit voller negativer Ladung vorliegt, daß die Bindung Phosphor-Barium als weitgehend ionisch aufzufassen ist, und daß zwischen Bariumatomen metallische Bindungen bestehen, insgesamt also eine gemischt ionisch-metallische Bindung vorliegt.

Neben der stöchiometrischen Verbindung  $\text{Ba}_3\text{P}_2$ , die sich nicht bevorzugt im System bildet, existieren weitere sieben Bariumphosphide, die in einem vorläufigen Phasendiagramm zusammengestellt sind. Das phosphorreiche Polyphosphid ist  $\text{BaP}_3$ . Alle Phosphide sind schwarz und zeigen metallischen Glanz, der mit zunehmendem P-Gehalt abnimmt.  $\text{Ba}_3\text{P}_2$  hat bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von ca.  $10^5$  Ohm-cm. Bis auf  $\text{BaP}_3$  zersetzen sich alle Phosphide an Luft und in Wasser und Säuren unter Phosphinabgabe.

Die Unlöslichkeit von  $\text{BaP}_3$  und das zähe Erweichen von  $\text{BaP}_2$  und  $\text{BaP}_{1.82}$  deuten darauf hin, daß die Verbindungen hochpolymer sind.

Die Phosphide der Erdalkalimetalle nehmen eine deutliche Zwischenstellung zwischen den Sulfiden und Siliciden dieser Metalle beim Übergang von überwiegend ionischer Bindung bei den Sulfiden zu überwiegend metallisch-kovalenter Bindung in den Siliciden ein, wobei das Magnesiumphosphid mehr Verwandtschaft mit den Sulfiden, das System Barium-Phosphor dagegen mehr Ähnlichkeit zu den Silicidsystemen aufweist.

[\*] Dr. K.-E. Maass  
Max-Planck-Institut für Silikatforschung  
87 Würzburg  
Jetzt: Glaswerke Ruhr AG  
43 Essen

### Zur Kinetik der Umlagerung von Allylcarbiny-Anionen (3-Butenid-Ionen)

Von A. Maercker (Vortr.) und K. Weber<sup>[\*]</sup>

Im Gegensatz zu unsubstituierten 3-Butenyl-Grignardverbindungen (1),  $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{MX} = \text{MgBr}$ , bei denen die Einstellung des Gleichgewichtes (1a)  $\rightleftharpoons$  (1b) schon bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch gut zu verfolgen ist<sup>[1]</sup>, verläuft die Umlagerung bei den in 3-Stellung substituierten Analoga (1),  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{MX} = \text{MgBr}$ , erst bei  $80^\circ\text{C}$  mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Die  $\beta$ -deuterierte Grignardverbindung (1b) ist aufgrund eines sekundären thermodynamischen Isotopeneffektes im Gleichgewicht bevorzugt ( $K_p^{80^\circ\text{C}} = 1.27 \pm 0.07$ ). Die angenommene Cyclopropylmethyl-Grignard-Zwischenstufe (2), läßt sich weder chemisch noch NMR-spektroskopisch nachweisen. Ebenso wenig ist eine Umlagerung zum viergliedrigen Ring (3a), (3b) oder die Wanderung des Deuteriums in die Vinylstellungen (1c) zu beobachten; eine Cyclobutyl-Zwischenstufe (3b) im Gleichgewicht kann also — selbst für  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$  — mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

