

^{131}J und ^{106}Ru werden aus diesem Gas an Aktivkohle ausgefiltert. Bei 80°C und einer linearen Strömungsgeschwindigkeit des Kohlendioxids von 5.2 cm/s ist ein Dekontaminationsfaktor $D \geq 10^5$ für ^{106}Ru und ^{131}J realisierbar, solange sich die dafür erforderliche Schichthöhe von 4 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°C und Sättigung des CO_2 mit J_2 1.1 bis $2.9\text{ g pro g Aktivkohle}$.

Zur Abtrennung der Spaltdelgase (Konzentration in der Größenordnung 1 mg/Nm^3) wird CO_2 reversibel an einen 5-\AA -Molekularsiebzeolith gebunden, dessen Zwischenkornvolumen mit Argon gefüllt ist und die Spaltdelgase aufnimmt. Durch Spülen des Zwischenkornvolumens mit CO_2 nach Erreichen der CO_2 -Sättigung des Molekularsiebzeoliths werden das Argon und die darin enthaltenen Spaltdelgase aus der Zeolithfüllung entfernt. Das vom Molekularsiebzeolith desorbierte CO_2 ist bei einem Dekontaminationsfaktor von 6×10^3 für ^{85}Kr aus CO_2 weitgehend aktivitätsfrei, während das mit ^{85}Kr angereicherte Argon als konzentrierter gasförmiger Abfall bei -78°C in Aluminiumflaschen an Aktivkohle gebunden wird. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur baut sich ein Druck von 7 atm in der Flasche auf. Die Beladungskapazität des Molekularsiebzeoliths für CO_2 beträgt innerhalb der Extreme (25°C , 600 Torr bei der Adsorption und 150°C , 1 Torr bei der Desorption) 20% des Eigengewichtes der Zeolithfüllung.

Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurde eine halbtechnische Anlage für die kontinuierliche Reinigung von stündlich $2.5\text{ Nm}^3\text{ CO}_2$ 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 CO_2 -Wäschen nach dem „Vetrocoke“-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 Verarmungerscheinungen in der Absorptionsgrenzschicht entgegenzuwirken. Wählt man, wie es nahe liegt, 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 (NaCl , 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 Absorptionen.

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 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: MnCr_2S_4 , FeCr_2S_4 , CoCr_2S_4 , ZnCr_2S_4 , ZnAl_2S_4 , CdCr_2S_4 , HgCr_2S_4 , CrGa_2S_4 , CrIn_2S_4 , MnIn_2S_4 , FeIn_2S_4 , CoIn_2S_4 , NiIn_2S_4 und CdIn_2S_4 haben im Bereich $300\text{--}450$, $230\text{--}350$, $170\text{--}300$ und $70\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ vier meist sehr scharfe Absorptionsmaxima, die den vier IR-aktiven Schwingungen des Typs 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 $\text{M}_4^{\text{II}}\text{S}_4$ -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 kurzwelligen, sehr intensiven Gitterschwingungen werden in der Reihe vom MnCr_2S_4 zum ZnCr_2S_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 CrS- und der 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 kurzwelligen Absorptionsmaxima kann man als eine Folge des Austausches der M^{II} -Ionen auf den Tetraederplätzen durch höherwertige Ionen interpretieren.

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

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

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

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

Aufgrund der Theorien über den α -Zerfall wurde für $^{228}\text{Ac}(\text{MsTh}_2)$, ein Glied der Thorium-Zerfallsreihe, eine α -Verzweigung mit der Zerfallsenergie von etwa 4.6 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}Ac mußte vor allem das ^{226}Ra sorgfältig entfernt werden, da seine α -Strahlung von 4.78 MeV den α -