

On dissout à chaud 1 g de produit par traitement avec une solution de 5 g de glucose dans 100 g de soude caustique à 2%, puis on ajoute une solution neutralisée de 5 g d'acide chloracétique. Après 1 h., on acidule, on essore et on purifie le produit par dissolution dans l'alcali et réprécipitation par un acide.

$C_{14}H_{11}O_5NS_2$	Calculé C 49,84	H 3,28	N 4,15	S 19,01%
(IX)	Trouvé „ 49,84	„ 3,29	„ 3,79	„ 19,51%

RÉSUMÉ.

Il est discuté la différence de constitution des colorants au soufre noirs et bleus que l'on obtient à partir d'indophénols ou de produits similaires.

On déduit que les colorants noirs ont plutôt une structure angulaire, qu'ils contiennent davantage de groupements aminés et en majorité des liaisons –S– et –S–S–. Par contre les colorants bleus auraient une structure linéaire, moins de groupes aminés (un par noyau de thiazine) et des liaisons –SO– et –SO–SO–.

Institut de chimie de l'Université de Fribourg (Suisse).

255. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung¹⁾.

XII. Anreicherung der leichten Argonisotope durch Rektifikation

von Klaus Clusius und Horst Meyer.

(13. X. 53.)

Kürzlich haben wir über die Reindarstellung des leichten Argonisotops ³⁶A und die Anreicherung des Isotops ³⁸A im Trennrohr berichtet²⁾. Da die natürliche Häufigkeit

0,337% ³⁶A, 0,063% ³⁸A und 99,600% ⁴⁰A

der leichten Isotope gering ist, prüften wir eingehend die Möglichkeit, vorangereicherte Mischungen zur Trennung zu erhalten.

Zunächst wurde das bei der technischen Ammoniaksynthese in Visp anfallende Kreislaufgas näher untersucht und in ihm eine Anreicherung von ³⁶A bis auf 0,37% tatsächlich festgestellt³⁾. Leider ist das Argon zu verdünnt und die Aufarbeitung zu umständlich, als dass dieses Ausgangsmaterial zur Zeit ernstlich in Frage käme. Wegen der grossen erzielbaren Durchsätze studierten wir darauf die Rektifikation im laboratoriumsmässigen Maßstab, um Erfahrungen hinsichtlich der praktischen Eignung des Prozesses zu sammeln.

¹⁾ Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. XI. Eine Anlage zur Verflüssigung von Wasserstoff technischer Reinheit. Z. Naturforschung **8 a**, 479 (1953); s. a. Chim. **7**, 80 (1953).

²⁾ K. Clusius & E. Schumacher, Helv. **36**, 969 (1953).

³⁾ K. Clusius, H. Meyer, H. H. Bühler & E. Schumacher, Helv. **36**, 350 (1953).

Theoretische Bemerkungen.

1. Die Anreicherung von Isotopen durch Tieftemperatur-Rektifikation ist in verschiedenen Kältelaboratorien bearbeitet worden. Sieht man von dem Extremfall der Helium- und Wasserstoffisotope ab, so sind grössere präparative Erfolge nur bei den durch günstige Dampfdruckverhältnisse bevorzugten Neonisotopen in Leiden und neuerdings unter Einsatz grosser Mittel beim Kohlenoxyd für schweren Kohlenstoff und Sauerstoff in Harwell erzielt worden. Die praktische Trennmöglichkeit nimmt mit steigendem Siedepunkt stark ab, wie das dem Werte 1 sich rasch nähernde Dampfdruckverhältnis verschiedener isotoper Systeme zeigt.

Tabelle 1.

Experimentell bei tiefen Temperaturen gefundene Dampfdruckverhältnisse in isotopen Systemen.

System	Tripel- punkt °K	Pleicht nahe am Pschwer Tripelpunkt		Autoren
$^3\text{He}-^4\text{He}$	—	5,4 (bei 2,19°K)		siehe <i>Daunt</i> ¹⁾
H_2-D_2	13,95 bzw. 18,65	3,6 (bei 18,6°K)		— ²⁾
$^{20}\text{Ne}-^{22}\text{Ne}$	24,6	1,043		<i>Keesom, van Dyk & Haantjes</i> ³⁾
$^{14}\text{N}_2-^{14}\text{N}^{15}\text{N}$	63,3	1,006		<i>Kirshenbaum & Urey</i> ⁴⁾
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}-^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	68,2	1,010	}	<i>Johns & London</i> ⁵⁾
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}-^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	68,2	1,007		
$^{36}\text{Ar}-^{40}\text{Ar}$	83,8	1,006		diese Arbeit
$^{128}\text{Xe}-^{136}\text{Xe}$	161,4	1,000		<i>Groth & Harteck</i> ⁶⁾

Danach scheint es wenig Aussicht zu haben, Isotopentrennungen durch Rektifikation oberhalb der Temperatur der flüssigen Luft zu versuchen. Doch liegen die Verhältnisse bei Wasser und flüssigem Ammoniak wegen des Einflusses der Assoziation und der inneren Schwingungsfreiheitsgrade günstiger, als man nach der nachstehenden Zusammenstellung erwarten sollte. Ausserdem hat *W. Kuhn* mit seinen Mitarbeitern durch eine verfeinerte Technik gerade in jüngster Zeit bewiesen, dass endliche Dampfdruckunterschiede tatsächlich noch in der Nähe von Zimmertemperatur bei isotopen Verbindungen vorliegen, die von früheren Autoren vergeblich gesucht wurden⁷⁾. So

¹⁾ Siehe Lit. bei *J. G. Daunt*, *Phil. Mag. Suppl.* **1**, 209 (1952).

²⁾ Siehe z. B. *K. Clusius & K. Starke*, *Z. Naturforschg.* **4a**, 549 (1949); daselbst weitere Literaturangaben.

³⁾ *W. H. Keesom, H. van Dyk & J. Haantjes*, *Physica* **1**, 1109 (1933/34); *Comm. Leid.* 234d; *J. Haantjes*, *Diss. Leiden* 1936.

⁴⁾ *J. Kirshenbaum & H. C. Urey*, *J. Chem. Phys.* **10**, 706 (1942).

⁵⁾ *T. F. Johns & H. London*, *A. E. R. E. Report* 1951, Harwell.

⁶⁾ *W. Groth & P. Harteck*, *Z. El. Ch.* **47**, 167 (1940); *K. Clusius, L. Staveley & G. Dickel*, *Z. physikal. Ch. (B)* **50**, 403 (1941).

⁷⁾ *P. Baertschi, W. Kuhn & H. Kuhn*, *Nature* **171**, 1018 (1953).

reichern sich bei der Rektifikation von CHCl_3 , CCl_4 , CH_3OH und C_6H_6 im Destillat ^{13}C , in der Blase dagegen ^{37}Cl , ^{18}O und D an.

2. Die Dampfdruckunterschiede sind theoretisch am einfachsten für Edelgase im festen Zustand abzuschätzen:

$$\ln \frac{p_1}{p_s} = \frac{U_{01} - U_{0s}}{RT} + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_{p_s} - C_{p_1}) dT - \frac{3}{2} \ln \frac{M_s}{M_1}. \quad (1)$$

Neben den Dampfdrücken p_1 bzw. p_s des leichten bzw. schweren Isotops, ihren Massen M_1 und M_s sowie den entsprechenden Atomwärmern C_{p_1} und C_{p_s} des Kondensats treten noch ihre Nullpunktsenergien U_{01} bzw. U_{0s} auf. Die beiden ersten Glieder berechnet man am einfachsten mit der *Debye*'schen Theorie der Atomwärme, indem man sich auf den harmonischen Anteil der Gitterschwingungen beschränkt und die charakteristische Temperatur θ einführt. Dann wird

$$U_0 = \frac{9}{8} R \theta \quad (2)$$

und

$$\theta_1/\theta_s = \sqrt{M_s/M_1}. \quad (3)$$

Vernachlässigt man weiter eine etwaige Differenz des Unterschiedes zwischen C_p und C_v für die beiden Isotope sowie alle Korrekturen auf den idealen Gaszustand, so lässt sich Gleichung (1) auswerten. Bequemerweise geht man so vor, dass man das Doppelintegral für Werte von $\theta/T < \pi$ in eine Reihe entwickelt und schliesslich die Näherungsformel erhält¹⁾:

$$\ln \frac{p_1}{p_s} = \frac{3}{40} \left(1 - \frac{M_1}{M_s}\right) \left(\frac{\theta_1}{T}\right)^2 - \frac{1}{2240} \left(1 - \left(\frac{M_1}{M_s}\right)^2\right) \left(\frac{\theta_1}{T}\right)^4 + \dots \quad (4)$$

Eine grosse Genauigkeit lässt sich von dieser Beziehung wegen der verschiedenen Vernachlässigungen, deren Einfluss auf das Endergebnis nicht ohne weiteres zu übersehen ist, nicht erwarten. Immerhin liefert sie die richtige Grössenordnung für den Dampfdruckunterschied.

Bei kleinen Differenzen versagt jedoch die Beziehung weitgehend, z. B. beim Xenon. Nach 4) sollte für einen Unterschied des Atomgewichts von 8 Masseneinheiten p_1/p_s etwa 1,002 sein, was am Tripelpunkt einer Differenz von 1,2 mm Hg entspricht. Dagegen haben *Groth & Harteck* (l. c.) bei einem Atomgewichtsunterschied von fast 3 Masseneinheiten für zwei X-Isotopengemische überhaupt keine Differenz des Dampfdrucks innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm 0,01$ mm Hg finden können.

3. Für Argon liegen Messungen des θ -Wertes bei tiefen Temperaturen vor²⁾. Man findet ihn bei 15°K zu 83° , doch dürfte er in der Nähe des Tripelpunktes wegen der thermischen Dilatation nur noch 70° betragen³⁾. Einer Variation von θ zwischen 85 und 70° entspricht am Tripelpunkt eine Änderung des Dampfdruckverhältnisses p_{36}/p_{40} für die Isotope ^{36}A und ^{40}A von 1,0085 bis 1,0050. Berück-

¹⁾ Siehe z. B. *F. A. Lindemann*, *Phil. Mag.* **38**, 173 (1919), u. a. *H. van Dyk*, *Diss. Leiden* 1935, S. 17.

²⁾ *K. Clusius*, *Z. physik. Ch. (B)* **31**, 459 (1936).

³⁾ *O. K. Rice*, *J. Chem. Phys.* **12**, 289 (1944).

sichtigt man noch, dass die Rektifikation aus Gründen der Gleichgewichtseinstellung immer in flüssiger Phase vorgenommen werden muss, während die voranstehende Abschätzung für den Festkörper gilt, so wird man mit einem abgerundeten Wert von $p_{36}/p_{40} = 1,006$ zu rechnen haben. Dieser ist schon so klein, dass ungefähr 100 Trennstufen notwendig sind, um gut messbare Konzentrationsverschiebungen zu erhalten. Damit sind die Dimensionen der im folgenden beschriebenen Rektifikationssäule von vornherein grössenordnungsmässig festgelegt.

Die Rektifikationseinrichtung.

Die eigentliche, im Hochvakuum befindliche Rektifikationsvorrichtung gliedert sich in Destillierblase, Kondensator und Füllkörpersäule.

1. Die Destillierblase von $\frac{1}{4}$ l Inhalt ist zur bequemen Beobachtung des Siedevorgangs und des Rücklaufs aus Glas gefertigt (Fig. 1). Das Heizelement besteht aus einem 3 cm langen, beidseitig offenen Glaszylinder, der in der Länge mit einem Konstantdraht von 20 Ohm Widerstand bewickelt ist. Er ist unten durch einen Glasbügel und Glasstab an den Boden der Blase so angeschmolzen, dass das flüssige Argon frei zirkulieren kann, ohne überhitzt zu werden. Die von der metallenen Füllkörpersäule abrieselnde Flüssigkeit sammelt sich in einer Rinne und tropft dann aus einem dünnen Neusilberrohr gut beobachtbar ab. Der Hals der Blase ist mit der Füllkörpersäule durch einen angeschmolzenen Chromeisening durch Weichlötung verbunden. Oberhalb von diesem befindet sich eine Zapfstelle, um Gasproben durch ein spiralförmiges Neusilberrohrchen von 2 mm Dicke zu entnehmen. Es ist bei 20 cm Länge so elastisch, dass es die 11 mm betragende Verkürzung der Säule bei der Abkühlung auf Betriebstemperatur zulässt. Zudem bleibt die zugeleitete Wärmemenge gering.

Um die Blase ist ein gläserner Vakuummantel mit Apiezonwachs auf den Metallflansch gekittet, der an das äussere Mantelrohr gelötet ist. Der Zwischenraum enthält als Strahlungsschutz ein in der Zeichnung weggelassenes zylindrisches Stück Aluminiumfolie mit einem Scherschlitz. Die durchschnittliche Temperatur der Säule während der Abkühlung wird bequem und genügend genau an ihrer Kontraktion geschätzt. Dazu ist an ihrem unteren Ende ein Zeiger angelötet, der vor einer Millimeterskala, die am Flansch befestigt ist, gleitet. Durch den Flansch führt auch vakuumdicht die Heizleitung und das Pumprohr, um mit einer *Edwards*-Silicon-Ölpumpe, Typ 102 mit Baffel, das ganze System dauernd auf Hochvakuum zu entleeren.

2. Der Kondensator ist in Fig. 2 wiedergegeben. Seine Konstruktion ist viel heikler als die der übrigen Teile und muss den Betriebsverhältnissen genauestens angepasst werden. Die Oberflächentemperatur des Kondensators muss stets in der Nähe des Tripelpunktes des Argons — $83,8^{\circ}\text{K}$ — liegen, sie aber nicht unterschreiten, da die Bildung eines Belags von festem Argon unerwünscht ist. Als Kühlmittel kommt nur flüssiger Stickstoff in Betracht. Flüssige Luft hat keinen bestimmten Sdp., und Sauerstoff siedet erst bei 90°K , so dass man bei Unterdruck arbeiten müsste. Abgesehen von der dadurch bedingten Komplikation des Betriebs empfiehlt sich Sauerstoff auch nicht wegen seiner Neigung zu Siedeverzügen. Stickstoff siedet freilich bereits bei 77°K , so dass durch besondere Massnahmen das Erstarren des Argons verhindert werden muss.

Auf Grund verschiedener Vorversuche wurde schliesslich folgende Anordnung gewählt. Der flaschenförmige Kondensator ist aus Messing mit einem Hals aus Neusilber gefertigt und fasst etwa 0,5 l. Die Kondensation des Argons findet an seinem Boden statt, dessen Oberfläche durch 8 aufgesetzte Kupferlamellen auf 50 cm^2 vergrössert ist. Das verflüssigte Argon sammelt sich an einer zapfenförmigen Verlängerung, von deren Spitze es auf die Mitte der Säule abtropft. Der Kondensator ist mit etwa 150 cm^3 feinem Bleischrot gefüllt, in das ausser einem kupfernen Behälter noch der Fühler eines N_2 -

Dampfdruckthermometers eingesenkt ist. Der flüssige Stickstoff wird von Zeit zu Zeit dem Kupferbehälter und nicht unmittelbar dem Kondensator zugeführt. Am oberen und unteren Ende des Kondensationsraumes können durch Neusilberspiralen die zur Rektifikation nötigen Argonmengen eingeleitet und späterhin Gasproben entnommen werden.

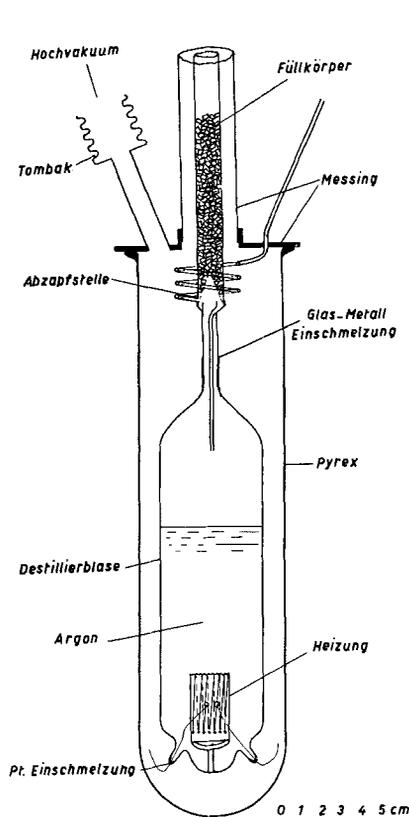


Fig. 1.

Destillierblase der Argon-Säule.

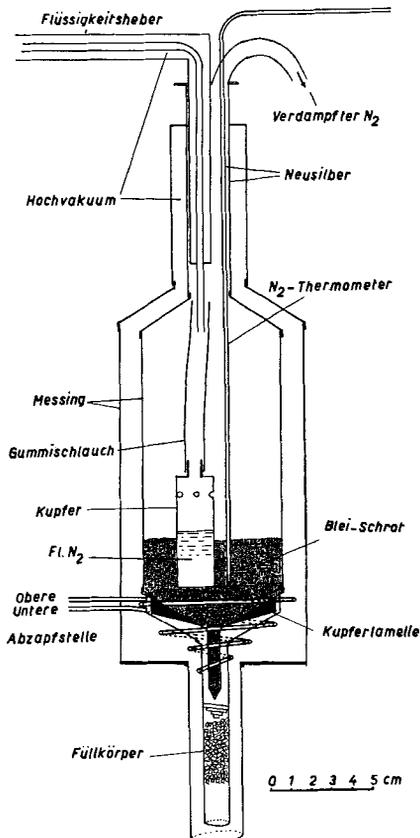


Fig. 2.

Kondensator der Argon-Säule.

Durch diese Anordnung werden Druckschwankungen in der Argonsäule beim Zufließen des Kühlmittels sicher vermieden, da die grosse Wärmekapazität der Schrotfüllung und die verlangsamte Verdampfung des Stickstoffs rasche Temperaturänderungen im Kondensator verhindern. Die einzuspritzende Stickstoffmenge wird durch das N_2 -Thermometer gesteuert, das in der Nähe der Verdampfungsstelle liegt und relativ grosse Temperatur- und Druckschwankungen erfährt. Diese erreichen aber dank der Schrotfüllung die Oberfläche des Kondensators nur stark gedämpft, so dass sich dort eine passende Kondensationstemperatur scharf einhalten lässt. Der Kunstgriff, eine Temperaturwelle zum Erfolgen nur stark gedämpft vordringen zu lassen, indem man die Steuerung schon in einiger Entfernung von ihm vornimmt, ist wichtig und vielseitiger Anwendung fähig.

Die Anordnung verbraucht täglich 10 l flüssigen Stickstoff, von dessen Wärmeinhalt im Kondensator nur die Verdampfungswärme, d.h. nur 47%, ausgenutzt wird. Um den abziehenden kalten Dampf noch nützlich zu verwenden, leitet man ihn durch Aluminium-Blehmäntel, die um den Kondensator und die Säule gelegt sind. Dadurch wird

die Einstrahlung dank der Kühlung des äusseren Vakuummantels merklich eingeschränkt und erheblich an flüssigem Stickstoff gespart. Die Blechmäntel sind zur Isolation mit Seidenzopf vom Kondensator bis zur Destillierblase dicht umwickelt.

3. Die eigentliche Säule verbindet Blase und Kondensator und besteht aus einem 3 m langen Messingrohr von 0,5 mm Wandstärke und 12 mm innerem Durchmesser, das mit Spiralen von 2×2 mm aus rostfreiem Stahl gefüllt ist. Das Verhältnis

Durchmesser der Säule/Durchmesser der Füllkörper = 6

ist etwas ungünstig, da es nach *Kirschbaum* besser in der Nähe von 10 liegen sollte¹⁾. Die Packung wurde dicht eingeschüttelt, so dass sie das flüssige Argon wie ein Schwamm aufsaugt. Das Rohr ist aussen versilbert, um die Strahlungszufuhr möglichst herunterzudrücken. Aus dem gleichen Grunde wurde das 25 mm weite Vakuum-Mantelrohr aus Messing, in das die Säule eingeschoben und durch Zentrierstifte justiert wurde, innen auf Hochglanz poliert.

Die Benetzungsmenge der Säule ermittelten wir in einem Modellversuch mit flüssigem Stickstoff zu 35 bis 40 cm³, ein Wert, der trotz der verschiedenen Dichte, Zähigkeit und Oberflächenspannung annähernd auch für Argon stimmen dürfte.

Das vom Kondensator abfliessende Argon wird teilweise durch die in die Säule eingestrahlte Wärme verdampft. Die dadurch bewirkte Verdampfung bringt zwar eine bessere Durchmischung mit sich, doch wird so der Durchfluss am oberen Ende der Säule gegenüber dem unteren erheblich erhöht. Diese zusätzliche Heizung ist nur vorteilhaft, wenn man ein weniger flüchtiges Isotop am unteren Ende der Säule anreichern will, z.B. bei der Rektifikation von CO, CH₄, O₂ usw.²⁾ Im Falle leichter Isotope, wie beim Argon, ist sie jedoch nur hinderlich, da hier der Stoff- und Energie-Durchsatz in der Destillierblase und nicht am Kondensator am grössten sein sollte. Man kann zwar den Strahlungseinfluss durch vermehrte Heizung in der Blase prozentual hinabdrücken. Doch wird diesem Ausweg bald eine Grenze gesetzt, indem sich die Säule mit Kondensat „verstopft“, was unter allen Umständen unterbleiben muss.

Aus diesem Grunde lässt sich auch die durchschnittliche Höhe eines theoretischen Bodens nicht genau angeben, da sie vom Durchfluss stark abhängt. Der übliche Test mit einem bekannten Stoffpaar ist praktisch von geringem Wert, da man z.B. mit N₂—O₂ nicht annähernd die gleichen Betriebsverhältnisse wie beim Argon bekommt. Immerhin lässt sich die Bodenhöhe aus verschiedenen Versuchen grob zu 2 bis 3 cm abschätzen, so dass die Kolonne 100 bis 150 theoretische Böden aufweisen dürfte.

Wir stellen die Betriebsdaten der Anlage in Tab. 2 zusammen:

Tabelle 2.
Betriebsdaten der Anlage zur Argonrektifikation.

Betriebsfüllung der Blase	220 cm ³ fl. A.
Benetzungsmenge der Säule	30—40 cm ³ fl. A.
Bodenzahl n	100—150
Elektrische Heizleistung	4 Watt
In der Blase verdampftes Argon (elektrische Heizung und Strahlung)	1,5 cm ³ /min
In der Säule durch Strahlung verdampftes Argon	2 cm ³ /min
Am Kondensator verflüssigtes Argon	3,5 cm ³ /min
Betriebsdruck	550 mm Hg
Tripelpunktspannung von Argon	516,8 mm Hg
Druckabfall längs der Säule	11—13 mm Hg
Temperatur in der Säule	84—85°K
Einstellzeit	50 Std.
Im Gleichgewicht am Kondensator bei einem Rücklaufverhältnis von 250 abgezapfte Gasmenge	8 cm ³ /min

¹⁾ Siehe *Kirschbaum*, Destillier- und Rektifiziertechnik, Leipzig 1950, S. 331, 348.

²⁾ *T. F. Johns & H. London*, A. E. R. E. Report 1951, Harwell.

Aus diesen Zahlen ersieht man, eine wie grosse Rolle die Einstrahlung spielt. Eine wesentliche Verlängerung der Kolonne zur Erhöhung des Trennfaktors ist bei der gewählten Bauart kaum möglich, da bereits bei etwa 5 m Länge die Heizung der Blase auf so kleine Werte reduziert werden müsste, dass der Transport an ^{36}A praktisch aufhört.

Die Gasapparatur.

Das zu rektifizierende Argon (siehe Fig. 3) strömt bei 1 Atm Überdruck aus der Stahlflasche durch ein 40 cm langes Rohr R mit KOH-Plätzchen, darauf durch eine mit Trockeneis gekühlte Ausfrierflasche T und ein fein regulierbares Spezialventil V zum Kondensator. War das Gas schon einmal rektifiziert und dadurch vorgereinigt, so befindet es sich in zwei Stahlzylindern Z_1 und Z_2 von je 100 l Inhalt, aus denen es in das grosse Kohlerohr K adsorbiert und durch anschliessende Desorption in die Rektifikationssäule gedrückt wird.

Die Zapfgeschwindigkeit des Argons aus der Säule wird durch die Druckzunahme in dem 200 cm^3 fassenden Ballon B ermittelt und mit dem Ventil V eingestellt, bis das gewünschte Rücklaufverhältnis erreicht ist. Um gleichmässige Versuchsbedingungen während des Betriebs zu haben, muss das Ventil V mit konstantem Druckabfall arbeiten. Dies wird dadurch erreicht, dass das abgezogene Argon vorübergehend in die Ausfrierflasche F kondensiert und erst später in die für die Aufnahme des angereicherten Argons bestimmten 22-l-Kolben A_1 und A_2 verdampft wird. Die Gasproben werden in die Pipette P abgefüllt.

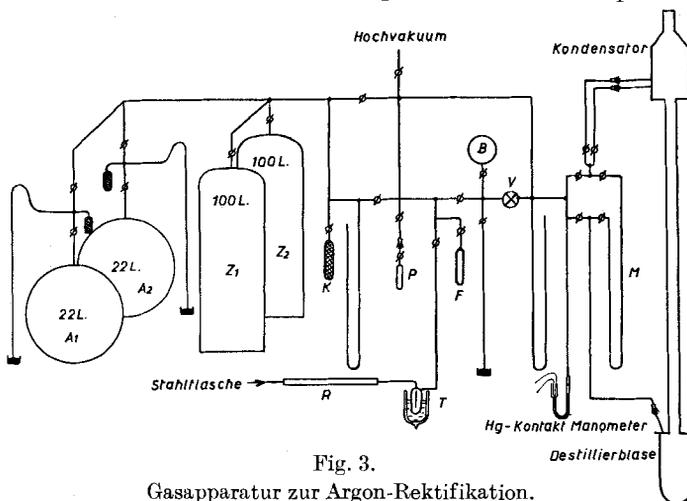


Fig. 3.
Gasapparatur zur Argon-Rektifikation.

Für den Betrieb ist das Differentialmanometer M wichtig, das den Druckunterschied zwischen Kopf und Fuss der Säule misst. Er belief sich bei uns gewöhnlich auf 11 bis 13 mm Hg.

Steuerung der Anlage.

Der im Kondensator verdampfende Stickstoff muss laufend ersetzt werden. Dies geschieht im richtigen Umfang durch ein elektrisches System, indem N_2 -Gas über Kontaktmanometer, Relais und Schlauchventile den flüssigen Stickstoff aus einem 5 l fassenden Dewar-Gefäss in den Kondensator drückt. Dieser Teil der Anlage wird hier zuliebe einer knappen Darstellung übergangen; in Wahrheit erforderte er eine gründliche Durcharbeitung, da der Druck in der Säule gegen den Füllungsgrad des Kondensators überraschend empfindlich ist und unzulässige Schwankungen zeigt, wenn die Steuerung nicht tadelloso arbeitet.

Es stellte sich bald heraus, dass die Steuerung durch ein Stickstoffpolster, das sich unter dem Kondensator aus N_2 -Spuren im Argon leicht ausbildet, elastischer gestaltet und erleichtert wird. Daher wurden diese Verunreinigungen nicht vollkommen abgezogen, sondern möglichst in der Säule belassen, indem man zur Gasentnahme nur das untere Abzugsrohr am Kondensator verwendete.

Ergebnisse.

Wir beschränken uns auf einen typischen, vom 21. 10. bis 26. 10. 52 durchgeführten Versuch, der ganz störungsfrei verlief.

1. Etwa 1 Std. nach Beginn der Kondensatorkühlung fallen bei einem Argondruck von 1,5 Atm die ersten Tropfen in die Blase. Nach weiteren 1½ Std. ist diese mit 220 cm³ Flüssigkeit gefüllt und die Rektifikation kann kurz darauf beginnen. Die Säule wird zunächst durch erhöhte Blasenheizung „geflutet“, damit eine vollständige Benetzung der Füllkörper erreicht wird. Darauf lässt man unter Einstellung der regulären Heizstromstärke von 0,45 Amp. den Druck durch vorsichtiges Abblasen des N₂-Polsters auf 550 mm Hg sinken und hält ihn auch an den folgenden Tagen auf diesem Wert. Es werden dann Proben abgenommen und am letzten Tag etwa 7 l angereichertes leichtes Argon abgezogen.

Die Analysen führte freundlicherweise Herr Dr. P. Baertschi (Basel) massenspektroskopisch durch, wofür wir auch hier herzlich danken. Ihr zeitlicher Verlauf ist in Fig. 4 wiedergegeben.

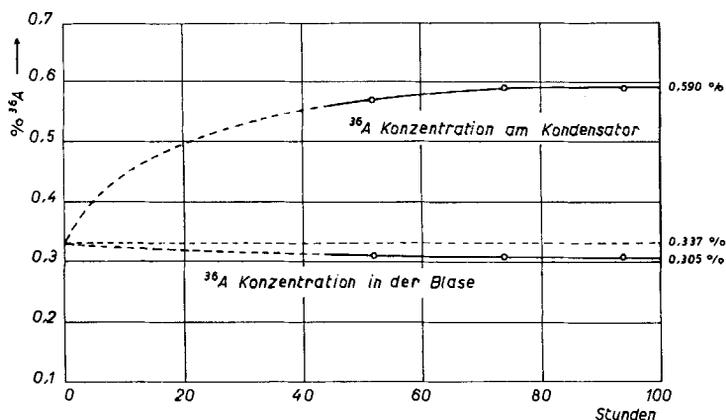


Fig. 4.

Zeitlicher Verlauf der ³⁶A-Konzentration in der Destillierblase und am Kondensator.

2. Nach etwa 60 Std. finden kaum noch messbare Konzentrationsänderungen in der Säule statt. Im strengen Sinne kann natürlich ein Gleichgewichtszustand in endlicher Zeit überhaupt nicht erreicht werden. Das Problem ist eingehend von *van Dyk* für die verschiedenen möglichen Fälle behandelt worden¹⁾. Zur quantitativen Beschreibung unseres Versuchs genügt es, die Zeit t_m anzugeben, zu der sich der Endzustand bis zum $(1 - 1/m)$ ten Teil eingestellt hat²⁾. Man findet sie zu:

$$t_m = \frac{4(n+1)^2 l}{\pi^2 r} \ln \frac{8m}{\pi^2} \quad (5)$$

¹⁾ H. van Dyk, Diss. Leiden 1935, S. 30ff.

²⁾ W. H. Keesom & H. van Dyk, Suppl. Comm. Leid. 71c.

wobei $n = 130$ die theoretische Bodenzahl, $l = 0,3 \text{ cm}^3$ die Flüssigkeitsmenge auf einem theoretischen Boden und $r = 1,5 \text{ cm}^3/\text{Min.}$ den Durchsatz bedeuten. Für letzteren darf offenbar nicht ein Mittelwert für die Säule, sondern nur die wirklich in der Blase verdampfende Flüssigkeitsmenge eingesetzt werden, da sie allein zum ^{36}A -Transport in die Säule beiträgt. Bemerkenswert an (Gl. 5) ist die Tatsache, dass der Wert des Dampfdruckverhältnisses in ihr überhaupt nicht vorkommt. Bei der Ableitung ist lediglich angenommen, dass im Gleichgewicht von Boden zu Boden die Zusammensetzung sich um dasselbe kleine Verhältnis ändert, was tatsächlich zutrifft. Die weitere Annahme, dass der Inhalt der Destillierblase (220 cm^3) sehr gross gegen den der Säule (30 cm^3) ist, trifft dagegen nur in grober Näherung zu, wie schon aus der Abnahme der ^{36}A -Konzentration in der Blase während der Rektifikation hervorgeht. Trotzdem ist die (Gl. 5) ganz gut erfüllt, was vielleicht mit der zu kleinen Zahl von Messpunkten zu Beginn der Rektifikation zusammenhängt.

3. Am Ende des Versuchs haben sich folgende Grenzwerte eingestellt:

	natürliches Argon	am Kondensator	in der Blase
% ^{36}A	0,337	0,590	0,305
% ^{38}A	0,063	0,083	0,057

Danach ist in der beschriebenen Anlage

der totale Trennfaktor $q_{36/40}$ für ^{36}A $0,590/0,305 = 1,94$,

der totale Trennfaktor $q_{38/40}$ für ^{38}A $0,083/0,057 = 1,46$.

Legt man den früher abgeschätzten Spielraum für die Bodenzahl n von 100 bis 150 zu Grunde, so ergibt sich aus dem Trennfaktor das Dampfdruckverhältnis

$$q_{36/40} = 1,94 = (p_{36}/p_{40})^n$$

zu

$$1,0045 < p_{36}/p_{40} < 1,0065,$$

d. h. in der Grössenordnung, die oben aus (Gl. 4) abgeleitet wurde. ^{36}A sollte also bei dem Rektifikationsdruck von 550 mm einen um $\sim 3 \text{ mm}$, d. h. $0,5\%$, grösseren Dampfdruck als ^{40}A haben.

Für das Isotop ^{38}A findet man wegen

$$\frac{p_{38} - 1}{p_{40} - 1} = \frac{\log 1,46}{\log 1,94} = 0,57$$

das Verhältnis

$$1,0026 < p_{38}/p_{40} < 1,0037.$$

Der Dampfdruckunterschied zwischen ^{38}A und ^{40}A ist also etwa halb so gross wie der zwischen ^{36}A und ^{40}A .

Wir beabsichtigen, später diese Dampfdruckverhältnisse mit getrennten, reinen Argonisotopen näher zu untersuchen.

Folgerungen.

Rechtfertigen nun die bei der Argonrektifikation gemachten Erfahrungen die Einrichtung derartiger bei der Temperatur der flüssigen Luft arbeitender Anlagen?

1. Diese Frage ist unbedingt zu bejahen, sobald es möglich ist, den Betrieb in unmittelbarer Nähe einer technischen Verflüssigungsanlage durchzuführen. Wir möchten anregen, bei künftigen Konstruktionen technischer Luftzerlegungsanlagen eine zusätzliche, enge Füllkörpersäule von 300 bis 400 Böden vorzusehen, um leichtes Argon oder schweren Stickstoff und schweren Sauerstoff während des Routinebetriebes anzureichern. Konzentrierungen dieser Isotope um den Faktor 10 bis 50 über das natürliche Häufigkeitsverhältnis hinaus sind zur Bearbeitung vieler chemischer Fragen dringend erwünscht und könnten so laufend verwirklicht werden. Eine solche Zusatzkolonne würde thermisch durch den Hauptapparat den denkbar besten Schutz gegen Einstrahlung und Wärmeleitung geniessen. Ihre Einrichtung brauchte keine zusätzliche Bedienung zu verursachen und keinen merklichen Mehraufwand an Energie zu bedingen.

2. Für einen laborationsmässigen Betrieb halten wir dagegen die Rektifikation bei tiefen Temperaturen für ungeeignet. Die Darstellung grosser Mengen Rohmaterial, die kontinuierlich notwendige Kälteleistung, die im Laboratorium zudem nur mangelhaft ausgenutzt werden kann, die laufende Betriebsüberwachung, die auf die Dauer einen grösseren Mitarbeiterstab erfordert, als er einem Unterrichtsinstitut zur Verfügung steht, und schliesslich der bescheidene Anreicherungsfaktor kleinerer Anlagen machen das Verfahren für wissenschaftliche Anstalten wenig anziehend.

3. Es sei abschliessend auf folgende Bilanz verwiesen. Der Tagesverbrauch von 10 l fl. N_2 für die Kolonne, wozu noch 1–2 l für Kühlfallen kommen, kostet ohne den Transport des Kühlmittels täglich Fr. 25.–; dazu kommen noch die Kosten für das Kühlwasser, die elektrische Energie für die Pumpen usw. Mit diesem Aufwand erhält man täglich 15 l Argon mit $\sim 0,6\%$ ^{36}A . Die gleiche Menge Gas von derselben Konzentration liefern 12 parallel geschaltete Trennröhre von etwa je 2 Meter Länge und 11 mm Rohrweite bei einem Verbrauch von 27 kW-Std. Dabei entfällt praktisch jede Wartung, und es sind keine dem Verschleiss unterworfenen bewegten Teile vorhanden. Auch gestaltet sich im Gegensatz zur Rektifikation der Ersatz des Rohgases denkbar einfach. Die Betriebskosten betragen etwa den 10. Teil von denen der Rektifikation. Daher verdient das Trennröhrenverfahren für Laboratoriumszwecke den Vorzug, zumal ein zeitweiliger Stromunterbruch nicht den ganzen Versuch in Frage stellt, wie es bei der Rektifikation der Fall ist.

Dem Zürcher Hochschulverein danken wir vielmals für die Bereitstellung von Mitteln zum Aufbau der Säule.

Zusammenfassung.

Natürliches Argon enthält 0,337 % ^{36}A . Es wird das Dampfdruckverhältnis der Isotope ^{36}A und ^{40}A bei 83,8°K zu 1,006 berechnet und eine Rektifikationsanlage beschrieben, die mit etwa 130 theoretischen Böden für ^{36}A einen totalen Trennfaktor von 1,94 besitzt und täglich 15 l Argon mit $\sim 0,6\%$ ^{36}A zu liefern vermag.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

256. Recherches sur la pénicillinase I.

Dosage spectrophotométrique de la pénicillinase

par Pierre Baudet et Emile Cherbuliez.

(13 X 53)

La pénicillinase est une peptidase bactérienne, spécifique d'un genre particulier de liaison peptidique, la liaison β -lactame-thiazolidine de toutes les pénicillines (I). La β -lactame de la desthiopénicilline (II) semble ne pas être hydrolysée par l'enzyme¹). La spécificité enzymatique serait donc liée aussi à la présence du groupement thiazolidinique. Le reste hydrocarbure R influence faiblement la vitesse de la réaction²); la pénicillinase agit même en son absence, puisque la pénicine (If) est hydrolysée par l'enzyme en acide pénicique (formule probable III)³).

Les acides pénicilloïques (IV) résultant de l'action de la pénicillinase ont été identifiés aux acides pénicilloïques produits par l'hydrolyse alcaline des pénicillines. La transformation de la penténylpénicilline (Ib) par la pénicillinase de *Bacillus subtilis* donne naissance à un produit que le chlorure mercurique décompose en pénicillamine (V), 2-penténylpénilloaldéhyde (VI) et anhydride carbonique comme il le fait pour l'acide pénicilloïque naturel⁴) correspondant. — Nous observons que le produit résultant de l'inactivation de la benzylpénicilline (Ia) par la pénicillinase de *Bacillus cereus* consomme le même nombre d'équivalents d'iode (8,3 équivalents à pH 6,8) et possède les mêmes coefficients d'extinction moléculaire dans l'ultra-violet que l'acide benzylpénicilloïque naturel⁴), ce qui prouve une fois de plus que l'hydrolyse alcaline ménagée est identique dans son effet à l'hydrolyse enzymatique.

Pour le dosage de la pénicillinase, on s'est adressé à des méthodes bactériologiques⁵) aussi bien que chimiques. Les méthodes chimiques sont actuellement d'une application aisée puisqu'on dispose facilement de pénicilline pure.

On a utilisé le dosage alcalimétrique⁶) qui suit l'apparition du carboxyle α de l'acide pénicilloïque lors de l'incubation de la pénicilline par l'enzyme.

La transformation de l'acide pénicilloïque en acide pénilloïque (VII) entraîne la libération d'anhydride carbonique dont le volume est mesuré dans l'appareil de Warburg²).

¹) E. Chain, Antibiotics, Oxford University Press.

²) R. J. Henry & R. D. Housewright, J. Biol. Chem. **167**, 559 (1947).

³) Kin'ichio Sakaguchi & Sawao Murao, J. Agr. Chem. Soc. Japan **23**, 411 (1950).

⁴) «Naturel» indique que l'acide pénicilloïque en question est formé par hydrolyse alcaline d'une pénicilline.

⁵) E. P. Abraham, The Enzyme 1, Part 2, Chap. 37, p. 1170.

⁶) R. Mustagh & G. B. Levy, Am. Soc. **67**, 1042 (1945).