

together with a number of experimental values taken from the International Critical Tables. The points representing observations all lie below the theoretical curve, but in view of the fact that the scale of  $\Phi$  is determined from an entirely independent observation, the agreement lends support to the theoretical point of view. An atomic heat curve based on a single frequency equal to the Raman frequency lies very much lower than the points and is a much poorer representation of them.

It is true, of course, that the experimental points can be represented, over a wide range of temperature, by a Debye curve or an Einstein curve if the characteristic frequencies are suitably selected. In fact, if two or three discrete frequencies are selected for the purpose, a very good fit can be obtained. It must be emphasized, however, that the curve in Figure 3 involves no adjusted constants. The only uncertain constant is the ratio

$B/A$ , and this was selected on the basis of recent measurements of elastic constants<sup>4</sup>. It is probable that an improved fit could be obtained by using a different value for this ratio. A value more nearly equal to the  $1/2$  preferred by Born in 1914, or even smaller, would lower the curve in the intermediate region.

Some precision measurements of the atomic heat of diamond in the liquid helium range of temperature would be very valuable in appraising the correctness of the vibration spectrum. Presumably there would be no electronic heat to obscure the energy of the lattice vibrations, and a comparison over such a wide range of temperature would minimize the possibility of spurious apparent agreement with simplified formulae.

It gives me great pleasure to be able to join with others in extending greetings to Professor Sommerfeld on the occasion of his 80'th birthday.

## Varianten zum chemischen Austauschverfahren, Anreicherung von $^{34}\text{S}$

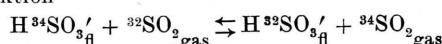
Von KLAUS CLUSIUS\* und HANS HAIMERL

(Z. Naturforschg. 3a, 611—616 [1948]; eingegangen am 4. Juni 1948)

Herrn Geheimrat Arnold Sommerfeld zum 80. Geburtstage gewidmet

Beim chemischen Austauschverfahren gehen bei der üblichen „offenen“ Arbeitsweise große Mengen wertvollen Ausgangsmaterials ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  für  $^{15}\text{N}$ ,  $\text{NaCN}$  für  $^{13}\text{C}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  für  $^{34}\text{S}$ ) verloren. Man kann durch Übergang zu „geschlossenen“ Systemen diesen Mangel beheben, was besonders für die Verarbeitung technischer Isotopenkonzentrate Interesse hat. Dann werden nur billige Arbeitschemikalien — Natronlauge und Schwefelsäure für alle drei Isotope — verbraucht. In manchen Fällen dürften sich auch diese noch einsparen lassen.

In einer 20 m langen Austauschkolonne wird mit einem geschlossenen System das Isotop  $^{34}\text{S}$  durch die Reaktion



angereichert. Der mit Schwefelsäure beschickte Auskocher auf der schweren Seite wird durch einen Lösungsvorrat mit alkalischem Absorptionsturm auf der leichten Seite ergänzt. Die von Hrn. Dr. W. Paul, Göttingen, durchgeführte massenspektrographische Analyse ergab einen Endwert von 10,2%  $^{34}\text{S}$  und 1,5%  $^{33}\text{S}$  gegenüber der natürlichen Konzentration von 4,18%  $^{34}\text{S}$  und 0,74%  $^{33}\text{S}$ .

Auf die Bedeutung der Gewinnung von reinem  $^{32}\text{S}$  zum Anschluß des chemischen Silberatomgewichts, das praktisch als Substandard allen modernen chemischen Atomgewichtswerten zugrunde liegt, an das physikalische Standard-Atomgewicht von  $^{16}\text{O}$  wird hingewiesen.

### A u f g a b e n s t e l l u n g

- Das von Urey und seinen Mitarbeitern entwickelte chemische Austauschverfahren zur Anreicherung seltener Isotope verbindet die Vorteile großen Materialdurchsatzes und kontinuier-

licher Arbeitsweise. Dem gegenüber stehen die Nachteile seiner Störanfälligkeit, die, im Gegensatz zum Trennrohr, eine dauernde Überwachung erfordert, und des Verbrauches großer Chemika-

\* Zürich, Rämistr. 76.

lienmengen, deren Lösungen laufend zubereitet werden müssen. Daß es gerade die biologisch wichtigen Elemente  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  und  $^{34}\text{S}$  anzureichern erlaubt, deren allgemeine Verwendung in einem Jahrzehnt in der Forschung selbstverständlich sein wird, bietet besonderen Anreiz, den zweiten Nachteil zu beheben oder wenigstens zu mildern. Wir teilen einige dahinzielende Überlegungen mit und berichten anschließend über einen Versuch zur Anreicherung von  $^{34}\text{S}$ .

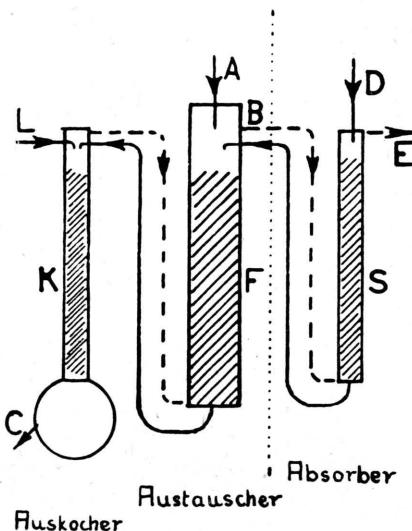


Abb. 1. Schematisches Strömungsbild zur Isotopen trennung nach dem chemischen Austauschverfahren. Ausgezogene Linien beziehen sich auf Flüssigkeiten, gestrichelte auf Gase.

Die Arbeitsweise beim chemischen Verfahren ist durch die schematische Abb. 1 an der auch von uns eingehend studierten Gewinnung von  $^{15}\text{N}$  erläutert<sup>1</sup>. Gewöhnlich ist nur die links von der punktierten Vertikale gezeichnete Anordnung vorhanden. Konzentrierte Ammoniumnitratlösung fließt bei A in die 20—35 m lange Füllkörpersäule F und von ihrem Fuß zum Kopf des Auskochers K, wo sie von L her mit einem Überschuß von Natronlauge vermischt wird. Das quantitativ in Freiheit gesetzte Ammoniak durchströmt F von unten nach oben, wobei es mit der  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung in innigen

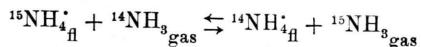
<sup>1a</sup> K. Clusius, E. W. Becker u. H. Lauckner, S.-B. math.-naturwiss. Abt. bayr. Akad. Wiss. 1941, 145.

<sup>1b</sup> K. Clusius u. E. W. Becker, Z. physik. Chem., Abt. A, 193, 64 [1943].

<sup>1c</sup> E. W. Becker u. H. Baumgärtel, Z. Naturforschg. 1, 514 [1946].

<sup>1d</sup> E. W. Becker u. H. Baumgärtel, Angew. Chem. 59, 88 [1947].

Austausch tritt, und verläßt die Anordnung bei B. Die gebildete alkalische Natriumnitratlösung wird von Zeit zu Zeit bei C in die Abfall-Leitung gepumpt. Da infolge von Quanteneffekten die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion



nicht den klassischen Wert 1., sondern den etwas größeren 1,023 aufweist, wird schwerer Stickstoff bevorzugt in der Anordnung zurückbehalten und am Fuß der Füllkörpersäule konzentriert. Freilich ist der Chemikalienverbrauch enorm. Natürlicher Stickstoff enthält nur 0,38%  $^{15}\text{N}$  und von diesem bleiben nur  $(1,023 - 1,000) \cdot 100\% = 2,3\%$  in der Anlage. Es entweichen also 97,7% des eingeförderten  $^{15}\text{N}$  ungenutzt, und nur  $0,023 \cdot 0,38 = 0,0087\%$  des Gesamtstickstoffs werden angereichert gewonnen.

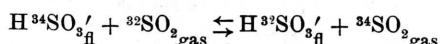
2. Diese Verhältnisse lassen sich verbessern. Es liegt nahe, das geschilderte „offene“ System dadurch in ein „geschlossenes“ zu verwandeln, daß man den rechts von der gestrichelten Vertikalen skizzierten Absorptionsteil hinzufügt. Das bei B entweichende Ammoniakgas tritt unten in eine Absorptionssäule S, die oben bei D mit Säure bereiselt wird. Die gebildete Salzlösung wird wieder auf die Füllkörpersäule F oben aufgegeben. In einer solchen Anordnung wird längs F das Ammoniak in einen leichten und schweren Anteil genau wie in einem Trennrohr zerlegt. Kein Ammoniak entweicht mehr, da der alkalische Auskocher und der saure Absorber für Ammoniak unpassierbare Schleusen bilden. Das wertvolle Ammoniumnitrat läßt sich durch die pro Äquivalent 10-mal wohlfeilere Schwefelsäure ersetzen, wenn man eine etwa 15-proz. Verschlechterung des Trennfaktors und  $^{15}\text{N}$ -Transportes beim  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gegen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  in Kauf nimmt. Bei dem Vorgang werden also nur billige Arbeitschemikalien, wie Natronlauge und Schwefelsäure, benötigt, während das Trenngut stets in der Anordnung bleibt. Vorteilhaft ist es, zwischen F und S eine gewisse Menge Vorratslösung als Materialpuffer für Konzentrationsschwankungen vorzusehen. Im übrigen wird man so verfahren, daß man den unteren Teil von S als Austauschsäule gestaltet und einen endlichen Transport an schwerem Material durch Zufuhr einer passenden Ammoniakmenge bei A in Form von Gas oder Salzlösung erzielt. In ähnlicher Weise kann, stets durch Verwendung von Natronlauge und Schwefelsäure an geeigneter Stelle.  $^{13}\text{C}$

durch Umsatz von Blausäuredampf mit Natriumcyanidlösung und  $^{34}\text{S}$  durch Austausch von Schwefeldioxyd mit Bisulfition<sup>2</sup> rationell gewonnen werden. Natronlauge und Schwefelsäure brauchen nur auf die richtige Konzentration verdünnt zu werden, wodurch sich das Ansetzen der Lösungen sehr vereinfacht, während das Auflösen fester Stoffe stets umständlicher ist.

3. Man ist versucht, noch einen Schritt weiter zu gehen und den Verschleiß von Arbeitschemikalien überhaupt zu vermeiden. Prinzipiell scheint dies bei  $^{15}\text{N}$  und  $^{13}\text{C}$  möglich zu sein, da für Ammoniak und Kohlenoxyd flüssige Absorptionsmittel mit einem von 1 verschiedenen Trennfaktor bekannt sind, aus denen beide Gase durch Erhitzen quantitativ ausgetrieben werden. Es genügt dann, das im Auskocher entgaste Lösungsmittel einfach wieder auf die Absorptionssäule aufzugeben. Freilich wird dieses elegante Verfahren, bei dem der Verbrauch von Lösungen, ihre laufende Zubereitung und eine Reihe anderer Unbequemlichkeiten ganz wegfallen, durch erhebliche Nachteile erkauft. In allen bisher bekannten Fällen ist der Trennfaktor verhältnismäßig klein, wodurch eine Vergrößerung der Apparatur sowie eine Erhöhung der Pumpenleistung und der Verdampfungsarbeit in Kauf genommen werden müssen. Immerhin wäre der Versuch interessant,  $^{15}\text{N}$  mit Ammoniak und Wasser, Alkoholen oder, besser, wäßrigen bzw. alkoholischen Calcium- oder Lithiumhalogenidlösungen als Absorptionsmittel abzutrennen.  $^{13}\text{C}$  könnte aus Kohlenoxyd und salzsaurer Kupferchlorürlösung gewonnen werden. Beide Gase brauchen nur als ein Bruchteil der im Umlauf befindlichen Substanz an passender Stelle aus Stahlflaschen zugeführt zu werden. Beim Kohlenoxyd besteht noch die interessante Möglichkeit, ein aus  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  bestehendes Gemisch ( $\text{H}_2\text{O}$  wird auskondensiert) durch Flammenspaltung aus einem Luft-Leuchtgas-Gemisch herzustellen und das Kohlenoxyd mit saurer Kupferchlorürlösung für den Betrieb daraus auszuwaschen. Die Abhitze des Spaltbrenners und die Verbrennungswärme der Restgase könnten zur Heizung des Auskochers dienen.

#### Versuchsanordnung

1. Für einen chemikaliensparenden Prozeß eignet sich die Anreicherung des Schwefelisotops  $^{34}\text{S}$  nach der Reaktion



besonders gut. Denn das Isotop  $^{34}\text{S}$  ist ziemlich häufig und der Trennfaktor verhältnismäßig klein, so daß das Ausgangsmaterial beim einzelnen Trennvorgang nur wenig an schwerem Isotop ver-

<sup>2</sup> D. W. Stewart u. K. Cohen, J. chem. Physics 8, 904 [1940].

armt. Das Schwefeldioxyd muß dabei auf der Absorberseite mit Natronlauge quantitativ weggefangen und im Auskocher mit Schwefelsäure quantitativ wieder in Freiheit gesetzt werden.

Die vier stabilen Schwefelisotope haben folgende natürliche Häufigkeit<sup>3</sup>:

$$95,06\% {}^{32}\text{S}; 0,74\% {}^{33}\text{S}; 4,18\% {}^{34}\text{S} \text{ und } 0,01_6\% {}^{36}\text{S}.$$

Das schwerste Isotop ist so selten, daß es weiterhin außer Betracht bleibt.

Stewart und Cohen<sup>2</sup> erreichten in einer dreistufigen „offenen“ Anlage eine Anreicherung des  $^{34}\text{S}$  bis 27% und fanden empirisch die Gleichgewichtskonstante der Austauschreaktion zu 1,012. Wir verwendeten nur eine einstufige Anlage (Abb. 2), da es uns mehr auf das Studium der Arbeitsweise eines „geschlossenen“ Systems als auf eine hohe Anreicherung ankam, und gelangten bis 1,5%  ${}^{33}\text{S}$  und 10,2%  ${}^{34}\text{S}$ .

2. Die Füllkörpersäule bestand aus vier in der Mitte nochmals unterteilten Türmen  $T_{1,2,3,4}$  von je  $5\frac{1}{2}$  m Länge und 1,2 cm lichter Weite, die mit 4-mm-Berl-Sätteln aus Porzellan beschickt waren. Die von den Sätteln wirklich gefüllte Strecke betrug 19,9 m. Auf den Kopf des ersten Turmes wurde mit der Dosierpumpe  $P_3$  aus der 5-l-Vorratsflasche V eine Mischung von Natriumsulfit- und Natriumbisulfitlauge aufgegeben, die sich beim Hinunterrinnen über die Sättel mit dem entgegenströmenden Schwefeldioxyd rasch vollends zu Bisulfit umsetzte. Die Pumpen  $P_{4,5,6}$  förderten die Lösung weiter durch die Kolonne, worauf  $P_7$  sie in den Mischer m pumpte, in dem sie mit durch  $P_8$  dosierter Schwefelsäure zersetzt wurde. Die Mischung lief über die Schlauchverbindung bei n durch das 20 mm weite, mit 6-mm-Berl-Sätteln gefüllte Kupferrohr C von 1,2 m Länge in den 3 l fassenden Kupferkolben A. Die im seitlichen Ansatz S vorgesehene Sonde steuerte über ein Relais den Magnethahn  $M_1$ , durch den die  $\text{SO}_2$ -freie Ablage von Zeit zu Zeit in eine Glasflasche G gelassen wurde. Zur elektrischen Heizung des Kolbens reichten 500 Watt, doch war noch ein Propangasbrenner vorgesehen, um Stromausfälle zu überbrücken. Das gebildete Schwefeldioxyd wurde im Kühler K von Wasser befreit, durchströmte die Rohre  $T_4$  bis  $T_1$  und trat schließlich in einen über der Vorratsflasche V angebrachten, 1 m langen Absorptionsturm ein. Dessen unterer, 20 mm weiter Teil  $T_u$  wurde dauernd mit der in der Vorratsflasche befindlichen Lauge mittels der Pumpe  $P_2$  berieselbt, während der obere, nur 15 mm weite Teil  $T_o$  von der Dosierpumpe  $P_1$  Natronlauge erhielt. So wurde ein großer Teil des Schwefeldioxys bereits in  $T_u$ , der Rest sicher in  $T_o$  absorbiert. Die mit den Lösungen eingeführten Restgase entwichen, im Kühler K<sub>2</sub> genügend getrocknet, durch eine Kapillare.

<sup>3</sup> O. Nier, Physic. Rev. 53, 285 [1938].

lare und den Magnethahn  $M_2$  entweder in die Pumpe, oder in einen Pufferballon  $B$  von 2 l Inhalt. Ein erst auf 200, später auf 250 mm Hg eingestelltes Kontakt-Manometer  $M_r$  mit Relais steuerte den Druck in der Anlage. Im kontinuierlichen Betrieb entwich so wenig Gas, daß der Magnethahn  $M_2$  nur alle halben Stunden kurz schaltete.

3. Zum Antrieb der 8 Pumpen diente ein Drehstrommotor mit Getriebe, das auf eine 20 mm starke Achse arbeitete. Auf dieser konnten Zahnräder mit passender Zahnzahl aufgeklemmt werden, die über

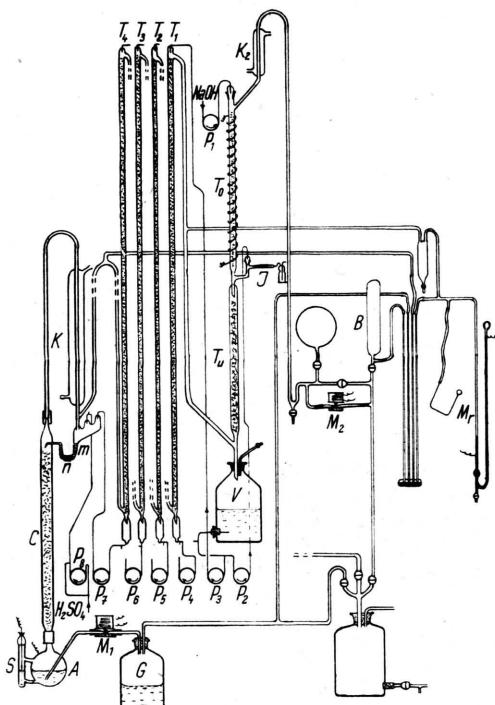


Abb. 2. Geschlossenes Austauschsystem zur Anreicherung von  $^{34}\text{S}$ .

Rollenketten Schlauchpumpen des von uns schon bei der  $^{15}\text{N}$ -Gewinnung beschriebenen Typs antrieben<sup>1</sup>. In wenigen Sekunden konnte der Motor abgekuppelt und dafür eine Kurbel eingerückt werden, um die Pumpen von Hand durchzudrehen — eine unerlässliche Maßnahme bei den häufigen Stromausfällen, die sich ebenso wie andere Betriebsstörungen durch optische und akustische Signale sofort ankündigten. Durch den gemeinsamen Antrieb aller Pumpen von einer Achse aus blieb die Proportionalität der Pumpenleistung bei einer Änderung der Drehzahl gewahrt, was im Hinblick auf langdauernde starke Frequenz- und Spannungsunterschreitungen im Netz notwendig war.

Pumpe  $P_1$  förderte normal  $38 \text{ cm}^3/\text{Stde.}$  3,45-*n* Natronlauge über den Absorber zur Vorratslösung, und Pumpe  $P_3$  von dieser anfänglich 64, später  $56 \text{ cm}^3/\text{Stde.}$  auf die Austauschersäule. Der Leistungsunterschied der beiden Pumpen verhinderte ein Über-

laufen der Vorratsflasche  $V$ , deren Flüssigkeitsspiegel vielmehr langsam sank und alle 2 Tage durch Einspritzen von 3,45-*n* Natronlauge mit einer Mischdüse auf den alten Stand gebracht wurde.  $P_2$  pumpte stündlich  $220 \text{ cm}^3$  Vorratslösung durch  $T_u$ .  $P_3$  lieferte  $190 \text{ cm}^3/\text{Stde.}$  1,42-*n* Schwefelsäure auf den Zersetzer, was einem 20–30-proz. Überschuß gegen die Sulfitlauge entsprach. Bei den gewählten Konzentrationsverhältnissen fand keine stoßweise  $\text{SO}_2$ -Entwicklung statt, und eine Auskristallisation von Natriumsulfat in der Ablauge war nicht zu befürchten. Die Förderleistung dieser Pumpen wurde öfter auf Konstanz kontrolliert. Die der Pumpen zwischen den Türmen war weniger kritisch und lag bei  $98 \text{ cm}^3/\text{Stde.}$  Sie übertrafen also die Leistung der Sulfitdosierpumpe  $P_3$  um das 1,5-fache, was ausreichte, um durch Temperaturschwankungen bedingte Änderungen der Oberflächenspannung und das damit verbundene Zusammenlaufen von Flüssigkeit in einzelnen Türmen zu bewältigen. Vom letzten Turm  $T_4$  tropfte stets mehr Flüssigkeit ab als von den vorhergehenden Türmen, was zunächst paradox erschien; doch wurde am Fuß von  $T_4$  reichlich Feuchtigkeit aus dem ausgekochten  $\text{SO}_2$  von der starken Bisulfitlauge aufgenommen. Eine erhebliche Überdimensionierung der Pumpen  $P_{4,5,6,7}$  ist unstatthaft, da sie sonst zuviel  $\text{SO}_2$ -Gas in die Lösung einpressen, das in der Nähe des Kopfes des nächsten Turms frei wird und dann größere Flüssigkeitsmengen unregelmäßig hinüberschleudert. Auch wandert bei zu großer Förderung eine zufällig auftretende Flüssigkeitswelle durch alle Türme hindurch, anstatt abgebaut und verteilt zu werden, so daß  $^{34}\text{S}$ -Verluste im Auskocher entstehen können.

4. Eine vorausgesehene Komplikation brachte die Anwesenheit des schwer vermeidbaren und mit der Natronlauge stets spurenweise eingeschleppten Kohlendioxyds mit sich. Dieses Gas wird in der Anlage zurückgehalten, da es so wie  $\text{SO}_2$  weder die saure Auskocherseite, noch den alkalischen Absorptionsturm passieren kann. Es mußte sich aber in der Nähe des letzteren anreichern. Einmal übertrifft nämlich die Löslichkeit des  $\text{SO}_2$  in Wasser die des  $\text{CO}_2$  um das 40-fache, und weiter liegt bei starker Verdünnung die erste Affinitätskonstante der schwefligen Säure bei  $1,5 \cdot 10^{-2}$ , die der Kohlensäure aber erst bei  $4 \cdot 10^{-7}$ . Da man annehmen darf, daß Größenordnung und Reihenfolge dieser Verhältnisse auch in konzentrierteren Lösungen gelten, mußte sich das Kohlendioxid vorzüglich im Gasraum, d.h. letzten Endes im Turm  $T_0$  sammeln und von der Natronlauge aufgenommen werden. Tatsächlich war am Zusammenfluß der in  $T_0$  herunterrinnenden Lauge mit der am Kopf von  $T_u$  zugeführten sauren Sulfitlösung des Vorrats eine ständige Gasentwicklung von  $\text{CO}_2$  zu beobachten. Dieses wurde weiter oben in  $T_0$  wieder absorbiert, wie schon äußerlich an einer warmen Zone des Rohres unmittelbar kenntlich war. Mit zunehmendem  $\text{CO}_2$ -Gehalt kristallisierte in  $T_0$  schließlich Natriumhydrogencarbonat auf den Sätteln aus, so daß eine Verstopfung drohte. Glücklicherweise hat  $\text{NaHCO}_3$  bei  $50^\circ$  bereits einen Partialdruck von 30 mm  $\text{CO}_2$ :

daher genügte es, alle 3—4 Tage  $T_0$  durch ein umgewickeltes Nichromband mit 40 Watt einige Minuten zu heizen und durch die Kapillare J einen ganz langsamem Luftstrom einzulassen, um das  $\text{CO}_2$  durch den Magnethahn  $M_2$  auszutragen. Bei richtiger Versuchsführung sind die entweichenden Gase  $\text{SO}_2$ -frei, und die in den Austauschtürmen selbst vorhandene  $\text{CO}_2$ -Menge ist verschwindend klein und für den Austausch jedenfalls nicht störend.

### Versuch und Ergebnis

1. Der Versuch kam zwischen dem 1. September und 30. November 1945 in der Ausweichstelle Schloß Brand (bei Marktredwitz) des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität München trotz widriger äußerer Umstände zustande. Von den einst selbstverständlichen Hilfsquellen eines Laboratoriums abgeschnitten, mußte sogar die Sulfitlauge durch Verbrennen von Schwefelblüte in einem Luft-Sauerstoffstrom und Absorption des gebildeten  $\text{SO}_2$  in Natronlauge bereitet werden. Alle Lösungen wurden mit gewöhnlichem Wasser angesetzt und von den ausfallenden Niederschlägen dekantiert. Die häufigen Stromsperrn machten stundenlangen, ermüdenden Handbetrieb der Pumpen notwendig. Isotopenanalysen waren ganz unmöglich, so daß wir über den Fortschritt der Arbeit, ja sogar über ihr Gelingen, bis vor kurzem im unklaren blieben. Erst im Februar 1948 führte Hr. Dr. W. Paul, Göttingen, mit Hrn. Dipl.-Chem. Osberghausen und Hrn. cand.-phys. Ehrenberg auf unsere Bitte von verschiedenen Proben der letzten Einstellung massenspektrographische Isotopenbestimmungen durch, wofür wir auch hier bestens danken.

Im stationären Zustand betrug der Druckabfall längs der Austauschsäule nur etwa 4 mm Hg. In der Vorratsflasche befanden sich zwischen 3,1 und 3,4 l Lösung mit etwa 450 g Schwefeldioxyd, dessen Menge jedoch in gewissen Grenzen je nach den Druck- und Temperaturverhältnissen zwischen Austauschsäule und Vorratsgefäß fluktuierte. In bezug auf neutrales  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  war die Lösung 3,05-n. Die Abnahme der Normalität gegenüber der eingeförderten 3,45-n. Natronlauge kommt durch die erhebliche Volumenzunahme beim Lösen des Schwefeldioxyds zustande. In Tab. 1 sind einige Betriebsanalysen zusammengestellt. Man erkennt, wie gleichmäßig sich die Verhältnisse in einer geschlossenen Apparatur wochenlang aufrechterhalten lassen. Ein  $\text{SO}_2$ -Verlust trat außer durch die Analysenentnahmen nicht ein. Da die Vorratslösung in bezug auf Bisulfit nur zu 30—40% gesättigt war, konnten alle Konzentrationsänderungen des Gases infolge von Schwankungen der Vorratsmenge, des Druckes und der Temperatur elastisch aufgefangen

Datum	Analyse von	Temperatur	$\text{SO}_2$ im Vorrat g	Gesamt-normalität an $\text{SO}_2$	Überschuß an $\text{SO}_2$ frei in g/l üb. 3,05-n. $\text{Na}_2\text{SO}_3$
25.10.45	Vorrat (3,38 l)	17°	447	3,99	30
	Turm $T_1$	17°	—	6,24	102
8.11.45	Vorrat (3,13 l)	17°	447	4,33	41
	Turm $T_1$	17°	—	6,53	108
25.11.45	Vorrat (3,10 l)	10°	420	4,36	42
	Turm $T_1$	10°	—	6,83	121

Tab. 1. Übersicht über einige Betriebsanalysen.

und weggepuffert werden. Die Bedienung der Anlage war dadurch vereinfacht, wozu auch die Tatsache beitrug, daß nur geringe Gasmengen gesteuert werden mußten.

Nach dem Versuch wurden die Türme entleert, ausgespült und ihr Inhalt neutralisiert. Aus einem Teil dieses Materials wurde  $\text{SO}_2$  gewonnen und zur Isotopenanalyse verwendet; diese ergab folgendes Bild:

	Gemessen als	$^{33}\text{S} \%$	$^{34}\text{S} \%$	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ g
Ausgangsmaterial . . .	—	0,74	4,18 → 3,85	—
Durchschnitt				
Turm $T_1$ . . .	$\text{SO}_2$	—	5,2 ± 0,2	17
Durchschnitt				
Turm $T_3$ . . .	$\text{S}, \text{SO}, \text{SO}_2$	—	6,15 ± 0,15	15
Durchschnitt				
Turm $T_4$ * . . .	$\text{SO}$	—	7,7 ± 0,2	23
Ende von				
Turm $T_4$ . . .	$\text{S}, \text{SO}, \text{SO}_2$	1,5 ± 0,1	10,2 ± 0,1	19

\* Enthielt noch die Steigleitung von  $T_3$  auf  $T_4$ .

Tab. 2. Isotopenanalysen vom Austauschversuch.

Die erreichte Endkonzentration von 10,2%  $^{34}\text{S}$  und die Zwischenwerte erlauben die gesamte, über die Normalkonzentration angereicherte Schwefelmenge zu 0,75 g  $^{34}\text{S}$  abzuschätzen, das sind 8,0% der in 450 g  $\text{SO}_2$  enthaltenen  $^{34}\text{S}$ -Menge. Im Vorrat muß danach die  $^{34}\text{S}$ -Konzentration von 4,18% auf 3,85% gesunken sein. Der von dieser Ausgangskonzentration her erreichbare Endwert richtet sich nach der Zahl der Trennstufen, die unsere 19,9 m lange Austauschsäule besitzt. Früher hatten wir für Ammoniak gefunden, daß ein theoretischer Boden durch ein 11,4 cm langes Rohrstück von 12 mm lichter Weite mit 4-mm-Berl-Sätteln

ersetzt wird<sup>1b</sup>. Andererseits ergab sich bei Stewart und Cohen<sup>2</sup>, daß für SO<sub>2</sub> ein theoretischer Boden 1,6-mal so lang wie für NH<sub>3</sub> ist. In unserem Falle würde dies  $11,4 \cdot 1,6 = 18,5$  cm entsprechen. Unsere Austauschsäule sollte danach die Wirksamkeit von  $1990/18,5 = 107$  idealen Böden haben. Der theoretische Endwert  $\gamma_e$  für die <sup>34</sup>S-Anreicherung wird dann

$$\frac{96,15}{3,85} \cdot \frac{\gamma_e}{(100 - \gamma_e)} = 1,012^{107}; \quad \gamma_e = 12,5\%,$$

während wir 10,2% fanden. Die Diskrepanz kann verschieden erklärt werden. Einmal ist die Länge des idealen Bodens von der Benetzungsmenge stark abhängig, so daß unsere Abschätzung unsicher ist. Andererseits kann aber auch der Trennfaktor bei unserem Versuch kleiner als 1,012 gewesen sein, da die Sulfitlösung nur 3,05-n. an Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> war, während die amerikanischen Autoren mit 3,3-n. Lösungen arbeiteten. Erfahrungsgemäß sinkt der Trennfaktor mit abnehmender Konzentration<sup>4</sup>; bereits die durchaus mögliche Verminderung auf 1,010 würde den Endwert auf 10,5% <sup>34</sup>S hinabdrücken. Den Endwert glauben wir jedenfalls erreicht zu haben. Die Abrechnung des Vorrats von 4,18 auf 3,85% entspricht nämlich etwa 9 idealen Trennvorgängen zwischen Gas und Lösung; bei einer Pumpleistung von 1,34 l/Tag mußte der Vorrat von 3,4 l in  $1,34 \cdot 9 = 23$  Tagen diesem Prozeß unterzogen worden sein. Trotz der verschiedenen Störungen und Unterbrechungen sollte daher unsere rd. 4-mal längere Versuchsdauer zur Einstellung des Gleichgewichtes gereicht haben. Die gefundene Anreicherung von <sup>33</sup>S entspricht mit 1,5% etwa dem berechneten Wert 1,3%, den man bei 107 Trennstufen für einen mutmaßlichen Trennfaktor 1,006 erhält.

<sup>4</sup> S. z. B. die Ergebnisse für <sup>15</sup>NH<sub>3</sub>: I. Kirshenbaum, J. S. Smith, Th. Crowell, J. Graff u. R. McKee, J. chem. Physics **15**, 440 [1947].

2. Das Arbeiten im geschlossenen System empfiehlt sich übrigens zur bequemen *Bestimmung von Trennfaktoren*. Ferner kann es außer zur Gewinnung von Isotopen aus gewöhnlichem Material vorteilhaft zur weiteren Aufarbeitung technischer Isotopen-Konzentrate dienen, ohne daß Verluste wie beim offenen System zu befürchten sind. Bei einer Wiederholung der <sup>34</sup>S-Trennung ließe sich durch geeignete Wahl der SO<sub>2</sub>-Konzentration und gelindes Heizen des Absorptionsturmes auf 30° die Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Konzentration auf 4,7-fache Normalität steigern, wodurch sicher der Transport, wahrscheinlich aber auch der Trennfaktor, wesentlich erhöht werden würden.

3. Auf eine interessante Aufgabe der Isotopen-trennung, die mit der Isolierung des leichten Schwefelisotops <sup>32</sup>S zusammenhängt, sei abschließend hingewiesen. Nach dem massenspektroskopischen Dublettverfahren läßt sich die Masse von <sup>16</sup>O<sup>+</sup> mit der von <sup>32</sup>S<sup>++</sup> genauestens vergleichen. Andererseits hat Höngschmid das Verhältnis 2Ag : Ag<sub>2</sub>S durch Synthese mit einer Genauigkeit von 1 : 10<sup>5</sup> ermittelt<sup>5</sup>, wodurch erst kürzlich das Atomgewicht des Schwefels in der internationalen Tabelle auf S = 32,066 geändert wurde. Es wäre eine wichtige Präzisionsarbeit, die der eine von uns gemeinsam mit O. Höngschmid † und J. Mattauch noch während des Krieges geplant hatte, die Relation 2Ag : Ag<sub>2</sub><sup>32</sup>S zu ermitteln und so den fast allen modernen chemischen Atomgewichtswerten zugrunde liegenden Substandard 107,880 des Silberatomgewichts nur über ein Zwischenelement mit dem physikalischen Atomgewichtsstandard <sup>16</sup>O zu vergleichen. Diese Untersuchung würde eine von den bisherigen Bestimmungen unabhängige Kontrolle des Smytheschen Umrechnungsfaktors 1,000275 von physikalischer auf die chemische Atomgewichtsbasis mit sich bringen.

<sup>5</sup> O. Höngschmid u. R. Sachtleben, Z. anorg. allg. Chem. **195**, 207 [1931]; O. Höngschmid, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1814 [1942].