

Der radioaktive Kohlenstoff und seine Handhabung im Laboratorium¹⁾

Von Dr. H. GÖTTE, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Geringe Mengen radioaktiver Atomarten, chemisch von ihren nicht radioaktiven Isotopen ununterscheidbar, ermöglichen es, Verbindungen oder Elemente zu markieren und so einzelne Phasen einer Reaktion zu verfolgen. Unter ihnen nimmt der radioaktive Kohlenstoff die weitaus wichtigste Stellung ein. Sind doch – abgesehen von den Problemen der organischen Chemie – auch alle Vorgänge des Lebens an ihn gebunden. Hier wird daher eine Übersicht über die Isotope des Kohlenstoffs sowie ihre Eigenschaften, Darstellungen und Verwendungen in der organischen Chemie gegeben, wobei insbes. auch die notwendigen apparativen Hilfsmittel und die Arbeitstechnik beschrieben werden.

Die Isotope des Kohlenstoffs

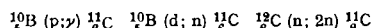
Insgesamt sind fünf Kohlenstoff-Isotope bekannt. Der in der Natur vorkommende Kohlenstoff besteht zu 98,9% aus dem Isotop der Masse 12 und zu 1,1% aus dem der Masse 13. (Man schreibt ^{12}C und ^{13}C). Beide sind nicht radioaktiv. Das seltenere Isotop läßt sich auf Grund physikalisch-chemischer Verfahren anreichern und auch rein gewinnen. Es kann ebenfalls für Indikatoruntersuchungen verwendet werden. Als Nachweisinstrument muß in diesem Fall ein Massenspektrometer benutzt werden.

Für Untersuchungen mit der Radio-Indikatormethode sind die beiden Radioisotope des Kohlenstoffs mit der Masse 11 und 14 geeignet. Ein weiteres ebenfalls radioaktives Kohlenstoffisotop ^{10}C hingegen ist für diese Zwecke unbrauchbar.

Die beiden verwendbaren Atomarten lassen sich mit den Hilfsmitteln der großen Atomforschungslaboratorien des Auslandes in ausreichenden Mengen herstellen. In Deutschland ist es leider nicht möglich, ^{14}C zu erzeugen. ^{11}C könnte mit kleiner Ausbeute gewonnen werden, jedoch sind die Untersuchungen auch mit diesem Kohlenstoff-Isotop ausländischen Ursprungs.

Herstellung und Eigenschaften des ^{11}C

^{11}C wird nach folgenden Kernprozessen gewonnen:



(Vor der Klammer das chemische Symbol der Ausgangsatomart, in der Klammer zuerst hineingeschossenes Teilchen, darauf das den Kern verlassende, hinter der Klammer das Reaktionsprodukt.)

In den beiden ersten Fällen wird Bor mit sich schnell bewegenden Protonen (Wasserstoff-Kernen) oder Deuteronen (Kernen des schweren Wasserstoffs) beschossen. Die getroffenen Bor-Kerne wandeln sich dabei in ^{11}C um, wobei beim ersten Prozeß γ -Quanten, im zweiten Neutronen abgegeben werden. Diese beiden Kernreaktionen kommen in erster Linie in Betracht, um ^{11}C zu gewinnen, weil die so gebildete radioaktive Atomart des Kohlenstoffs sich leicht vom Ausgangsmaterial trennen läßt. Das dritte Verfahren, die Herstellung des ^{11}C aus gewöhnlichem Kohlenstoff durch Beschießen mit schnellen Neutronen, wobei ein Neutron den Kern trifft und zwei ihn verlassen, ist ungünstig, weil das entstehende Kohlenstoff-Isotop nicht vom Ausgangsmaterial abgetrennt werden kann. Daher bleibt die spezifische Aktivität, d. h. die Aktivität pro Gewichtseinheit, die ja der Zahl der gebildeten radioaktiven Atome proportional ist, gering. Das entstandene radioaktive Kohlenstoff-Isotop ist in diesem Falle durch die unvergleichlich größere Zahl vorliegender, nicht radioaktiv gewordener Kohlenstoffatome zu sehr verdünnt, um für die Indikatormethode verwendet werden zu können. Verfahren, den so hergestellten ^{11}C von der Menge der nicht umgewandelten ^{12}C -Atome abzutrennen, sind noch nicht bekannt.

Eine radioaktive Atomart ist für die Indikatormethode brauchbar, wenn ihre Halbwertszeit genügend groß ist und ihre Strahlung leicht nachweisbar. (Halbwertszeit = Zeitspanne, in der die Hälfte der vorhandenen radioaktiven Atome zerfallen ist). Nach zehn Halbwertszeiten ist nur noch 0,1% der Ausgangsmenge vorhanden. Atomarten sehr kurzer Halbwertszeit sind daher ungeeignet. So der ^{10}C , dessen Halbwertszeit nur 10 sec beträgt. Die Strahlenenergie hingegen ist maßgebend für die Nachweisbarkeit. Energiearme oder weiche Strahlen werden schon von dünnen Materieschichten zurückgehalten. Energiereiche oder harte vermögen dagegen beträchtliche Schichten zu durchdringen.

^{11}C besitzt nun eine Halbwertszeit von 20,5 min und sendet durchdringende Positronen einer Maximalenergie von 0,97 MeV aus. (Positronen = den Elektronen entspr. positive Teilchen. MeV = Millionen-Elektronenvolt = übliches Energiemaß für die Strahlung).

Infolge der kurzen Halbwertszeit muß diese Atomart des Kohlenstoffs daher am Erzeugungsort verarbeitet werden, denn schon nach beispielsweise 4,5^h, also dreizehn Halbwertszeiten, ist die bei Ende der Bestrahlung vorhandene Anzahl der ^{11}C -Atome auf fast den zehntausendsten Teil abgefallen. Alle Versuche mit ^{11}C setzen daher eine am Ort der Untersuchung befindliche Erzeugungsanlage voraus; für die beiden erstgenannten Prozesse ein Cyclotron oder einen anderen Hochspannungsbeschleuniger für Protonen oder Deuteronen, für die dritte Herstellungsart eine Quelle sehr energiereicher Neutronen.

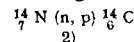
Während also der Gebrauch des ^{11}C an komplizierte und kostspielige Apparaturen gebunden ist, bietet der Nachweis dieses Isotopes keine Schwierigkeit. Seine energiereichen Positronen lassen sich leicht mit den üblichen Geiger-Müller-Zählrohren registrieren. Dazu kommt die sog. Vernichtungsstrahlung, die entsteht, wenn sich die ausgesandten Positronen mit den Elektronen der Materie vereinigen. Sie besteht in einer harten γ -Strahlung, die ebenfalls leicht nachzuweisen ist, da sie ohne geschwächt zu werden, erhebliche Schichtdicken durchdringt. So ist dieses Kohlenstoff-Isotop besonders geeignet, um am lebenden Objekt Versuche vorzunehmen. Die geringe Halbwertszeit bietet dazu noch den Vorteil, daß die dem lebenden Organismus zugeführte Aktivität nicht lange anhält, so daß mit dieser Atomart auch Versuche am Menschen in Frage kommen, ohne daß Strahlenschädigungen zu befürchten sind.

Mit Hilfe des ^{11}C sind z. B. Einatmungsversuche über den Verbleib des Kohlenmonoxyds im menschlichen Körper angestellt worden. Dabei zeigte sich u. a., daß die Ausatemluft kein aktives Kohlendioxyd enthält. Damit ist bewiesen, daß eine Oxydation des Kohlenmonoxyds im Körper nicht stattfindet. Hingegen ließ sich nachweisen, daß das Kohlenmonoxyd ganz langsam wieder durch die Lunge abgegeben und ausatmet wird.

Bei diesem Versuch wurde eine etwa litergroße Menge ^{12}CO mit einer unwägbaren Menge ^{11}CO gemischt. Da sich die beiden Kohlenoxyd-Molekeln chemisch nicht unterscheiden, zeigt die Positronenstrahlung aus dem ^{11}C den Verbleib des gesamten Kohlenoxyds an.

Herstellung und Eigenschaften des ^{14}C

Sehr viel umfangreichere Möglichkeiten bietet der ^{14}C . Er entsteht, wenn Stickstoff-Kerne von schnellen oder langsamen Neutronen getroffen werden nach folgendem Schema:



Die ersten Versuche²⁾ mit dem Ziel, größere ^{14}C -Aktivitäten zu erzeugen, wurden mit dem Uran-Reaktor in Oak Ridge angestellt. Bei einer Betriebstemperatur von 100° C im Reaktor wurden 52 l einer fast gesättigten Ammoniumnitrat-Lösung mit einer Umlaufgeschwindigkeit von 20 l/min durch ein Aluminiumrohr gepumpt, das mit einem wirksamen Volumen von 17 l in den Reaktor eingeführt war. Die aus dem Neutronenstrom kommende Lösung wurde gekühlt und entgast. Da sich die durchgepumpte Flüssigkeit merklich durch die ungeheure γ -Strahlung, die bei der Uran-Spaltung auftritt, zersetzt, bilden sich beträchtliche Mengen von Gasen. Je Minute entstehen etwa 20 cm³, die zum allergrößten Teil aus Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und zum geringen Teil aus Stickoxyd und Ammoniak bestehen. Der radioaktive Kohlenstoff fällt in Form von Kohlenmonoxyd oder Kohlendioxyd an. Er wird durch die sich bildenden Gase ausgewaschen. Nach Oxydation des Kohlenmonoxyds zu Kohlendioxyd werden die vereinigten Kohlendioxyd-Mengen durch Bariumhydroxyd-Lösung geleitet und der ^{14}C so als Bariumcarbonat gesammelt.

²⁾ L. D. Norris u. Arthur H. Snell, Nucleonics, 1949 Sept. S. 18.

¹⁾ Der Aufsatz ist im wesentlichen ein Auszug aus dem 1949 im Verlag John Wiley and Sons Inc. in New York erschienenen Buche „Isotopic Carbon“ von M. Calvin, Ch. Heidelberger, J. Reid, B. M. Tolbert u. P. F. Yenkwich. Auch die Abbildungen sind dem Buch entnommen.

Anfänglich als Verunreinigung der Ammoniumnitrat-Lösung vorhandenes Kohlendioxyd waschen die entstehenden Gase ebenfalls aus. Daher besitzen die zu Beginn gewonnenen Präparate eine sehr geringe Spezifische Aktivität. Jedoch zeigte sich, daß auch bei längerem Betrieb niemals Präparate mit mehr als 5% Gehalt an $^{14}\text{CO}_2$ erhalten werden konnten. Dies obwohl, bevor die Neutronenbestrahlung begann, jeder Zutritt von Luft zum Zirkulationssystem ausgeschaltet wurde. Woher das inaktive Kohlenoxyd rührt, ist bisher nicht geklärt.

Mit Hilfe dieser speziellen Versuchsanordnung wurden insgesamt 440 Milli-Curie ^{14}C hergestellt, die in erster Linie dazu verwendet wurden, seine physikalischen Eigenschaften wie Halbwertszeit und Strahlenenergie zu bestimmen. Inzwischen werden größere Aktivitäten aus der Reststrahlung der Uran-Reaktoren gewonnen. Dazu werden diese Anordnungen mit Blechkanistern umgeben, in denen sich Calciumnitrat in fester Form befindet. Nach dem Auflösen dieses Salzes in Wasser kann dann der radioaktive Kohlenstoff wie oben beschrieben gesammelt werden.

Die Verbindungsform, in der sich der entstandene ^{14}C vorfindet, hängt vom bestrahlten Material ab. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick darüber, wie sich die Ausbeuten der ^{14}C -Aktivitäten in Abhängigkeit von der bestrahlten Ausgangssubstanz über die einzelnen einatomigen Kohlenstoff-Verbindungen verteilen. Die Grundlage dieser Erscheinung ist noch ungeklärt. Immerhin sind aber auch diese empirischen Resultate bedeutungsvoll für die Markierungssynthese. Bietet sich doch hier unter Umständen die Möglichkeit, beim Aufbau einer markierten Verbindung eine oder mehrere Operationen zu sparen und unmittelbar eine geeignete Ausgangsverbindung aus dem bestrahlten Material zu isolieren.

Aktive Verbindung	Auffänger-Substanz						
	Be_2N_2 fest	NH_4NO_3 fest	NH_4NO_3 gesättigt	Glykoll fest	Harnstoff fest	Hydrazinchlor- hydrat feuchte Kristalle	
Kohlenmonoxyd	0,9	20	30	0	5	10	Pro- zent d. gesam- ten Ak- tivitä- ten
Methan	63	0	<0,1	0	0	5	
Kohlendioxyd	3,3	80	60	10	40	20	
Cyan-Ionen	3,5	0	<0,1	15	55	70	
Formaldehyd	<0,01	0	1	0	0	0	
Methanol	>1,77	0	1	50	0	0	
Ameisensäure	>16	Zus. 27%	0	10	30	0	

Tabelle 1. Radiokohlenstoff-Verbindungen gebildet nach $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})\ ^{14}\text{C}$

In den letzten Jahren ist eine Fülle von medizinischen, biologischen, physiologischen und chemischen Untersuchungen, besonders in USA, mit Hilfe dieses Kohlenstoff-Isotops durchgeführt worden.

Im Gegensatz zum ^{11}C mit seiner kurzen Halbwertszeit und harten Strahlung, beträgt die Halbwertszeit des ^{14}C 5600 Jahre, während die von ihm ausgesandten Elektronen nur ganz geringe Energien aufweisen (0,15 MeV). Diese Eigenschaften bringen für Arbeiten mit der Indikatormethode sowohl Vorteile wie Schwierigkeiten mit sich. Die lange Halbwertszeit macht es möglich, ausgedehnte Versuchsreihen entfernt vom Erzeugungsort vorzunehmen, da die Aktivität über Jahre praktisch nicht abnimmt. Die ungewöhnlich weiche β -Strahlung sowie die Tatsache, daß keinerlei γ -Strahlung beim Zerfall des ^{14}C auftritt, schließen die Gefahr der Strahlenschädigung beim laboratoriums-mäßigen Arbeiten aus, da bereits die Glaswand der Reaktionsgefäße die β -Strahlen völlig zurückhält. Dagegen muß darauf geachtet werden, daß das mit ^{14}C arbeitende Versuchspersonal keine ^{14}C -Aktivitäten einatmet oder anderweitig aufnimmt. Verbindungen, die dieses Kohlenstoff-Isotop enthalten, oder ihre physiologischen Reaktionsprodukte können im Körper akkumuliert werden und so Anlaß zu Strahlenschädigungen geben. Dieselbe Vorsicht gilt für Versuche am Menschen.

Auf der anderen Seite bedeutet die Weichheit der β -Strahlen erhebliche Schwierigkeiten bei der Strahlenmessung. Bereits durch 100 μ Aluminium werden die energiereichsten β -Strahlen fast vollständig absorbiert, da mit einer Schichtdicke von 29 mg Aluminium pro cm^2 ihre maximale Reichweite erreicht ist. Die Halbwertsdicke beträgt für Aluminium 9 μ .

Die Absorptionskurven für Aluminium und Bariumcarbonat sind gleich. Das ist vorteilhaft, weil der ^{14}C häufig als Bariumcarbonat abgeschieden und gemessen wird und so bei Verwendung von Aluminium-Unterlagen für die Präparate und Aluminium-Fensterzählrohren Absorptionskoeffizienten, Rückstoßbedingungen und Streueffekte sich gleichen.

Zählrohre und Ionisationskammern zur Radioaktivitätsmessung

Der radioaktive Kohlenstoff kann sowohl fest wie gasförmig gemessen werden. Prinzipiell läßt sich jede feste Kohlenstoff-Verbindung unter ein Zählrohr oder eine Ionisationskammer legen und messen. Dabei sind die Unterschiede in der Selbstabsorption zwischen den einzelnen organischen Substanzen so gering, daß man unter sonst gleichen Bedingungen, ohne beträchtliche Fehler zu machen, verschiedene Substanzen vergleichen kann. Im allgem. wird jedoch der Kohlenstoff fest als Bariumcarbonat abgeschieden und gemessen. Das Bariumcarbonat zeichnet sich vor allem dadurch aus, daß es leicht in gut filtrierbarer Form gewonnen werden kann. Dieser Vorteil wiegt den Nachteil der durch die hohe Kernladungszahl des Bariums bedingten großen Selbstabsorption auf. Calcium- und Magnesiumcarbonat wären in dieser Hinsicht viel günstiger, aber bisher existieren keine Arbeiten, in denen sie verwendet werden. Das Bariumcarbonat dient hauptsächlich für Zählrohruntersuchungen.

Unter den gasförmigen Verbindungen des Kohlenstoffs wird das Kohlendioxyd zum Messen bevorzugt. Das liegt in erster Linie daran, daß es bei allen Aktivitätsbestimmungen nach Verbrennung oder Zersetzung von kohlenstoff-haltigen Substanzen als leicht zu handhabendes Reaktionsprodukt anfällt. Es wird in erster Linie in Ionisationskammern gemessen und läßt sich in Vakuumapparaturen leicht dosieren. Die spezifische Ionisierung in Kohlendioxyd ist 1,5 mal so groß wie in Luft und 10% größer als in Argon, so daß es sich als Füllgas für Ionisationskammern eignet.

Hin und wieder wird das Kohlendioxyd auch in besonderen Zählrohren auf seine Aktivität untersucht.

Für die Messung der radioaktiven Kohlenstoff-Isotope sind eine ganze Reihe von speziellen Zählrohren entwickelt worden, die den jeweils besonderen Anforderungen genügen. So z. B. das für ^{11}C enthaltende Flüssigkeiten von *Bale* und *Ziemens* entwickelte Fingerzählrohr (Bild 1). Der Vorteil dieses Zählinstrumentes ist einmal darin zu sehen, daß beinahe 50% der Strahlung gemessen werden und zum anderen die Aktivität sich leicht dimensionieren läßt.

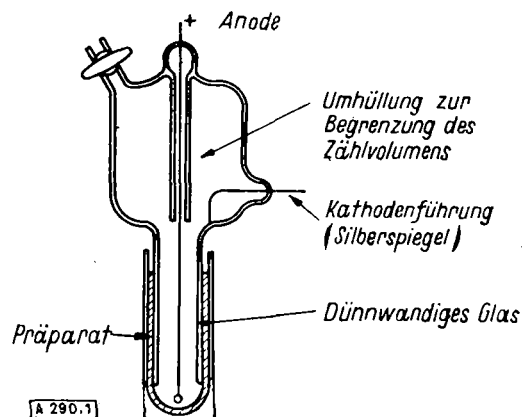


Bild 1
Zählrohr zum Messen von Flüssigkeiten

^{14}C wird im allgemeinen durch Endfenster-Zählrohre, deren Fenster aus Aluminium-, Beryllium- oder Glimmerfolie bestehen, gezählt. Glimmer eignet sich am besten, da er bei einem Fensterdurchmesser von 3 cm und einer Schichtdicke von nur 1,25 mg/ cm^2 noch Atmosphärendruck aushält. Für Helium-Alkohol-Füllung unter Atmosphärendruck wird ein Nylon-Fenster beschrieben, dessen Schichtdicke nur 0,04 mg/ cm^2 beträgt. Allerdings ist dieses dünne Fenster nur wenige Tage brauchbar, da es Feuchtigkeit durchläßt.

Die äußere Hülle dieser Zählrohre ist meist aus Glas gebaut. Um unter diesen Umständen die Lichtempfindlichkeit herabzusetzen – es werden sonst Lichtquanten gezählt –, behandelt man die Metallteile, insbes. die Kathoden, wenn sie aus Messing gefertigt sind, mit Ammoniumsulfid, was desensibilisierend wirken soll. Die so gebauten Zählrohre haben Haltestrecken bis zu 450 Volt bei einem Anstieg von nur 1% (Bild 2).

Um die Absorption durch das Zählrohrfenster ganz auszuschalten und gleichzeitig die Geometrie zu verbessern, werden Schirmzählrohre verwendet. Bei einer solchen Konstruktion werden

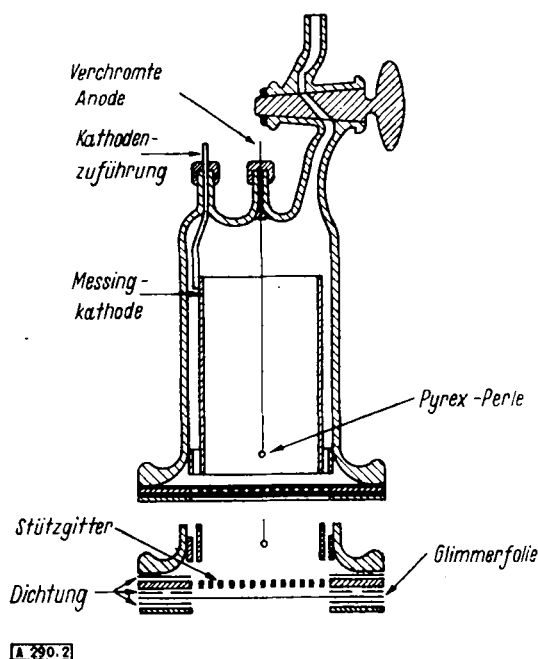


Bild 2
Fensterzählrohr (Endfensterzählrohr)

45% der Strahlung erfaßt, wenn das zylindrisch über der Kathode angebrachte Präparat gemessen wird (Bild 3). Das Präparat ist innerhalb des Zählrohrs durch Neigung verschiebbar, so daß der Nulleffekt bei verschobenem Präparat gemessen werden kann und die Empfindlichkeit der Zählrohrfüllung, die ja nach Einführung des Präparats erfolgen muß, mit einem γ -Standard bestimmt werden kann.

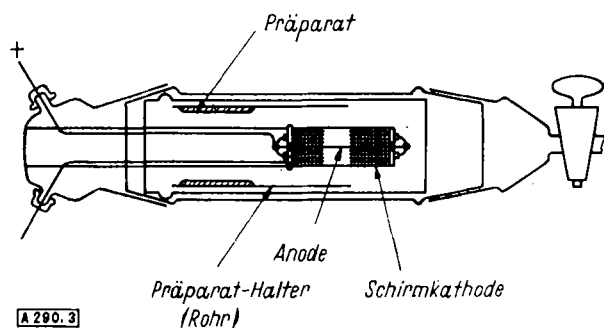


Bild 3
Schirmzählrohr

Die Schwierigkeiten dieser Manipulationen liegen darin, daß man das Zählrohr für jedes zu messende Präparat erneut füllen muß. Diese Anordnung ist daher für Serienuntersuchungen nicht

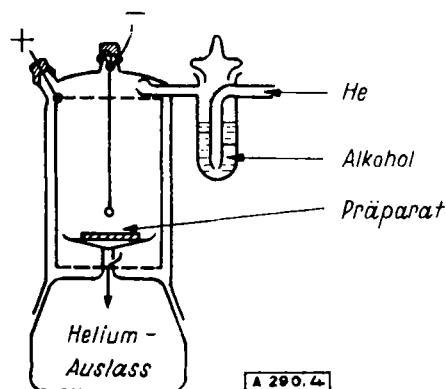


Bild 4
Unter Atmosphärendruck arbeitendes Heliumzählrohr

geeignet. Auch sollten die zu messenden Präparate vorher im Stickstoff-Strom von adsorbiertem Sauerstoff befreit werden, damit dieser nicht die Zählrohreigenschaften beeinträchtigt.

Ähnliches wird mit anders konstruierten Zählrohren erreicht (Bild 4). Hier strömt eine Helium-Alkohol-Mischung unter Atmosphärendruck durch das Zählrohr. Infolge der Rückstreuung im Präparat und von der Unterlage werden hier sogar mehr als 50% der Strahlung gemessen. Vor allem ist die Wirksamkeit des Zählrohrs über die ganze Fläche gleichmäßig verteilt, so daß kleine Unterschiede in der Verteilung der Aktivität über das Präparat nicht so wie bei anderen Zählern ins Gewicht fallen.

Schließlich sei noch ein Zählrohr zur Messung von Kohlendioxyd, Methan oder anderen gasförmigen Kohlenstoff-Verbindungen erwähnt. Diese Form der Aktivitätsbestimmung ist insofern sehr günstig, als hier weit mehr als 50% der ausgesandten Strahlung gemessen werden können (Bild 5).

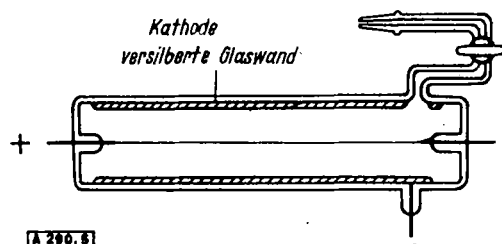


Bild 5
Zählrohr zum Messen von gasförmigen Radiokohlenstoffverbindungen

Um mit dieser Anordnung das radioaktive Gas zu untersuchen, können zwei Verfahren angewandt werden. Einmal wird das Rohr mit Argon-Alkohol-Mischung gefüllt und betriebsfertig gemacht, d. h. Haltestrecke, Empfindlichkeit und Nulleffekt gemessen und danach werden bis zu 4 mm³ des radioaktiven Gases zugegeben. Diese Erhöhung des Druckes und Veränderung der Gaszusammensetzung beeinflussen zwar die Arbeitsweise des Zählrohrs, zerstören aber die Zählfähigkeit der ursprünglichen Mischung nicht. Durch vorherige Blindversuche mit inaktivem Kohlendioxyd oder Methan kann man die Änderung der Zählrohreigenschaften bestimmen. Das ganze Verfahren ist so genau, wie die Druckmessungen der eingefüllten Gase es erlauben.

Im anderen Fall stellt man eine fertige, das zu zählende Gas enthaltende Gasmischung her, die man in das Zählrohr einfüllt. Dabei hat sich gezeigt, daß Kohlendioxyd sehr schlechte Zähleigenschaften aufweist. Diese werden schon durch kleine Mengen Schwefelkohlenstoff verbessert, während größere Mengen keine weitere Vergütung bewirken. Die Einsatzspannung eines derartigen Gemisches wächst stark mit der Zunahme des Kohlendioxyds. Bei einem Druck von beispielsweise 2 cm Schwefelkohlenstoff und 10 cm Kohlendioxyd wird eine Einsatzspannung von 2200 Volt genannt, die bei 54 cm Kohlendioxyd und gleichem Schwefelkohlenstoffdruck auf 4700 Volt ansteigt.

Sehr viel bessere Zähleigenschaften hat hingegen das Methan, das Haltestrecken bis zu 600 Volt aufweist, während bei Kohlendioxyd-Schwefelkohlenstoff-Mischungen nur 50 bis 60 Volt erreicht werden.

Der Nachteil dieser Zählmethode liegt darin, daß keine exakten Nulleffekts- und Empfindlichkeitsmessungen mit der eigentlichen Zählmischung möglich sind. Auch sind besondere Geräte erforderlich, um die hohen Zählspannungen zu erzeugen.

Viel günstiger wird radioaktiver Kohlenstoff in gasförmigem Zustand in Ionisationskammern, die mit einem Elektrometer verbunden sind, gemessen. In derartigen Geräten gelingt es, Aktivitäten bis zu 110 Teilchen pro min, das sind 5 mal 10⁻¹¹ Curie, bei 95proz. Ausnutzung der Strahlen zu messen. Mit einem solchen Instrument können Aktivitäten bis zur Grenze des Nulleffekts bestimmt werden. Eine einzige Messung so kleiner Aktivitäten läßt sich etwa in drei Stunden durchführen.

Bei allen mit Kohlendioxyd gefüllten Meßkammern und Zählrohren ist auf einen besonderen Effekt zu achten. Das eingefüllte Kohlendioxyd reagiert unter Adsorption oder auch chemischer Bindung mit den Metallteilen der Kammer, insbes.,

wenn es sich um Messinggeräte handelt. Es stellt sich dann, nachdem die zu messende Füllung abgepumpt wird, ein scheinbar erhöhter Nulleffekt ein. Man kann dem vorbeugen, indem man die Kammern anfangs mit inaktivem Kohlendioxyd behandelt und 12 bis 24 h damit stehen läßt. Dann ist die Oberfläche gesättigt, und es tritt kaum noch Austausch ein. Ohne diese Vorsichtsmaßregeln kann der aktive Niederschlag bis zu 0,1% der Gesamtaktivität betragen. Das bedeutet, wenn Aktivitäten mit starken Unterschieden gemessen werden, erhebliche Fehler.

Aktivitätsbestimmung und Kohlenstoffbestimmung

Bei der Aktivitätsbestimmung handelt es sich im allgem. darum, den Gehalt einer aus einer chemischen oder physiologisch-chemischen Reaktion anfallenden Verbindung an ^{14}C zu ermitteln. Dazu wird die Substanz verbrannt und das sich bildende Kohlendioxyd entweder direkt oder als Bariumcarbonat gemessen.

Gilt es die spezifische Aktivität einer reinen Substanz bekannter Zusammensetzung festzustellen, so kann man diese mit Hilfe der Formel der Ausgangssubstanz aus der spezifischen Aktivität des gemessenen Bariumcarbonats finden. Man bestimmt dann die Aktivität einer beliebigen genau gewogenen Menge des entstandenen Bariumcarbonats, ohne die Gesamtmenge quantitativ abzuscheiden. Denn diese ist ja aus der Einwaage bekannt. Z.B. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightarrow 7 \text{CO}_2 \rightarrow 7 \text{BaCO}_3$

Die spezifische Aktivität, d.h. die Aktivität pro Milligramm des Bariumcarbonats multipliziert mit der Gesamtmenge des entstandenen Bariumcarbonats ergibt dann die Gesamtaktivität der Einwaage. Aus dieser läßt sich dann die spezifische Aktivität der Ausgangssubstanz errechnen.

Bei diesem Verfahren ist darauf zu achten, daß keinerlei Kohlensäure, die nicht aus dem Verbrennungsvorgang stammt, die Menge des Bariumcarbonats vergrößert, da sonst die spezifische Aktivität verringert würde. Es muß also im Blindversuch die Kohlensäure-Abgabe während einer solchen Operation genau ermittelt werden, um entsprechend korrigieren zu können.

Man kann aber auch die spezifische Aktivität bestimmen, ohne die Formel der Ausgangssubstanz zu kennen, was bei Organpräparaten äußerst wichtig ist. In diesem Falle muß die Gesamtaktivität des Bariumcarbonats bestimmt werden und es kommt darauf an, den gesamten entstandenen Niederschlag zu erfassen und zu messen. Seine Aktivität entspricht dann der Aktivität des Ausgangspräparats, dessen spezifische Aktivität durch Division durch die Einwaage berechnet werden kann. Es spielt bei diesem Verfahren keine Rolle, ob die Menge des gemessenen Bariumcarbonats genau derjenigen Menge entspricht, die aus dem durch die Verbrennung entstandenen Kohlendioxyd entsteht. Fehler durch zusätzlich in das Absorptionsgefäß dringendes Kohlendioxyd sind daher nicht zu befürchten.

Die Verbrennung erfolgt auf verschiedene Weise, je nach der Art der vorliegenden Substanz auf Makro- oder Mikrobasis nach den Methoden der Elementaranalyse. Der grundsätzliche Unterschied ist der, daß nicht die prozentuale Zusammensetzung der verbrannten Substanz ermittelt werden soll, sondern der Gehalt an radioaktivem Kohlenstoff. Nicht die Verbrennungsprodukte werden gewogen, sondern das aus ihnen entstehende Bariumcarbonat wird auf seine Aktivität untersucht. Worauf es ankommt ist nur, daß das aus der aktiven Substanz entstehende Kohlendioxyd wirklich quantitativ aufgefangen wird. Dabei darf es im ersten Falle nicht durch zusätzliches Kohlendioxyd vermehrt werden, während eine solche Vermehrung im zweiten Verfahren ohne Einfluß ist.

Diese Besonderheiten bedingen, daß eine Reihe von Schwierigkeiten, die sonst bei der Elementaranalyse auftreten, fortfallen. So ist es gleichgültig, ob die verbrennende Substanz stickstoff- oder halogen-haltig ist, und die Kupfer- und Silberspiralen, die die Anwesenheit dieser Elemente bei der Elementaranalyse notwendig macht, können weggelassen. Bei Gegenwart von Schwefel jedoch sollte Silberwolle im Verbrennungsrohr sein, um dieses Element zurückzuhalten, damit nicht der Bariumcarbonat-Niederschlag durch Bariumsulfat verunreinigt wird. Das gilt natürlich auch nur dann, wenn aus der spezifischen Aktivität des Bariumcarbonats auf die Gesamtaktivität geschlossen werden soll.

Beim Verbrennen stark aktiver Substanzen in kleinen Mengen reicht die gewonnene Bariumcarbonat-Menge häufig nicht aus, um sicher mit ihr zu manipulieren. In solchen Fällen wird entweder vor der Fällung des Bariumcarbonats eine bekannte Menge Carbonat-Ionen zur absorbierenden Natronlauge gegeben, oder es wird eine bekannte Menge inaktiver Substanz mit der zu untersuchenden Substanz zusammen verbrannt. Dies geschieht in zwei hintereinander gestellten Schiffchen, und man verbrennt zuerst die aktive und danach die inaktive Verbindung. So erreicht man gleichzeitig, daß das aktive Kohlendioxyd vom inaktiven ausgespült wird. Das ist wichtig, weil sich gezeigt hat, daß ein gewisser Prozentsatz (bei Einwaagen von 1 mg bis zu 8%) des Kohlendioxyds am Kupferoxyd adsorbiert werden kann. Dieses Kohlendioxyd wird dann vom nachfolgenden Kohlendioxyd ausgewaschen. Tabelle 2 zeigt einen Vergleich zwischen

Verbrannte Verbindung	Einwaage in mg	Spez. Aktivität $\times 10^5$	Träger
β -Naphthalincarbonsäure	1,180	1,00	Natriumcarbonat
	1,451	1,07	26 mg Benzoesäure
	1,181	1,08	31 mg Benzoesäure
Dibenzanthracen.....	1,092	0,615	Natriumcarbonat
	1,159	0,670	17 mg Benzoesäure

Tabelle 2
Einfluß des „Ausspülens“ mit inaktivem Kohlendioxyd auf die ermittelte Aktivität

Präparaten, deren Kohlendioxyd-Menge durch Zugabe von Natriumcarbonat zur Natronlauge vergrößert wurde, und solchen, bei denen eine entsprechende Menge durch Verbrennung inaktiver Substanz erzeugt wurde. Man erkennt daran deutlich den Ausspüleffekt durch den mitverbrannten inaktiven Zusatz.

Bei Einwaagen hoher spezifischer Aktivität ist daher das Mitverbrennen inaktiver Substanz erforderlich. Andernfalls können Fehler bei einer darauffolgenden Bestimmung schwächerer Präparate entstehen.

Die Verbrennung läßt sich auch auf andere Weise durchführen, z.B. durch Umsetzung mit Natriumperoxyd. Das ist bes. dann angebracht, wenn es sich darum handelt, die Gesamtaktivität zu bestimmen, da hier der Fehler, der durch Kohlendioxyd-Aufnahme aus der Luft entsteht, nicht zu vermeiden ist. Auch die Anwesenheit von Phosphor, Schwefel oder Arsen geben bei dieser Verbrennungsmethode keine Fehlresultate, weil die Absorptionskoeffizienten von Bariumphosphat, -arsenat und -sulfat dem des Bariumcarbonats ähneln. Verbrannt wird ein Gemisch der zu untersuchenden Substanz mit Zucker, Natriumnitrat und Natriumperoxyd in einer Parr-Bombe (Bild 6). Die nach

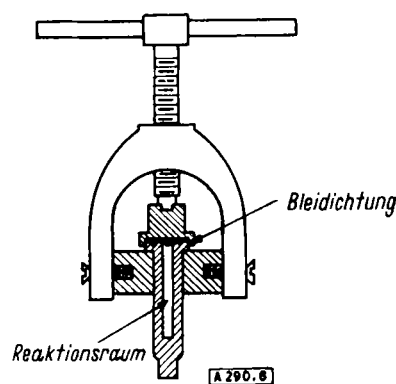


Bild 6
Bombe zum Verbrennen von radiokohlenstoffhaltigen Substanzen (Parr-Bombe)

diesem Verfahren erhaltenen Niederschläge werden direkt untersucht. Die Methode eignet sich besonders für Serienuntersuchungen, weil jede einzelne Bestimmung nur kurze Zeit in Anspruch nimmt. Aus diesem Grunde ist sie auch für Versuche mit ^{14}C geeignet.

Ebenso läßt sich die Oxydation in flüssigem Medium ausführen. Eine viel gebrauchte Oxydationsmischung ist die nach Van Slyke-Folch, bestehend aus 25 g Chromtrioxyd, 5 g Kaliumjodat, 167 cm³ Phosphorsäure ($d = 1,7$), 333 cm³ rauchender Schwefelsäure mit einem Gehalt von 20% Schwefeltrioxyd.

In dieser Mischung werden die zu oxydierenden Substanzen erhitzt und verbrennen in kurzer Zeit. Ein kleines Gerät für eine solche Oxydation zeigt Bild 7.

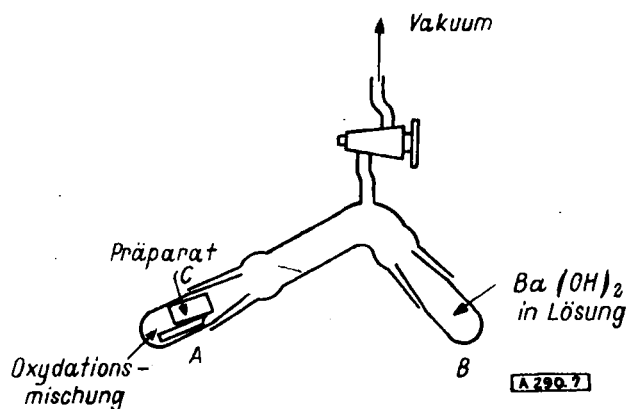


Bild 7

Gerät zur Oxydation organischer radiokohlenstoff-haltiger Verbindungen in flüssigem Medium. Vor Vereinigung von Präparat und Oxydationsmischung wird durch den Hahn mehrmals evakuiert, um die Geschwindigkeit des Übertritts des in A entwickelten Kohlendioxids zu erhöhen.

Schließlich sei erwähnt, daß man bei löslichen Substanzen gute Erfolge durch Oxydation mit einer 3proz. Kaliumpersulfat-Lösung, in der etwas Silberperoxyd ausgefällt wird, erzielt. Gewebematerial und unlösliche Substanzen werden besser nach Van Slyke umgesetzt.

Eine gewisse Schwierigkeit bedeutet es, für die Absorption der Kohlensäure eine Natronlauge herzustellen, die keine Carbonat-Ionen enthält. Bei der gewöhnlichen Elementaranalyse ist das belanglos, da dort die Gewichtszunahme der Absorptionsgefäße bestimmt wird. Hier aber vermehrt sich dadurch wie oben erwähnt die Menge des ausfallenden Bariumcarbonats. Das ist für die Bestimmung der Gesamtaktivität, wie schon öfter betont wurde, ohne Einfluß, nicht aber wenn es sich darum handelt, die spezifische Aktivität der durch die Oxydation gebildeten Kohlendioxid-Menge zu erhalten. Es wird daher empfohlen, die Natronlauge aus Natriummetall herzustellen. Trotzdem ist es immer wieder erforderlich, im Blindversuch die möglichen Fehler festzustellen.

Herstellung der zu messenden Präparate und Auswertung

Besondere Sorgfalt ist notwendig, um die eigentlichen Meßpräparate herzustellen, bzw. sie aus den erhaltenen Niederschlägen zu gewinnen. Da die weiche Strahlung des ^{14}C eine starke Selbstabsorption im Präparat bedingt, muß vor allem auf völlig gleichmäßige Verteilung und gleichmäßige Schichtdicke innerhalb jedes Präparats geachtet werden. Direkt vergleichbar sind nur Präparate mit gleicher Schichtdicke oder solcher, die größer oder mindestens gleich der Sättigungsschichtdicke sind. Alle anderen Präparate müssen auf eine Standard-Schichtdicke oder die Schichtdicke Null umgerechnet werden.

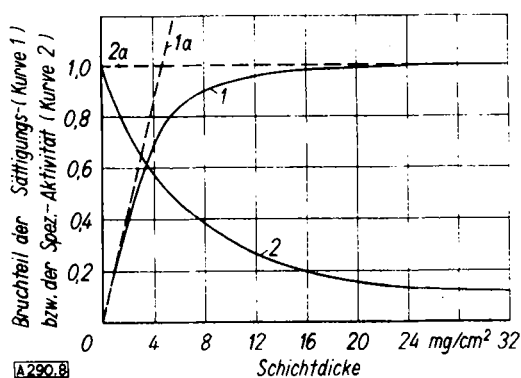


Bild 8

Abhängigkeit der gemessenen Aktivität von der Schichtdicke bei gleicher Fläche des zu messenden Präparats (Kurve 1). Abhängigkeit der spezifischen Aktivität von der Schichtdicke (Kurve 2). Gestrichelte Kurven: Zuwachs der Aktivität, wenn keine Selbstabsorption stattfände (Kurve 1a), und die sich daraus ergebende konstante spezifische Aktivität (Kurve 2a).

Trägt man die Aktivität, die man an Präparaten mit homogener Aktivitätsverteilung bei verschiedenen Schichtdicken mißt – gleiche Fläche vorausgesetzt –, in Abhängigkeit von der Schichtdicke auf, so erhält man die in Bild 8 gezeichnete Kurve. Würde man die mit steigender Menge wachsende Aktivität unbeeinträchtigt durch die Selbstabsorption messen können, so würde die Aktivität gleichmäßig ansteigen. Die spezifische Aktivität bliebe konstant, da sie durch Division der Aktivität durch das der Schichtdicke proportionale Gewicht zu erhalten ist. In Wirklichkeit steigt die Aktivitätskurve aber nicht geradlinig an. Vielmehr nähert sie sich einem Grenzwert, der Sättigungsaktivität. Dividiert man die Werte dieser Kurve durch die dazugehörigen Präparatengewichte, so erhält man die zweite Kurve des Bildes, die die spezifischen Aktivitäten der verschiedenen Schichtdicken angibt. Mit Hilfe dieser Kurve kann man nun jeden gemessenen Wert auf eine als Standarddicke angenommene Schichtdicke umrechnen. Da man die Aktivität bei der Schichtdicke Null nicht mehr messen kann, benutzt man als Bezugswert häufig die kleinste noch genügend genau bestimmbare spezifische Aktivität, also einen Punkt am Anfang der Kurve 2.

Diese Kurven müssen für jede Zählordnung gesondert aufgenommen werden, da sie sehr von der Geometrie und der Art des Zählrohres abhängen.

Im allgem. ist die Selbstabsorption zu vernachlässigen bei Schichten, die weniger als $0,5 \text{ mg/cm}^2$ betragen, da dann die Absorption nur etwa 7% beträgt. Die Unterschiede bzw. die Fehlergrenzen, in denen eine Reihe von Präparaten in den gemessenen Aktivitäten schwanken, wird wie folgt angegeben:

0–1 mg/cm^2	3–5%
1–4 mg/cm^2	1,5–4%
4–10 mg/cm^2	1,5–2%

Um eine gleichmäßige Schichtdicke zu erzielen, sind eine Reihe von Verfahren ausgearbeitet worden. Einmal wird die in Lösung befindliche Substanz in Filterpapier oder andern porösen Stoffen aufgenommen und so gleichmäßig verteilt. Ein anderes Verfahren benutzt ein geheiztes Drehtischchen, auf dem die aufgetropfte Lösung im Präparathalter unter Rühren verdampft wird. Und schließlich sei noch erwähnt, daß gleichmäßige Schichten durch Zentrifugieren in besonders konstruierten Gefäßen mit flachem Boden, der abgenommen werden kann, zu erhalten sind.

Bei Messung des Bariumcarbonats muß aber noch auf etwas anderes geachtet werden. Das Kohlendioxid der Luft tauscht mit dem des Bariumcarbonats unter Umständen in beträchtlichem Maße aus. Das ist besonders dann der Fall, wenn die Luft, wie häufig im Laboratorium, feucht ist. Ebenso wird das Kohlendioxid durch Säuredämpfe verdrängt. Derartige Effekte treten natürlich stärker hervor, wenn die Präparate längere Zeit aufbewahrt werden, vgl. Tab. 3.

Lagerungsbedingungen	Schichtdicke in mg/cm^2	Mittlerer proz. Verlust (9 Wochen). Zählfehler u. Empfindlichkeitsverlust einbegriffen
Uraglas	---	1,2 \pm 1,2
BaCO ₃ gebunden mit Schellack	---	1,0 \pm 1,2
BaCO ₃ in zugedeckten Petrischalen	1,65; 2,20	2,9 \pm 2,0
im Büroraum	0,53; 3,06	2,6 \pm 1,2
im Freien vor Regen geschützt	1,07; 2,90	15,2 \pm 4,2
im Strom feuchter Luft von draußen	0,63; 3,29	3,6 \pm 1,3
im Trockenschrank bei 130°	1,35; 2,14	3,6 \pm 1,3
im Strom feuchter Kohlensäure	1,75; 2,87	8 \pm 1,4
organ. Labor mit geringer CO ₂ , aber relativ hoher Säurekonz. in d. Luft	1,03; 2,77	6,01 \pm 1,3
Verbrennungsraum mit hoher CO ₂ u. relativ hoher Säurekonz. in d. Luft	0,66; 1,88	12,1 \pm 1,6
Aufbewahrungskasten für Präparate, etwas besser als Petrischalen verschlossen	1,25; 2,86; 3,10	1,7 \pm 1,3 (20 Wochen)

Tabelle 3

Aktivitätsverluste von BaCO₃-Präparaten bei längerem Aufbewahren, verglichen mit Uraglas-Standard und durch Schellack geschützten BaCO₃.

Wird die Aktivität der Kohlenstoff-Verbindung bestimmt, indem Radiokohlenstoff enthaltendes Kohlendioxyd in Ionisationskammern gemessen wird, so benutzt man zweckmäßig konstruierte Vakuumapparaturen, die es erlauben, das Gas aus Bariumcarbonat zu entwickeln, oder direkt aus einer Verbrennung zu gewinnen (Bild 9 und 10). Dabei wird das Kohlendioxyd

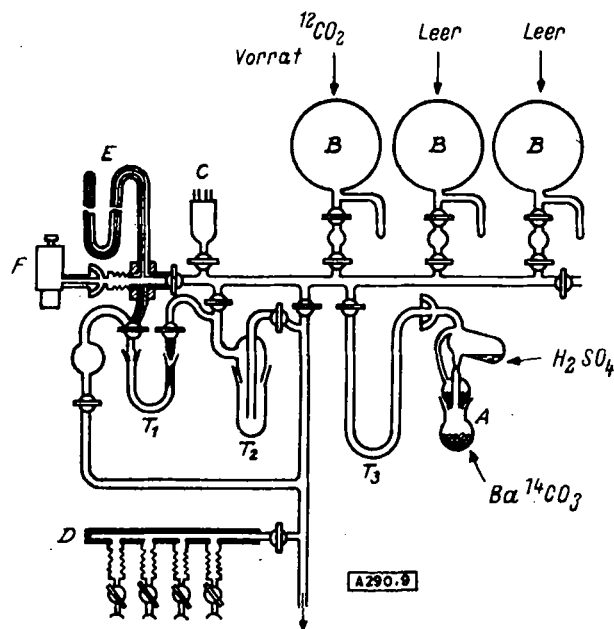


Bild 9

Vakuumapparatur zum Füllen von Ionisationskammern mit zu messendem CO_2 .

- A Entwicklungsgefäß für CO_2 aus H_2SO_4 und BaCO_3
 - B Kolben gefüllt mit inaktiver Kohlensäure oder leer, um die Aktivität auf das gewünschte Maß der zu messenden Aktivität zu verdünnen und überschüssiges CO_2 getrennt zu sammeln
 - D Anschlüsse für zusätzliche Sammelkolben
 - E Manometer
 - F Ionisationskammer
- Ionisationskammer und Gasentwicklungsgefäß A mit allen dazwischenliegenden Teilen werden anfangs auf 10^{-4} cm evakuiert. Darauf wird das CO_2 entwickelt und H_2O -Dampf in der Falle T_2 durch Kühlen mit Trockeneis ausgefroren. Das sich entwickelnde CO_2 selbst wird in der Falle T_1 mit flüssiger Luft kondensiert. Darauf wird evtl. am BaCO_3 adsorbierte Luft, die bei der CO_2 -Entwicklung frei wird, abgepumpt. Durch Wegnahme der flüssigen Luft bei T_1 wird die Kohlensäure verdampft, bis das Manometer E den gewünschten Druck erreicht hat. Ist dieser Druck erreicht, so wird der Dreiweghahn bei T_1 umgeschaltet und die überschüssige aktive Kohlensäure in einen leeren Kolben von B gesammelt.

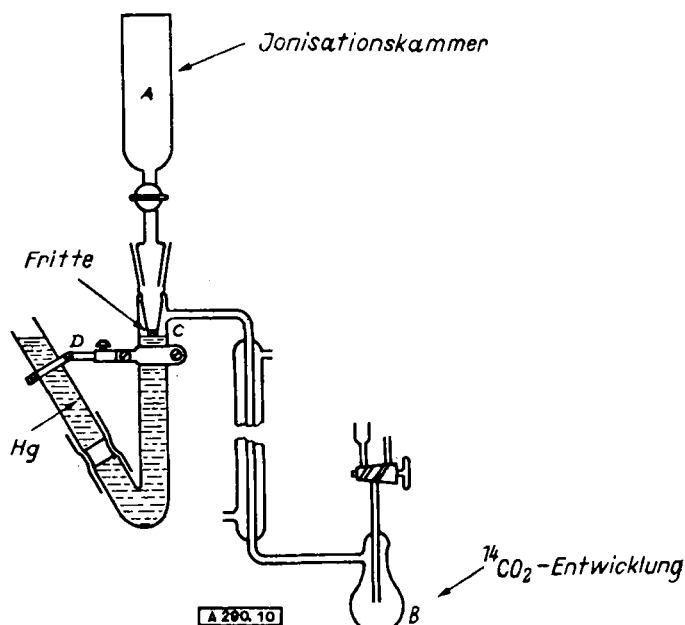


Bild 10

Apparatur zur Entwicklung und zum Einfüllen von Radiokohlendioxyd in eine Ionisationskammer.

Die Apparatur eignet sich besonders zur direkten Messung des CO_2 , das sich bei der Oxydation in flüssigem Medium bildet.

- A ist die Ionisationskammer,
- B das Entwicklungsgefäß für die Kohlensäure. Bei
- C befindet sich eine Glasfritte, die von dem auf der Höhe von DC stehenden Hg-Spiegel abgeschlossen wird. Steigt der Druck von B bis C über 1 Atm., so wird das Hg hinuntergedrückt und kann in A entweichen. Ist die Oxydation in B beendet, so wird der Rest der aktiven Kohlensäure mit inaktiver nach A gespült.

aus dem Bariumcarbonat immer mit Hilfe von Säuren niedrigen Dampfdruckes, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, entwickelt, um Wasser und Säuredämpfe aus der Apparatur fernzuhalten. Im allgem. ist die Schwefelsäure vorzuziehen, da sie beim Erwärmen das Bariumsulfat auflöst, und so das Bariumcarbonat völlig umgesetzt wird.

Synthese markierter Verbindungen

Ein wichtiges Gebiet ist die Synthese von Verbindungen, die radioaktiven Kohlenstoff enthalten. Dabei besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen dem Aufbau einer mit Radiokohlenstoff markierten und einer nichtmarkierten Verbindung. Jedoch sind die Reaktionsapparaturen so modifiziert, daß mit sehr kleinen Mengen gearbeitet werden kann. Auch ist die Art der Arbeitsweise dadurch verschoben, daß die Ausbeuten stets auf die markierte Ausgangssubstanz bezogen werden und ein evtl. verbleibender Teil dieser markierten Ausgangssubstanz zurückgewonnen werden muß. Das hat vollständig neue Methoden entstehen lassen und insbes. dazu geführt, die Vakuumtechnik in die organische Markierungssynthese einzuführen.

Im übrigen ist es bei allen Synthesen mit radioaktivem Kohlenstoff ratsam, zuerst eine Reihe von Blindversuchen zu machen, um unvorhergesehenen Schwierigkeiten begegnen zu können.

Eine Besonderheit ergibt sich hingegen aus der Tatsache, daß in Molekeln, die mehr als ein Kohlenstoff-Atom enthalten, der radioaktive Kohlenstoff an verschiedenen Stellen stehen kann. Es tritt also eine Art neuer Isomerie auf. Daraus ergibt sich des weiteren eine spezielle Nomenklatur für die markierten Verbindungen. So gibt es z. B. drei Möglichkeiten, Essigsäure zu markieren. Bei der ersten ist der ^{14}C in der Carboxyl-Gruppe eingebaut, die zweite enthält ihn in der Methyl-Gruppe. Im ersten Fall spricht man in Anlehnung an die Bezeichnungsweise der organischen Chemie von 2- ^{14}C -Essigsäure, im anderen von 1- ^{14}C -Essigsäure, vorausgesetzt, daß die Markierung mit ^{14}C vorgenommen wurde. Man kann aber ebensogut von carboxyl-markierter Essigsäure bzw. von methyl-markierter oder α - ^{14}C -Essigsäure sprechen. Darüber hinaus ist eine Essigsäure denkbar, in der beide Kohlenstoffatome aus ^{14}C bestehen, wenn man bei der Synthese von Ausgangsprodukten ausgeht, die nur ^{14}C und kein anderes Kohlenstoff-Isotop enthalten. Bestehen die Ausgangssubstanzen aber, wie es im allgem. der Fall ist, aus einer Mischung von ^{14}C - und ^{12}C -Verbindungen, so entsteht eine Essigsäure, die aus einem gleichteiligen Gemisch methyl- und carboxyl-markierter Molekeln zusammengesetzt ist. In den beiden letzten Fällen spricht man dann von 1,2- ^{14}C -Essigsäure, da sich sowohl das Gemisch, als auch die einheitliche Verbindung bei Synthese oder Abbau in Bezug auf die Verteilung der radioaktiven Kohlenstoff-Atome gleich verhalten. Entsprechend werden auch die anderen organischen Verbindungen bezeichnet, wenn sie markiert sind.

Bei der Markierungssynthese wird jedoch in den allerseltensten Fällen von reinem ^{14}C ausgegangen. Vielmehr werden im allgemeinen ^{14}C und ^{12}C in gleicher chemischer Form gemischt und für den Aufbau der gewünschten Verbindung benutzt. Für die meisten Untersuchungen genügen Präparate, deren Aktivität 0,1 bis 1 Milli-Curie beträgt. (1 Milli-Curie = $3,7 \times 10^7$ ausgesandte Teilchen pro sec.) Die einem Milli-Curie ^{14}C entsprechende Menge wiegt ungefähr 0,2 mg. Infolge der sehr viel kürzeren Halbwertszeit ist die dieser Aktivität zugehörige Gewichtsmenge beim ^{11}C sehr viel geringer; sie beträgt etwa 10^{-9} g. Daher werden diese häufig unwägbaren Mengen aktiver Substanz für die Markierungssynthese mit inaktivem ^{12}C gemischt, sodaß sich die Gewichte der Ausgangsmaterialien zwischen einigen Milligramm und wenigen Gramm bewegen.

Als Ausgangsstoffe für Synthesen lassen sich leicht eine Reihe von Verbindungen herstellen, die z. B. wie Phosgen (Bild 11) oder Methanol mit Hilfe einer Vakuumapparatur gewonnen werden können.

Methanol z. B. erhält man aus Kohlendioxyd und Wasserstoff durch Hochdruckkatalyse in einer 300 cm³ fassenden Bombe. In diese wird zuerst der Katalysator eingefüllt und dann aus einer Vakuumapparatur Kohlendioxyd, das $^{14}\text{CO}_2$ enthält, in die mit flüssiger Luft gekühlte Bombe eingefroren. Darauf wird Wasserstoff unter 450 Atü zugegeben und auf 285° erhitzt. Nach 6 h

ist die Reduktion beendet, die Bombe wird wieder in flüssiger Luft gekühlt, der verbrauchte Wasserstoff abgelassen, die Bombe an eine Vakuumapparatur angeschlossen und darauf mit Trockeneis so weit erwärmt, daß das Kohlendioxyd, soweit es nicht verbraucht wurde, entweichen kann. Nach Entfernung des Trockeneises wird das Methanol in einer mit diesem Kühlmittel umgebenen

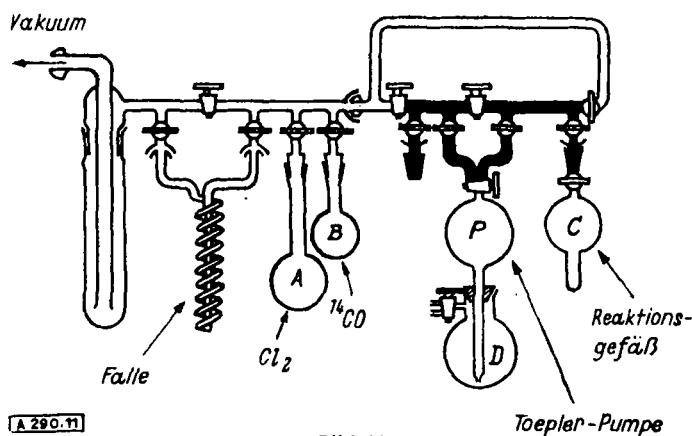


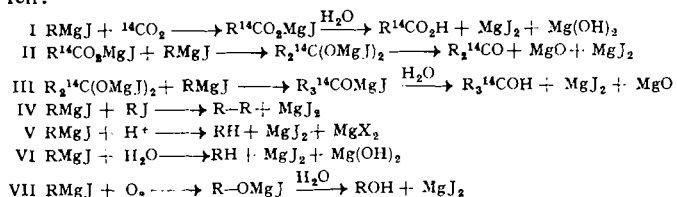
Bild 11
Apparatur zur Herstellung von $^{14}\text{COCl}_2$
In einem der beiden Schläufe (A u. B) wird ein Kolben mit gereinigtem Chlorgas angeschlossen. Daraufhin wird die Apparatur evakuiert und das Cl_2 -Gas in C mit Hilfe flüssiger Luft kondensiert. An den zweiten Schließ wird ein Kolben mit der nötigen Menge ^{14}CO angeschlossen und dies mit Hilfe der Toepler-Pumpe nach C überführt. Die Toepler-Pumpe besteht aus 2 Gefäßen P und D. P enthält Hg, das durch wechselseitiges Evakuieren oder Einfüllen von Luft in D entfernt oder eingefüllt werden kann. Der Kolben C wird sodann in ultraviolettrees helles Licht gebracht, und nach einer Stunde ist die Reaktion vollendet. Ultraviolettes Licht wirkt auf die Verbindung wieder zersetzend und muß daher vermieden werden.

Falle gesammelt. Gleichzeitig wird die unverbrauchte Kohlensäure mit flüssiger Luft ebenfalls kondensiert. Das so gewonnene Methanol kann dann zu weiteren Synthesen verwendet werden, nachdem es vom Wasser getrennt ist.

Ein besonderer Zug der Markierungssynthese besteht darin, daß beim Aufbau von Verbindungen, die mehr als ein Kohlenstoffatom enthalten, der ^{14}C -haltige Reaktionspartner so spät wie möglich in die Stufenfolge eingeführt werden soll, um Verluste zu vermeiden. Das führt häufig dazu, den üblichen Reaktionsweg aufzugeben und einen diesen Besonderheiten angepaßten einzuschlagen.

Von den in der organischen Chemie bekannten Reaktionen zur Herstellung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind die bekanntesten auch für die Synthese aktiven Materials verwendet worden. An Hand der Grignard-Synthese sei gezeigt, in welcher Weise die Eigenart der Markierungssynthese eine Variation der Versuchsbedingungen gegenüber der gewöhnlichen organischen Synthese erfordert.

Bei einer nach diesem Verfahren ablaufenden Fettsäuresynthese können sich im Reaktionsgemisch folgende Prozesse abspielen:



Während bei der üblichen organischen Synthese ein Überschuß von Kohlendioxyd verwendet wird, um die vorliegende Alkylmagnesium-Verbindung völlig umzusetzen, liegen die Verhältnisse hier umgekehrt. Es gilt das vorhandene $^{14}\text{CO}_2$ vollständig entsprechend Gleichung I zum Aufbau der gewünschten Carboxyl-Gruppe zu verbrauchen. Da aber nach Gleichung II und III bereits gebildete Fettsäure mit Alkylmagnesiumhalogenid weiter reagieren kann, beeinträchtigen diese Nebenreaktionen die Ausbeute an markierter Fettsäure. Daher ist ein großer Überschuß an Grignard-Verbindung ebenfalls zu vermeiden. Um die Umsätze dieser unerwünschten Nebenreaktionen klein zu halten, muß die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt werden. Daher wird einmal in sehr verdünnter Lösung und zum anderen bei möglichst geringer Temperatur gearbeitet.

Im übrigen gelten die auch in der gewöhnlichen organischen Synthese erforderlichen Bedingungen, die sich aus den weiter angeordneten Reaktionsmöglichkeiten ergeben: Also Ausschluß von Wasser und Sauerstoff.

All diesen Erfordernissen genügt z.B. für die Essigsäure-Synthese die in Bild 12 gezeigte Apparatur. Mit ihr ist es möglich, sogar $2\text{-}^{14}\text{C}$ -Essigsäure aufzubauen, da eine vollständige Synthese in 45 min durchgeführt werden kann.

In komplizierten Apparaturen wird entsprechend mit Lithium-Alkylen oder -Arylen gearbeitet, und man kann u. a. auf diesem Wege p-Aminobenzoessäure oder Carboxyl-Gruppe markieren.

Prinzipiell ist es möglich, jede Kohlenstoff-Verbindung mit Radiokohlenstoff zu versehen. Auch komplizierte Verbindungen, wie Testosteron, Dibenzanthracen oder Aminosäuren sind mit radioaktivem Kohlenstoff synthetisiert worden.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, auf die organisch-chemische Synthese zu verzichten und zur Biosynthese zu greifen, die gestattet, viele Stoffe zu markieren, die mit anderen Mitteln nicht synthetisiert werden können. So stellt man markierte Stärke mit Hilfe der Photosynthese her, in dem man 24h lang im Dunkeln

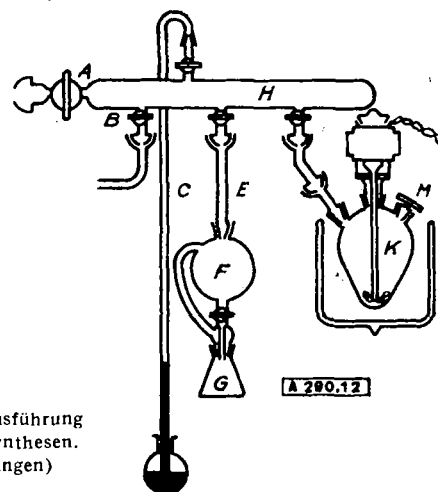
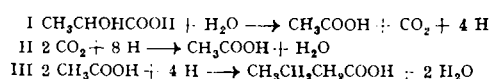


Bild 12
Apparatur zur Ausführung von Grignard-Synthesen. (Carboxylierungen)

Im Kolbchen G befindet sich $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, in F konzentrierte Schwefelsäure. E enthält eine Trockenmischung. Zunächst wird bei geöffnetem Stopfen M, nachdem G, F und E evakuiert worden sind und gegen das übrige System abgeschlossen, ein Stickstoffstrom geleitet. Ist aller Luftsauerstoff verdrängt, so wird bei M die gewünschte Menge Alkylmagnesiumhalogenid eingeführt und das Gefäß K mit flüssiger Luft gekühlt. K ist birnenförmig, damit beim Einfrieren des Äthers das Gefäß nicht zerstört wird. Darauf wird der Stickstoff bei geschlossenem M abgepumpt, das System bei A geschlossen, der Hahn zu F und G geöffnet und in G das Kohlendioxyd entwickelt. Gleichzeitig wird das Bad mit der flüssigen Luft gegen eine Kältemischung ausgetauscht. Wenn der Äther auftaut, beginnt die Reaktion, die sich am Manometer C verfolgen läßt. Überschüssiges aktives Kohlendioxyd wird nach Kühlen von K mit Trockeneis über B in flüssiger Luft kondensiert.

aufbewahrte Tabakpflanzen in einer Atmosphäre von 10 bis 15% Kohlendioxyd-Gehalt ($^{14}\text{CO}_2 + ^{12}\text{CO}_2$) belichtet. Die so gewonnene Stärke kann spezifische Aktivitäten von bis zu einer Million Teilchen pro min aufweisen. Aus der Stärke läßt sich dann Glucose herstellen und ebenso lassen sich auf diesem Wege andere Zuckerarten mit Radiokohlenstoff markieren.

Durch Stoffwechselvorgänge von Bakterien oder anderen Lebewesen, z.B. auch Säugetieren, lassen sich weitere mit Radiokohlenstoff versehene Substanzen gewinnen. Dieses Verfahren bietet u.a. die Möglichkeit, eine bestimmte Verbindung an verschiedenen Stellen mit ^{14}C zu versehen. (Vgl. das über die durch die verschiedene Stellung des ^{14}C bedingte Isomerie Gesagte). Bei der Buttersäuregärung durch den *Bazillus Retgerie*, einen Anaerobier, bildet sich aus Milchsäure Buttersäure:



In einer Kultur dieses Bakteriums befinden sich also alle die in den Gleichungen angegebenen Verbindungen. Wird zu einem Nährboden dieser Kultur carboxyl-markierte Essigsäure gegeben, so bildet sich nach Gleichung III 2,4- ^{14}C -Buttersäure. Aus methyl-markierter Essigsäure entsteht entspr. 1,3- ^{14}C -Buttersäure. Setzt man hingegen $^{14}\text{CO}_2$ in Form von Natriumbicarbonat zu, so bildet sich nach Gleichung II zuerst 1,2- ^{14}C -Essigsäure und weiter nach Gleichung III 1,2,3,4- ^{14}C -Buttersäure. Selbstverständlich handelt es sich hierbei um ein Gemisch gleicher Anteile

– je ein Viertel – von Buttersäuremolekeln, die entweder am 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatom markiert sind. Vgl. Reaktionsschema Bild 13.

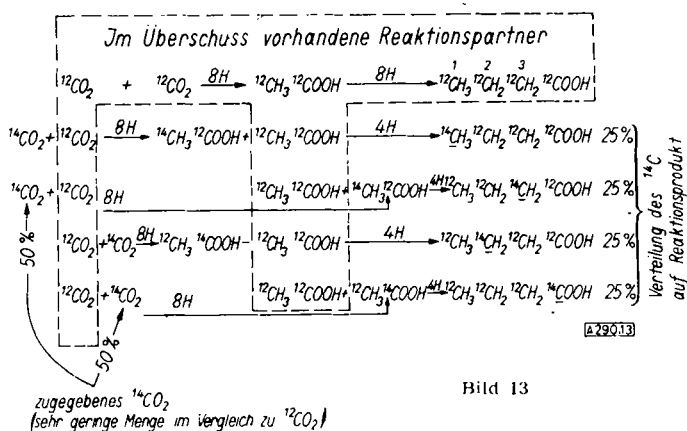
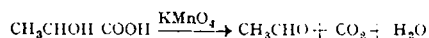


Bild 13

Ermittlung der Stellung radioaktiver C-Atome

Während es das Ziel der Markierungssynthese ist, den radioaktiven Kohlenstoff an einer gewünschten Stelle der Molekel einzubauen, besteht viel häufiger das umgekehrte Problem, bei einer radioaktiven Kohlenstoff enthaltenden Verbindung, dessen Stellung innerhalb der Molekel zu ermitteln. Das ist immer dann der Fall, wenn es sich darum handelt, den Aufbau komplizierter Verbindungen aus einfachen im lebenden Organismus zu verfolgen. Im Prinzip geht man dabei so vor, daß die Molekel nach bekannten Abbaureaktionen der organischen Chemie in Bruchstücke aufgespalten wird, und man verfolgt, in welchem Teil der Bruchstücke sich die Aktivität und damit der radioaktive Kohlenstoff nachweisen läßt. In vielen Fällen wird man dabei erst mit Hilfe von auf chemisch-synthetischem Wege gewonnenen markierten Verbindungen die entspr. Zersetzungsreaktionen studieren müssen, um sicher zu sein, wie sie ablaufen, ehe man sie auf biosynthetisches Material ausdehnen kann. Als einfaches Beispiel sei die Zersetzung der Milchsäure mit Kaliumpermanganat angeführt. Sie verläuft nach:



Die entstehenden Kohlendioxidmolekeln enthalten nur dann ^{14}C , wenn die Milchsäure am Carboxyl markiert war. Ist das sich bildende Kohlendioxid inaktiv und befindet sich die Aktivität im Acetaldehyd, so muß dieser mit Hypojodit weiter zerlegt werden. Aus der Aktivitätsverteilung auf das Jodoform bzw. die Ameisensäure ergibt sich dann eindeutig, an welcher Stelle der Kohlenstoffkette der ^{14}C gestanden hat.

Die natürliche ^{14}C -Aktivität und die dadurch mögliche Altersbestimmung

Es sei noch darauf hingewiesen, daß auch im natürlich vorkommenden Kohlenstoff eine geringe ^{14}C -Aktivität vorhanden ist. Diese entsteht durch die aus der Höhenstrahlung gebildeten Neutronen. Infolge des gegenüber den anderen in Frage kommenden Reaktionen beträchtlichen Wirkungsquerschnittes

des Kernprozesses $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ werden fast alle in die Atmosphäre gelangenden Neutronen durch diesen Prozeß gebunden. Nimmt man an, daß der Neutronenstrom auf der Erdoberfläche in den letzten 20000 Jahren oder länger konstant geblieben ist, so muß sich innerhalb dieser Zeit ein Gleichgewicht eingestellt haben, d. h. es zerfallen ebensoviel ^{14}C -Atome, wie Neutronen einfallen. Die Zahl der pro cm^2 und sec auf die Erdoberfläche gelangenden Neutronen wird auf ungefähr 0,8 geschätzt. Die Erdoberfläche beträgt $5,1 \text{ mal } 10^{18} \text{ cm}^2$. In einer Sekunde zerfallen also etwa $4 \text{ mal } 10^{18}$ ^{14}C -Atome. Bei einer Halbwertszeit von mehr als 5000 Jahren für ^{14}C läßt sich die Menge dieses Kohlenstoff-Isotops auf der Erde zu etwa 22 t berechnen. Das entspricht einer Aktivität von $1,1 \text{ mal } 10^8$ Curie.

Der in der Atmosphäre gebildete ^{14}C reagiert mit dem vorhandenen Sauerstoff zu $^{14}\text{CO}_2$. Die Gesamtmenge des im Kohlendioxyd-Kreislauf befindlichen Kohlendioxyds wird auf $8,1 \text{ mal } 10^{13} \text{ t}$ geschätzt, also auf $1,3 \text{ Mol/cm}^2$ der Erdoberfläche. (Die Biosphäre enthält etwa $5 \text{ mal } 10^{13} \text{ t}$, die Atmosphäre $6 \text{ mal } 10^{11} \text{ t}$ und die Ozeane $3 \text{ mal } 10^{13} \text{ t}$).

Daraus errechnet sich – gleichmäßige Verteilung vorausgesetzt –, daß je Gramm Kohlenstoff $0,3 \text{ mal } 10^{-12} \text{ g } ^{14}\text{C}$ vorhanden sind, was einer spezifischen Aktivität von drei β -Zerfällen pro Minute und Gramm Kohlenstoff entspricht³⁾. Diese Schätzungen hängen von der Genauigkeit der Angaben der Gesamtkohlenstoffmenge und der Neutronenintensität auf der Erdoberfläche ab. Sie dürften auf den Faktor zwei bis drei genau sein.

Aus Biomethan hat man eine Aktivität von 10 β -Zerfällen pro Gramm Kohlenstoff je Minute in guter Übereinstimmung mit der errechneten Zahl bestimmen können. Methan, das aus Erdöl gewonnen wurde, dessen Kohlenstoff also außerhalb des Kreislaufs der Kohlensäure stand, wies keine nennenswerte Aktivität auf.

Zu bemerken ist noch, daß der ^{14}C für derartige Untersuchungen zuerst nach dem Clusius'schen Trennrohrverfahren angereichert werden muß³⁾.

Damit ergibt sich eine interessante Perspektive für die prähistorische Forschung. In all den Fällen, wo der Kohlenstoff der organischen Substanz nicht wieder in die Atmosphäre zurückgelangt – z. B. in mumifizierten Leichen-, Skeletteilen, Getreidekörnern oder dergl. in erhaltenen Grabkammern – nimmt der Gehalt an ^{14}C in diesen Substanzen ab, da dieses Isotop zerfällt und kein neuer ^{14}C über den Kreislauf des organischen Lebens zugeführt wird. Aus dem vorhandenen ^{14}C -Gehalt läßt sich dann unmittelbar das Alter eines derartigen prähistorischen Fundes berechnen. Da die Halbwertszeit des ^{14}C 5600 Jahre beträgt, ist er nach 56000 Jahren praktisch völlig zerfallen, so daß dieser Zeitraum die Grenze der Altersbestimmbarkeit solcher Funde darstellt.

Eingeg. am 26. Juni 1950 [A 290]

³⁾ S. W. Weinhouse u. A. F. Reid, A. D. Kirshenbaum u. A. v. Grosse, Physical Rev. 72, 391 [1947].

Berichtigung

P. HARTECK, „Chemie und Photochemie der Erdatmosphäre“.

In dem oben erwähnten Beitrag, Heft 1 dieses Jahrgangs, S. 1 ff., heißt es auf S. 7 in dem Abschnitt „Ozon“, daß in etwa 40 km Höhe ein Maximum der Ozon-Konzentration vorhanden sei. Statt dessen muß es richtig heißen „in 25 km Höhe“.

Harteck.

Zuschriften

Über die Adsorption von anorganischen Ionen an alkalifreiem Aluminiumoxyd

Von Dr. H. GRASSHOF, Eschwege

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Firma M. Woelm, Eschwege

Nach den Arbeiten von Schwab und Jockers¹⁾ und von Siewert und Jungnickel²⁾ ist für den permutoiden Austausch anorganischer Kationen an Aluminiumoxyd ein Gehalt an Natrium, in Form von Aluminat, Hydroxyd oder Carbonat, notwendig. Fricke und Mitarbeiter^{3, 4)} fanden, daß auch aus amalgamiertem 99,99proz. Aluminium hergestelltes alkalifreies Aluminiumhydroxyd oder -oxyd denselben Austauschvorgang zeigt.

Diese Präparate lassen sich infolge ihrer durch die geringe Teilchengröße bedingten schlechten Filtrierbarkeit nur schlecht in der Säule prüfen.

¹⁾ Diese Ztschr. 50, 551 [1937].

²⁾ G. Siewert u. H. Jungnickel, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 210 [1934]; G. M. Schwab, G. Siewert u. H. Jungnickel, Z. anorg. Chem. 252, 321 [1944].

³⁾ R. Fricke u. H. Schmäh, Z. anorg. Chem. 255, 253 [1948].

⁴⁾ R. Fricke u. W. Neugebauer, Naturwiss. 37, 427 [1950].

fen. Sehr gut geeignet ist hierfür aber ein ebenfalls alkalifreies Präparat, das in dem „Aluminiumoxyd alkalifrei Woelm zur chromatographischen Analyse“ vorliegt. Tabelle 1 zeigt einige Eigenschaften der Präparate; aufgeführt ist noch ein Präparat, das aus nach Adkins⁵⁾ im Vacuum destilliertem Aluminiumisopropylat durch Zersetzung mit bidestilliertem Wasser und Glühen hergestellt wurde.

	pH ⁶⁾ Wasserstoff- elektrode	Adsorb. Farbstoff pro 1 g Oxyd ⁷⁾ 10 ⁻⁵ Mol Orange	10 ⁻⁵ Mol Methylenblau
Al ₂ O ₃ nach Fricke u. Schmäh	7,9	0	1,5
Al ₂ O ₃ aus Al-Isopropylat	7,9	2,7	1,5
Al ₂ O ₃ alkalifrei Woelm	8,1	0	0

Tabelle 1

⁵⁾ H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. 44, 2175 [1922].

⁶⁾ G. Hesse u. O. Sauter, diese Ztschr. 61, 24 [1949].

⁷⁾ G. Hesse, H. Grasshof u. G. Wohleben, demnächst in dieser Ztschr.