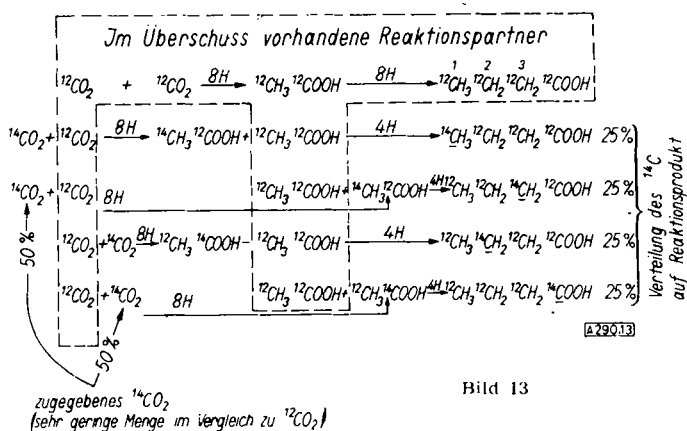
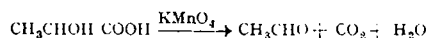


– je ein Viertel – von Buttersäuremolekeln, die entweder am 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatom markiert sind. Vgl. Reaktionsschema Bild 13.



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 $5,1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^2$. In einer Sekunde zerfallen also etwa $4 \cdot 10^{18}$ ^{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 $1,1 \cdot 10^8$ Curie.

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

Daraus errechnet sich – gleichmäßige Verteilung vorausgesetzt –, daß je Gramm Kohlenstoff $0,3 \cdot 10^{-12} \text{ g } ^{14}\text{C}$ 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 Vakuum 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.

Die geringen Abweichungen dürften durch die sehr verschiedene Teilchengröße zu erklären sein. Das „Aluminiumoxyd alkalifrei Woelm“ entspricht mit seiner Alkali- und Säurefreiheit durchaus den reinsten Aluminiumoxyd-Präparaten.

Wurden 10 cm³ einer 2proz. Kupfersulfat-Lösung auf eine 16 cm lange Säule aus „Aluminiumoxyd alkalifrei Woelm“ (10 g) gegeben, so entstand eine Zone von 4 cm Länge, die sich durch Waschen mit 25 cm³ Wasser auf 6 cm verlängerte. Genau dasselbe Verhalten zeigte „Aluminiumoxyd basisch Woelm“; bei Aluminiumoxyd nach Brockmann war die Zone etwas länger.

Beim Aufgießen von 2 cm³ eines Gemisches molarer Lösungen von Nickelsulfat, Kupfersulfat und Eisenchlorid im Verhältnis 1:1:1 auf eine Säule von 10 g Aluminiumoxyd und Entwickeln mit 2 cm³ Wasser wurde ebenfalls kein Unterschied zwischen dem alkalifreien und dem alkalihaltigen Präparat beobachtet.

Das Verhalten der anorganischen Ionen steht im Gegensatz zu dem Verhalten der Farbstoffionen: Farbstoffkationen (Methylenblau) werden aus Wasser nur von alkali-haltigem, Farbstoffanionen (Orange) nur von saurem Aluminiumoxyd festgehalten⁸⁾. Eine Parallele zu den anorganischen Salzen finden wir aber bei den Alkaloidsalzen⁹⁾. Durch alkalifreies Aluminiumoxyd, dessen Eigenalkalität bei den schwächer basischen Alkaloiden genügt, um die Alkaloidbase in Freiheit zu setzen, werden die Anionen z. T. festgehalten¹⁰⁾ und die Base erscheint im Filtrat. Das basische Oxyd verhält sich ähnlich, nur tritt das Anion als Natriumsalz auch im Filtrat auf. Dieselben Verhältnisse haben wir auch bei der chemischen Adsorption der anorganischen Kationen. Im

⁸⁾ G. Hesse u. O. Sauter, Naturwiss. 34, 251 [1947].

⁹⁾ K. W. Merz u. R. Franck, Arch. Pharmaz. 275, 345 [1937]; F. Reimers, K. R. Gottlieb u. V. A. Christensen, Quart. J. Pharm. Pharmacol. 20, 99 [1947].

¹⁰⁾ G. Siewert u. H. Jungnickel, Z. anorg. Chem. 257, 219 [1948].

Gegensatz zu den Alkaloiden bilden die Kationen jedoch Hydroxyde und werden so auf der Säule fixiert.

Tabelle 2 enthält einen Vergleich zwischen „Aluminiumoxyd sauer Woelm“ und dem nach Schwab und Jockers¹⁾ durch Fällung von Aluminiumchlorid mittels Ammoniak dargestellten alkalifreien Aluminiumoxyd; letzteres wurde so lange gewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keine Trübung mehr gab.

	p _H ²⁾	Adsorb. Farbstoff pro 1 g Oxyd ³⁾	
	Wasserstoff- elektrode	10 ⁻⁵ Mol Orange	10 ⁻⁶ Mol Methylenblau
Al ₂ O ₃ sauer Woelm ...	4	10	0
Al ₂ O ₃ nach Schwab u. Jockers	6	14	0

Tabelle 2

Bei dem durch Fällung mit Ammoniak gewonnenen Aluminiumhydroxyd handelt es sich also um ein saures Präparat, was aus dem p_H nicht so recht hervorgeht. Es werden offenbar vom ausgefallenen Aluminiumhydroxyd durch Spaltung der Ammoniumchlorid-Lösung Chlor-Ionen aufgenommen, genau wie bei den Alkaloidsalzen. Bei der Prüfung in der Säule mit der 2proz. Kupfersulfat-Lösung wie oben verhielt das saure Aluminiumoxyd sich anders: Die Zonenlänge betrug 10 cm, beim Waschen mit 25 cm³ Wasser ging ein Teil des Kupfers ins Filtrat.

Aus den Ausführungen ergibt sich, daß Schwab und Jockers deshalb annehmen mußten, für die Adsorption anorganischer Ionen sei ein Alkaligehalt des Aluminiumoxydes notwendig, weil das sich anders als basisches Aluminiumoxyd verhaltende Präparat, das sie für neutral hielten, in Wirklichkeit sauer war.

Eingeg. am 14. Dezember 1950 [A 322]

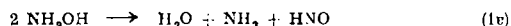
Versammlungsberichte

Münchener Chemische Gesellschaft

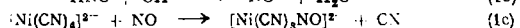
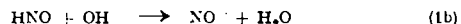
575. Sitzung am 30. November 1950

R. NAST, München: Beiträge zur Chemie des Nitroxyls.

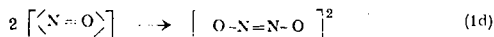
Kürzlich konnte gezeigt werden¹⁾, daß Hydroxylamin in alkalischem Medium bei Gegenwart von K₂[Ni(CN)₄] quantitativ gemäß der Gleichung



in Ammoniak und Nitroxyl zu disproportionieren vermag. Letzteres bildet mit dem Tetracyanonnickolat(II)-Anion nach dem Schema

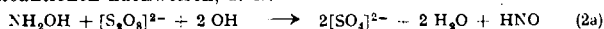


das intensiv violettrote Nitrosyl-tetracyanonnickolat-(O)-Anion. Inzwischen wurde festgestellt²⁾, daß die Disproportionierung (1a) auch in Abwesenheit von K₂[Ni(CN)₄] abläuft, wobei durch die Dimerisierung des Nitroxyl-Anions gemäß

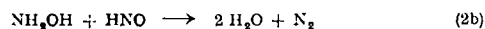


Hyponitrit gebildet wird. Auch andere, schon früher beobachtete Disproportionierungsprodukte des Hydroxylamins (N₂, N₂O) lassen sich zwanglos als Sekundärprodukte des primär gebildeten Nitroxyls deuten.

Die Bildung des intensiv gefärbten Stickoxydkomplexes gemäß (1b-c) läßt sich als Nachweisreaktion für intermediär gebildetes Nitroxyl verwenden und übertrifft an Empfindlichkeit bei weitem die früher benutzte Angeli-Rimini-Reaktion. Auf diese Weise läßt sich mit alkalischen Lösungen von K₂[Ni(CN)₄] das kurzlebige Auftreten von HNO als Oxydationsprodukt von Hydroxylamin bei einer ganzen Reihe von Reaktionen nachweisen, z. B.

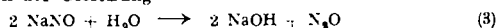


In Abwesenheit des Cyano-Komplexes findet an Stelle der Reaktionen (1b-c) quantitative Oxydation von weiterem Hydroxylamin durch Nitroxyl statt:



Mittels K₂[Ni(CN)₄] als Reagens auf Nitroxyl läßt sich ferner zeigen, daß der Zerfall alkalischer Hyponitrit-Lösungen sowie Nitramid-Lösungen in N₂O nicht über das Nitroxyl verläuft. Dagegen bildet sich dieses bei der alkalischen Hydrolyse einiger Hydroxylaminsulfonate, nämlich aus Hydroxylaminmonosulfonat, Hydroxylamin-iso-monosulfonat und Hydroxylamin-iso-disulfonat. Der Verlauf dieser Reaktionen konnte völlig geklärt werden³⁾.

Schließlich wurde noch das Zintl'sche „Nitrosyl-Natrium“ in diesem Zusammenhang untersucht. Diese Verbindung, die mit Wasser überwiegend nach der Gleichung



reagiert, wird im allgemeinen als Natriumsalz Na⁺NO⁻ des Nitroxyls formuliert und sollte demnach gemäß (1c) eine positive Nitroxyl-Reaktion zeigen. Tatsächlich ist aber keine Spur Nitroxyl nachweisbar, so daß das NaNO im Gitter sicher keine NO⁻-Ionen enthält. Versuche zur Konstitutionsermittlung des [NaNO]_x sind im Gange. N. [VB 250]

¹⁾ R. Nast u. E. Proeschel, Z. anorg. Chem. 266, 159 [1948].

²⁾ R. Nast u. Irmgard Föppl, ebenda, 263, 310 [1950].

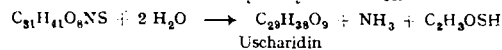
³⁾ R. Nast, E. Grziwok u. Katalin Nyul, noch unveröffentlicht.

GDCh-Ortsverband Erlangen

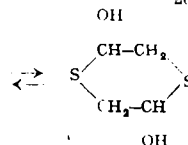
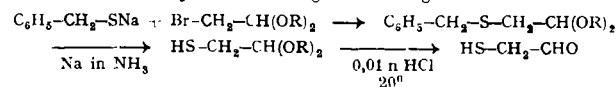
5. Dezember 1950

G. HESSE, Freiburg: Uscharin, ein nordafrikanisches Pfeilgift¹⁾.

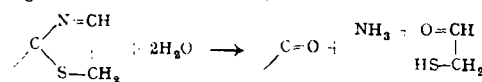
Im Milchsäure der *Calotropis procera*, der in weiten Teilen Nordafrikas zur Bereitung eines Pfeilgifts benutzt wird, kommen zahlreiche Herzgifte vor; von diesen ist das Uscharin C₃₁H₄₁O₈NS mengenmäßig das bedeutendste (0,4%) und chemisch das merkwürdigste. Es zerfällt beim Erwärmen mit 2 n Schwefelsäure hydrolytisch nach



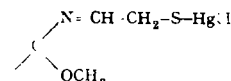
Das Uscharidin ist durch vorsichtige Alkalibehandlung zum Isoanhydro-calotropagenin C₂₉H₃₉O₈ abgebaut worden, das auch aus allen anderen Calotropis-Giften erhalten werden kann. Dabei wird eine sehr unbeständige Reduktinsäure C₆H₁₁O₃ abgespalten. Das Mercaptan C₂H₅OSH verharzt; setzt man aber von Anfang an HgCl₂ zu, so fällt ein Quecksilbersalz (C₂H₅OSHg)₂SO₄ in der erwarteten Menge aus. Seine Zerlegung mit H₂S gibt eine Lösung, in der sich -SH und Aldehyd-Gruppen nachweisen lassen. Daraus wird auf Mercapto-acetaldehyd geschlossen. Die Synthese dieses noch unbekannten Aldehyds gelang nach der Methode von V. de Vigneaud auf folgendem Weg:



Seine dimere Form, das Dioxydithian, konnte in zwei vermutlich stereoisomeren Formen erhalten werden, die sich in Kristallform und Löslichkeit unterscheiden. Bereits kalte 0,1 n HCl oder kochendes kohlensäuregesättigtes Wasser verharzen ihn. Die Spaltung des Uscharins gelingt aber schon mit HgCl₂ allein in Gegenwart von CaCO₃ bei Zimmer-temperatur; in diesem Fall läßt sich das Dioxydithian auch aus dem Herzgift in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Es wurde weiterhin durch seine Diacetyl-Verbindung identifiziert. Bei der Abspaltung wird eine Carbonyl-Gruppe freigelegt und wieder NH₃ gebildet; sie läßt sich nach folgender Teilformel deuten:



HgCl₂ in abs. Methanol spaltet den Thiazolin-Ring einseitig auf, wahrscheinlich zu



Auch Hydroxylamin oder Methyljodid spalten ihn schon unter sehr milden Bedingungen ohne Mitwirkung von Mineralsäure. H. [VB 252]

¹⁾ S. a. diese Ztschr. 61, 339 [1949].