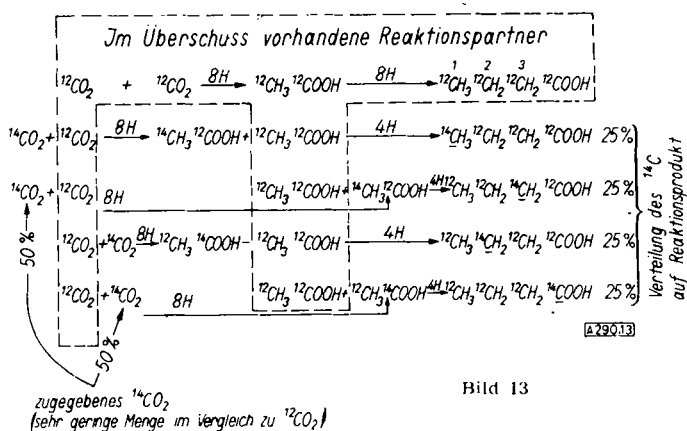
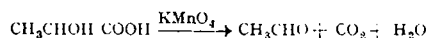


– je ein Viertel – von Buttersäuremolekeln, die entweder am 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatom markiert sind. Vgl. Reaktionsschema Bild 13.



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 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.