

Zur Analyse wurde 3 Std. im Hochvakuum über P_2O_5 bei 100° getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,865 mg Subst. gaben 5,712 mg CO_2 und 1,910 mg H_2O (OAB)

$C_6H_{12}O_6$ (178,14) Ber. C 40,45 H 5,66% Gef. C 40,33 H 5,53%

Reinste, aus Methanol umkristallisierte D-Glucose schmolz bei 150 – 154° , die Mischprobe bei 148 – 153° .

Die Mikroanalysen wurden teils im Mikrolabor der Organisch-chemischen Anstalt der Universität Basel (Leitung *E. Thommen*) (OAB), teils bei Frau Dr. *M. Sobotka* und Herrn Dr. *E. Wiesenberger*, Graz (S.W.), ausgeführt.

Zusammenfassung.

Aus dem Gemisch leicht wasserlöslicher Glykoside der Samen von *Acokanthera venenata* *G. Don.* liessen sich nach Acetylierung ausser kleinen Mengen von 2 Nebenprodukten als ein Hauptbestandteil Acovenosid-C-acetat isolieren. Verseifung lieferte das freie Acovenosid C, das sehr geringe Kristallisationsneigung zeigte. Durch enzymatische Spaltung mit Strophanthobiase liess sich dieses Glykosid in Acovenosid A und (wahrscheinlich 2 Mol) D-Glucose zerlegen. Die erhaltene Ausbeute an Acovenosid-C-acetat würde einem Gehalt der Samen von 0,83% Acovenosid C entsprechen; da das Acetat aber schwer kristallisiert, dürfte der wirkliche Gehalt merklich höher sein.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

152. Zur quantitativen Analyse kaliumhaltiger Salze und Lösungen auf Grund ihrer natürlichen Radioaktivität

von O. Gübeli und K. Stambach.

(17. V. 51.)

Die Entdeckung der natürlichen Radioaktivität des Kaliums wird *N. R. Campbell & A. Wood*¹⁾ zugeschrieben, welche entsprechende Beobachtungen 1906 erwähnten. Die genaueren Kenntnisse über das Wesen der Strahlung verdanken wir in der Folge vornehmlich Untersuchungen von *M. Levin* 1908²⁾ in der Verwendung photographischer Platten zur Strahlungsmessung. Später haben *J. Elster & H. Geitel*³⁾ einerseits und *H. Thirring*⁴⁾ andererseits durch Verfeinerung der elektrometrischen Messverfahren die radioaktiven Eigenschaften des Kaliums aufgeklärt. Von *E. Henriot*⁵⁾ stammen die ersten verglichenen Absorptionsmessungen. Erst die Einführung der Zählrohr-Messmethoden⁶⁾ bedeutete einen entscheidenden Schritt in der qualitativen Untersuchung des radioaktiven Kaliums und ermöglichte die Erfassung der Grössenordnung von Zehntelgrammen.

1) *N. R. Campbell & A. Wood*, Proc. Cambr. Soc. **14**, 15 (1906).

2) *M. Levin*, Phys. Z. **9**, 248 (1908).

3) *J. Elster & H. Geitel*, Phys. Z. **11**, 275 (1910).

4) *H. Thirring*, Phys. Z. **14**, 406 (1913).

5) *E. Henriot*, C. r. **150**, 1750 (1910); **152**, 851 (1911); Le Radium **7**, 40, 169 (1910); **9**, 224 (1912); Ann. chim. et phys. **26**, 71 (1912).

6) *H. Geiger & W. Müller*, Naturw. **16**, 617 (1928).

Wir wissen, dass die β -, γ -Aktivität des natürlichen Kaliums eine Eigenschaft des Isotop ^{40}K darstellt. Das strahlende Isotop tritt mit 0,012% im natürlichen Isotopengemisch von ^{39}K und ^{41}K auf¹⁾. Für das Verhältnis der gesamten Strahlungsintensität zu Uran fand W. Mühlhoff²⁾ 1:1000 und für die γ -Aktivität $\text{K}:\text{Ra} = 1:3 \cdot 10^{10}$. Die γ -Zerfallskonstante beträgt $(0,21 \pm 0,05)10^{-10}$ Jahre, die β -Zerfallskonstante $(4,3 \pm 0,4)10^{-10}$ Jahre mit einer maximalen β -Energie von $1,45 \pm 0,15$ MEV³⁾ und einer maximalen Reichweite $R = 0,543 \cdot E_{\text{max}} - 0,160$ ⁴⁾. Dabei geht das Isotop ^{40}K zu 34% in ^{40}Ca und zu 66% in ^{40}Ar über. Unter dem Einfluss der Selbstabsorption ergeben Kaliummengen von mindestens 0,6 g/cm² in festem Zustande eine angenähert 90-proz. Sättigung⁴⁾.

Auf Grund eingehender Untersuchungen haben A. K. Brewer & Lasnitzky⁵⁾ festgestellt, dass in mineralischen Vorkommen und bei den üblichen analytisch-chemischen Operationen das konstante Isotopenverhältnis gewahrt bleibt, während in Pflanzen durch Diffusion eine geringfügige Trennung einzutreten scheint.

Eine quantitative Erfassung von Kalium auf Grund der Radioaktivität wurde mit Hilfe des Geiger-Zählers erstmals von E. Gleditsch & T. Graf⁶⁾ mit Aluminiumzählrohren versucht. Sie schichteten die Substanzproben durch Celluloidfolie getrennt um das zentral angeordnete Zählrohr. E. Gleditsch & T. Graf erhielten aber derart schlechte Reproduzierbarkeit, dass sie sich veranlasst sahen, die Salzproben unter höheren Drucken wie W. Biltz & Ziegert⁷⁾ zu pressen. Durch Einführung berechneter Faktoren gelang ihnen schliesslich mit wechselndem Erfolg die Korrektur der γ -Strahlung und der Selbstabsorption bezogen auf Dichte und Schichtdicke.

In neuester Zeit verwendeten A. M. Gaudin & H. Pannell (l. c.) koaxial um den Zählrohrmantel angeordnete Substanzzyylinder von 1 cm Dicke, wodurch die Forderung nach praktisch unendlicher Schichtdicke erfüllt ist. Sie behaupteten, dass hierbei eine Dichtekorrektur überflüssig würde.

Eigene Versuche bestätigen die Forderung „unendlicher“ Schichtdicke. Entgegen Gaudin & Pannell wird aber bei weiterer Zunahme der Schichtdicke ein messbarer Intensitätsanstieg beobachtet. Zur Durchführung quantitativer analytischer Messungen mussten wir mit kleineren Substanzmengen auskommen. Wir haben deshalb zunächst eine geeignete Messordnung entwickelt. Von grundlegender Wichtigkeit ist die feinste Pulverisierung des Materials.

1) A. K. Brewer, Phys. Rev. **48**, 640 (1935); A. Nier, Phys. Rev. **48**, 283 (1935).

2) W. Mühlhoff, Ann. Physik **7**, 205 (1930).

3) J. J. Floyd, Phys. Rev. [2] **75**, 1106 (1949).

4) A. M. Gaudin & J. H. Pannell, Anal. Chem. **20**, 1154 (1947).

5) A. K. Brewer & Lasnitzky, Nature **149**, 357 (1942).

6) E. Gleditsch & T. Graf, Phys. Rev. **72**, 640 (1947).

7) W. Biltz & Ziegert, Phys. Z. **29**, 197 (1928).

Vermittels eines eingeschliffenen Stempels wird die Substanz in einen Messingträger von 3,2 cm Durchmesser gepresst. Folgende Darstellung gibt schematisch den Substanzträger, die Anordnung des Mica-Zählrohrs (Wandstärke 2 mg/cm²) und die Zentriervorrichtung wieder. Die Messanordnung befindet sich zur Verringerung des Nulleffektes in einem Gehäuse aus Blei von 7 cm Wandstärke.

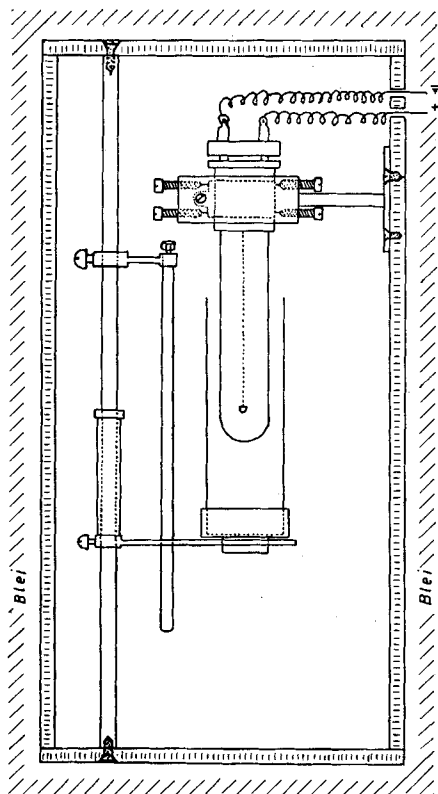


Fig. 1.

Als Resultat der Gesamtstrahlung des Kaliums wird eine Sättigungskurve erhalten, die in erster Annäherung einer ansteigenden Exponentialkurve gleicht.

Nach Subtraktion der linear ansteigenden Restaktivität wird die Intensität I empirisch eine Funktion der Sättigungsintensität I_{∞} und der Schichtdicke a

$$I = I_{\infty} (1 - e^{-ak}),$$

wobei k eine dem Kalium zugehörige Konstante darstellt. Aus der Sättigungskurve geht hervor, dass bei Verwendung von 0,4 g Subst./cm² eine Sättigung von praktisch 100 % vorliegt.

Betrachtet man bei konstantem Gewicht von 0,6 g Subst./cm² die Stosszahlen in Funktion der Kaliumgehalte in verschiedenen Ver-

bindungen und Mischungen, so erhält man eine lineare Abhängigkeit der Intensität von den prozentualen Anteilen an Kalium. Anionen höherer Atomgewichte und Mischungen mit nichtstrahlenden Fremdstoffen rufen keine Abweichungen in der Linearität hervor.

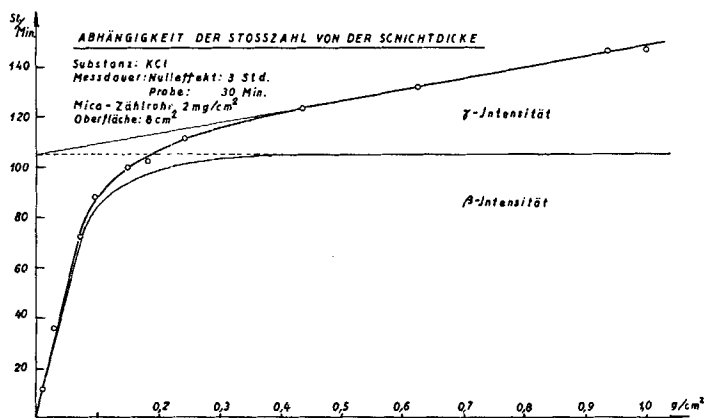


Fig. 2.

Dagegen äussert sich eine ungleichmässige Kornverteilung in beträchtlichen Intensitätsschwankungen. Durch feinste Pulverisierung kann eine genügend gleichmässige Verteilung erreicht werden, so dass die Dichte der verschiedenen Salze vernachlässigt werden kann.

Folgende Figur gibt die Abhängigkeit der Stosszahlen von den prozentualen Kaliumkonzentrationen wieder. Die totale Salzmenge betrug stets 5 g, so verteilt, dass 0,6 g Substanz/cm² vorlagen und während 30 Minuten gezählt werden konnten.

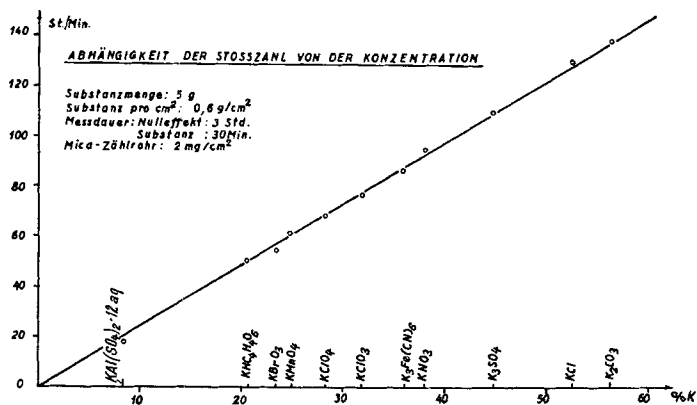


Fig. 3.

Erwartungsgemäss ergibt die Mischung mit Fremdstoffen deren Komponenten niedrige bis sehr hohe Atomgewichte aufweisen unter analogen Messbedingungen keine Abweichungen.

Tabelle 4.

Substanzgemisch	K-Gehalt in %	Stösse/Min.
KCl/Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ , 6 aq 1:1 . .	26,2	65,9
KCl/Al ₂ O ₃ 1:1	26,2	66,5
KCl/Pb(NO ₃) ₂ 1:1	26,2	66,0
KCl/BaCl ₂ 1:1	26,2	66,2

Der analytischen Bestimmbarkeit ist eine Grenze gesetzt durch die statistischen Zerfallsschwankungen. Sie ergeben einen wahrscheinlichsten mittleren Fehler von

$$F = 0,67 \cdot \sqrt{\bar{Z}}.$$

Werden für eine kaliumhaltige Substanzprobe in der Messzeit t_1 die Anzahl Stösse \bar{Z} beobachtet und beträgt der Nulleffekt in der Zeit t_2 Z' Stösse, so betragen die Fehler pro Minute

$$\bar{F} = 0,67 \frac{\sqrt{\bar{Z}}}{t_1} \quad \text{und} \quad F' = 0,67 \frac{\sqrt{Z'}}{t_2}.$$

Der wahrscheinlichste mittlere Messwert für die Stosszahl $Z/\text{Min.}$ der Substanz beträgt somit

$$Z/\text{Min.} = \bar{Z}/\text{Min.} - Z'/\text{Min.} \pm \sqrt{\bar{F}^2 + F'^2}.$$

Zufolge gewisser Schwankungen im Nulleffekt soll die Beobachtungszeit nicht über 5 Stunden ausgedehnt werden.

Trägt man die relativen Fehler in Funktion des Prozentgehaltes an Kalium auf und verwendet bei 5stündiger Messdauer 0,6 g Substanz/cm² in der beschriebenen Anordnung, so erhält man z. B. für die Totalgewichte von 0,6 g, 5 g und 10 g folgende Kurvenschar:

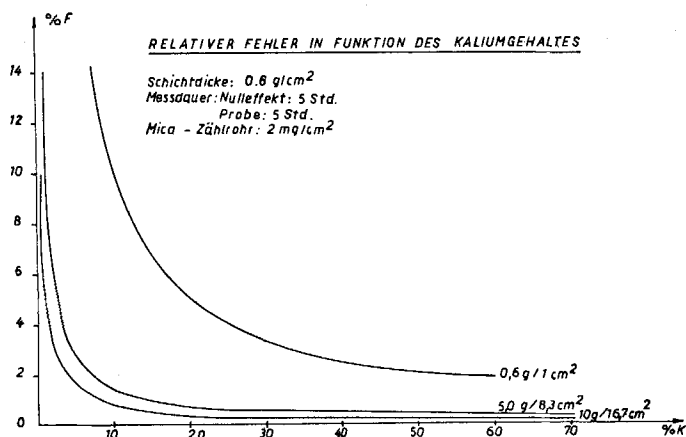


Fig. 5.

Bei den angeführten Versuchen wurden stets Substanzmengen von $0,6 \text{ g/cm}^2$ verwendet. Damit entspricht die Sättigung der β -Strahlung 100 %. In diesem Gebiete rufen kleine Schwankungen in Dichte, Korngrösse, Gewicht und Schichtdicke der Proben nur geringfügige Fehler hervor. Auf Grund der Dimensionen des Zählrohres konnte die strahlende Fläche zwischen 1 und 10 cm^2 variiert werden. Dabei änderten sich die Stosszahlen angenähert linear mit der Fläche. Für jeden Substanzträger wurde zur Eichung eine Konzentrationsgerade aufgenommen.

An Stelle der Verkleinerung der Substanzfläche wurde auch versucht, die Substanzmenge zu verringern, d. h. es wurden Dünnschichten gemessen. Für $90 \text{ mg Subst./cm}^2$ sinkt die gemessene Gesamtintensität gegenüber $0,6 \text{ g/cm}^2$ auf 65 % ab. Die Sättigung der β -Strahlung beträgt noch 80 %.

In folgender Tabelle sind für 5stündige Messdauer des Nullwertes und der Proben die Auswirkungen auf den theoretischen relativen Fehler dargestellt, wenn einerseits die Substanzfläche mit Proben von $0,6 \text{ g/cm}^2$ nur $1,15 \text{ cm}^2$ beträgt und andererseits die Substanzprobe von $0,09 \text{ g/cm}^2$ die grössere Oberfläche von $8,0 \text{ cm}^2$ einnimmt.

Tabelle 6.

	g KCl total	Gehalt in %K	Fläche Sub- stanzträger cm^2	g KCl pro cm^2	Stoss- zahl Z/Min.	Relat. theor. Fehler %
Dicke Schicht .	0,72	20	1,15	0,60	7,2	4,8
Dünne Schicht .	0,72	20	8,0	0,09	25	0,35

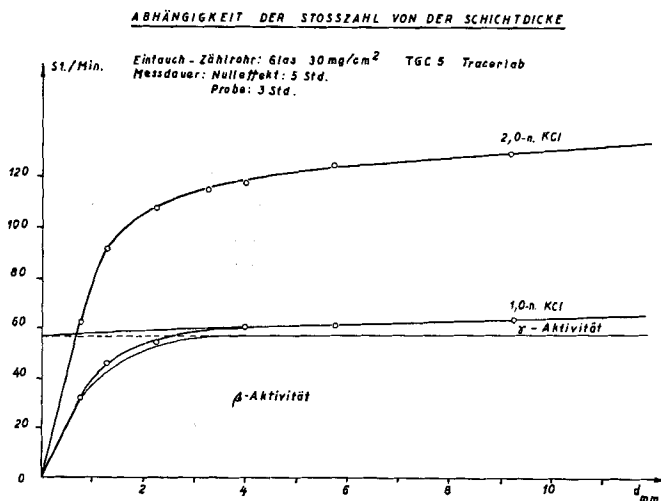
Praktisch zeigte sich, dass für dünne Schichten analoge Verhältnisse bezüglich der Unbeeinflussbarkeit durch Fremdsalze bestehen, dagegen feinste Pulverisierung noch dringender gefordert werden muss. Die Reproduzierbarkeit ist unter diesen Bedingungen ebenfalls gewährleistet. Erst bei sehr dünnen Schichten, d. h. von 50 mg/cm^2 an abwärts treten Abweichungen auf, welche eine quantitative Analyse erschweren.

Schon *Fenn, Bale & Mullins*¹⁾ versuchten bei der Analyse von Knochenasche die Radioaktivität des Kaliums in Lösung zu messen. Sie verwendeten Eintauszählrohre aus dünnwandigem Glas. Später wurden diese Versuche von *R. B. Barnes & Salley*²⁾ fortgesetzt. Bei durchschnittlich 2stündiger Zähldauer stellten *Barnes & Salley* lineare Abhängigkeit zwischen analytischer Konzentration und Intensität der Strahlung fest. Sie fanden interessanterweise, dass die Nulleffekte der leeren Küvette einerseits und der mit reinstem dest. Wasser gefüllten Küvette andererseits einen messbaren Unterschied ergaben. Eigene Versuche haben diese Beobachtung bestätigt und gezeigt, dass wässrige Salzlösungen von höherer Dichte den Unterschied im Nulleffekte nicht weiter beeinflussen.

¹⁾ *Fenn, Bale & Mullins*, J. Gen. Physiol. **25**, 345 (1942).

²⁾ *R. B. Barnes & Salley*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **15**, 4 (1943).

Für die Abhängigkeit der Stosszahlen von der Schichtdicke werden mit dem Glaseintauchzählrohr von 30 mg/cm² folgende Sättigungskurven gefunden:



Für eine Schichtdicke von 3,3 mm beträgt die Sättigung für die β -Aktivität 98%. In diesem Gebiete ist das benötigte Lösungsvolumen noch verhältnismässig klein (21,5 cm³). Geringfügige Abweichungen in der Zentrierung des eintauchenden Zählrohres, welche sich in Variationen der Schichtdicke äussern, verändern die Stosszahlen bei dieser Anordnung nur wenig. Für verschiedene Kaliumkonzentrationen resultieren affine Kurven. Bei konstanter Schichtdicke und konstanter Dichte besteht lineare Abhängigkeit zwischen Konzentration an Kalium und Stosszahl. Innerhalb des Konzentrationsgebietes von verdünnten bis zu gesättigten Kaliumchloridlösungen hat sich die Dichte für diese Schichtdicke als genügend konstant erwiesen. Die Genauigkeit der Messungen betrug 0,3%. Innerhalb dieser Grössenordnung liegen alle Messpunkte auf einer Geraden. Bei einer Messdauer von 5 Stunden lässt diese Anordnung und Schichtdicke 0,05-n. Kaliumlösungen auf 5% genau analysieren.

Entgegen der Ansicht von *Barnes & Salley* haben Fremdsubstanzen mit hohem Atomgewicht keinen Einfluss auf die Stosszahlen, sofern die Lösungsschicht mindestens 3 mm beträgt und die Dichte im Bereiche von 1,00 bis 1,1 liegt.

Zur Messung der Dichteabhängigkeit verwendeten wir 0,75-n. Kaliumchlorid-Lösungen mit wechselnden Gehalten an Zinkchlorid. Für Schichtdicken von 3,3 mm zeigen die Stosszahlen eine exponentielle Abhängigkeit von der Dichte im Sättigungsbereiche der Kaliumgesamtstrahlung.

Für die Strahlungsintensität gilt die Beziehung

$$I(\varrho) = I(\varrho = 0) \cdot e^{-\beta\varrho},$$

wobei die Konzentration Θ = konstant; andererseits gilt die Konzentrationsabhängigkeit

$$I(\Theta) = \gamma \cdot \Theta,$$

wobei die Dichte ϱ = konstant und gleich Null ist.

Daraus folgt für die Intensität einer Lösung der Konzentration Θ und der Dichte ρ

$$I(\Theta, \rho) = \gamma \cdot \Theta \cdot e^{-\beta \rho}.$$

β und γ sind zwei Zählrohr-abhängige Grössen.

β wird bestimmt aus der graphischen Darstellung des Logarithmus der Intensität in Funktion der Dichten ρ .

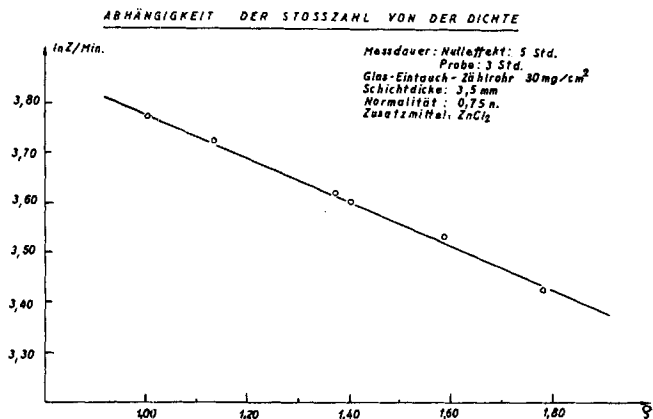


Fig. 8.

β entspricht der Neigung der halblogarithmischen Dichte-abhängigkeit.

γ lässt sich am einfachsten aus der obigen Gleichung berechnen, wenn die Intensitätsmessung einer bekannten Lösung vorliegt.

Für $\rho = 0$ wird die ideelle Strahlungsintensität

$$I = \Theta \cdot \gamma.$$

In fester Substanz und in Lösung sind analytische Kaliumbestimmungen auf Grund seiner natürlichen β -, γ -Strahlung mit grosser Genauigkeit möglich, wenn für eine vorangehende analytische Abtrennung eventuell anwesender Glieder der natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen, speziell des Thoriums und Urans gesorgt wird. Diese Trennung bietet jedoch keinerlei Schwierigkeiten.

Herrn Prof. Dr. W. D. Treadwell möchten wir an dieser Stelle für sein reges Interesse und die wohlwollende Unterstützung der Arbeit bestens danken.

Zusammenfassung.

Die natürliche β -, γ -Aktivität des sämtlichen Kalium begleitenden Isotops ^{40}K wird zur quantitativen chemischen Kaliumanalyse durch Stosszählung mit Micazählrohr von 2 mg/cm² herangezogen. Die feinst pulverisierten Substanzproben verschiedener Kaliumsalze und Gemische mit inaktiven Substanzen erlauben eine genaue Gehalts-ermittlung in Schichtdicken von 0,6 g/cm². Für kleinere Ansätze wird

zur Schichtdicke von 90 mg/cm^2 übergegangen, und es werden die Bedingungen diskutiert, welche eine quantitative Erfassung des Kaliums noch ermöglichen.

Schliesslich werden mit Eintauch-Glaszählrohren die quantitativen Bestimmungsmöglichkeiten für Kaliumlösungen angegeben. Mit guter Reproduzierbarkeit können 0,05-n. Kaliumsalzlösungen in Mengen von $21,5 \text{ cm}^3$ genau gemessen werden.

Für die verschiedenen Untersuchungsverfahren gibt die Fehlerrechnung Hinweise bezüglich ihrer Anwendbarkeit.

Laboratorium für anorganische Chemie der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

153. Zur quantitativen Bestimmung von Rubidium- und Rubidium-Kaliumsalzen durch β -Aktivitätsmessung

von O. Gübeli und K. Stambach.

(17. V. 51.)

Sämtliche natürlichen Rubidiumvorkommen besitzen eine sehr schwache β -Aktivität, welche dem Isotop ^{87}Rb zukommt, das in konstantem Mischungsverhältnis von 27,2% das inaktive Isotopengemisch begleitet. Das Verhältnis der β -Intensitäten von Kalium zu Rubidium beträgt nach Mühlhoff¹⁾ 1:16, aber Rubidium hat eine bedeutend weichere Strahlung von 0,13 MeV und eine Halbwertszeit von $6,0 \cdot 10^{10}$ Jahren. Infolge der β -Aktivität geht das ^{87}Rb in ^{87}Sr über.

Die festen Präparate wurden in der für die Kaliumanalyse entwickelten Messanordnung²⁾ mittels Micazählrohr (2 mg/cm^2) geprüft. Die erhaltene Sättigungskurve, d. h.

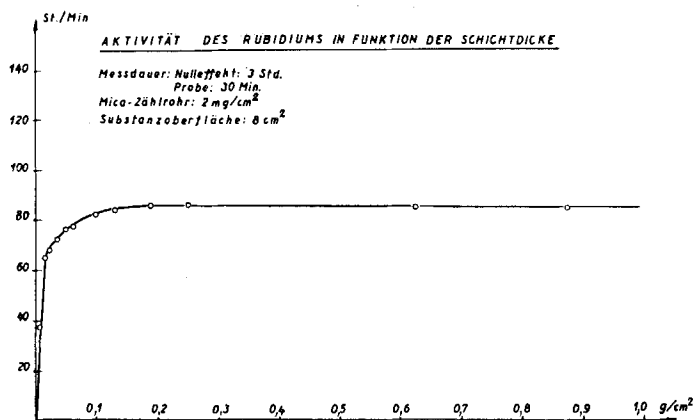


Fig. 1.

¹⁾ Mühlhoff, Ann. Physik 7, 205 (1930).

²⁾ O. Gübeli & K. Stambach, Helv. 34, 1245 (1951).