

Ob eine solche Kombination für die Deutung der Experimente nötig ist, werden diese selbst uns zeigen müssen. Die mannigfaltige Literatur über mehrstufige Polarogramme kann unsere Theorie in den meisten Fällen nur in qualitativer Weise bestätigen, weil über die genaue Zusammensetzung der verwendeten Pufferlösungen und ihre analytischen Gesamtkonzentrationen die Angaben fehlen. Es sind deshalb von uns weitere typische Fälle, wo zweistufige Polarogramme aufgetreten sind, in geeigneter Weise untersucht worden, insbesondere auch Stoffe, wo ionisierte Formen vorliegen und wo die Zweistufigkeit bisher durch Reduktion von dissoziierten und undissoziierten Molekülen erklärt wurde. Dieser kompliziertere Fall wird in einer folgenden Arbeit beschrieben.

Zusammenfassung.

Es wird eine Theorie der mehrstufigen Polarogramme entwickelt auf Grund der Wasserstoffionenverarmung an der Elektrodenoberfläche. Es werden quantitative Beziehungen für Stufenform und Stufenhöhen abgeleitet und am Beispiel des Azobenzols experimentell geprüft.

Physikal.- und Elektrochem. Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

129. Die Fraktionierung der Kohlenstoffisotopen bei der Absorption von Kohlendioxyd

von Peter Baertschi.

(25. III. 52.)

1. Bei der Absorption von CO_2 durch wässrige Alkalien erfolgt die Aufnahme von leichtem $^{12}\text{CO}_2$ etwas rascher als diejenige von schwerem $^{13}\text{CO}_2$. Dieser kinetische Effekt kann einerseits bei der Messung relativer Unterschiede im Isotopenverhältnis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ von natürlichen kohlenstoffhaltigen Materialien beträchtliche Fehler bewirken und dürfte andererseits für die bei der Assimilation des CO_2 beobachtete Isotopenfraktionierung¹⁾ wenigstens teilweise verantwortlich sein. Eine quantitative Untersuchung dieses Effektes schien uns aus den erwähnten zwei Gründen von Bedeutung zu sein.

2. Die Absorption von CO_2 durch Alkalien lässt sich im wesentlichen durch zwei aufeinanderfolgende Teilvorgänge beschreiben: die Diffusion des CO_2 an die Flüssigkeitsoberfläche und die darauffolgende Absorption durch wirksame Stösse der CO_2 -Molekeln. Dabei ist, wie

¹⁾ A. O. Nier & E. A. Gulbransen, Am. Soc. 61, 697 (1939).

sich im folgenden noch zeigen wird, in der Regel die Absorption der geschwindigkeitsbestimmende und damit der für die Isotopenfraktionierung massgebende Teilprozess.

Es ist nun zunächst von Interesse, den mit dem Absorptionsvorgang verbundenen Fraktionierungsfaktor α , d. h. das Verhältnis der Absorptionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für $^{12}\text{CO}_2$ bzw. $^{13}\text{CO}_2$ aus experimentellen Daten zu ermitteln. Betrachten wir hiezu im Zeitpunkt t ein Volumen V , das ein ständig gut durchmischtes Gasgemenge mit insgesamt n Molen CO_2 (wovon n_1 Mole $^{12}\text{CO}_2$ und n_2 Mole $^{13}\text{CO}_2$) enthalte. Dieses Gasgemenge befinde sich in Kontakt mit der Oberfläche F einer absorbierenden Alkalilösung. Um möglichst viele praktisch vorkommende Fälle von CO_2 -Absorptionen (insbesondere die in Abschnitt 3a und 3b beschriebenen) zu erfassen, sei angenommen, dass neben n_1 und n_2 auch V und F zeitabhängig seien. Aus der Gasphase verschwinden dann sekundlich:

$$\frac{dn_1}{dt} = -k_1 n_1 \frac{F(t)}{V(t)} \quad (1a) \qquad \frac{dn_2}{dt} = -k_2 \cdot n_2 \cdot \frac{F(t)}{V(t)} \quad (1b)$$

Mole an $^{12}\text{CO}_2$ bzw. $^{13}\text{CO}_2$. Division von (1a) durch (1b) ergibt:

$$\frac{dn_1}{n_1} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{dn_2}{n_2} \quad (2)$$

Integration von (2) mit den Molzahlen n_{10} und n_{20} zu Beginn der Absorption ($t = 0$) liefert für den Fraktionierungsfaktor:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln n_1/n_{10}}{\ln n_2/n_{20}} \quad (3)$$

Unter Berücksichtigung der vereinfachenden Tatsache, dass in natürlichem Kohlenstoff ^{12}C viel häufiger ist als ^{13}C ($n_1/n_2 = 90$), ergibt sich aus (3) nach einigen Umformungen die Näherungsbeziehung

$$\alpha = \frac{k_1}{k_2} \simeq 1 + \frac{\ln R/R_0}{\ln n_0/n} \quad (4)$$

die gestattet, den Fraktionierungsfaktor α aus experimentellen Daten zu berechnen, und zwar aus:

R_0 Isotopenverhältnis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ im ursprünglichen CO_2 ,

R Isotopenverhältnis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ im restlichen CO_2 ,

n_0/n Verhältnis der am Anfang und am Ende vorhandenen Molzahlen an CO_2 .

Für den praktisch kaum auftretenden Fall, dass die Diffusion des CO_2 an die absorbierende Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend wird, zeigt eine entsprechende Überlegung, dass die Isotopenfraktionierung ebenfalls gemäss (3) und (4) verläuft, wobei k_1/k_2 das Verhältnis der Diffusionskonstanten von $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$ bedeutet.

3. Wir bestimmten den Fraktionierungsfaktor α oder das Verhältnis der Absorptionsgeschwindigkeiten von $^{12}\text{CO}_2$ und $^{13}\text{CO}_2$ gemäss (4) aus den Isotopenfraktionierungen, die bei den im folgenden unter a) und b) kurz beschriebenen Absorptionsversuchen an verdünntem bzw. reinem CO_2 erzielt wurden.

Die unter a) gewählten Versuchsbedingungen entsprechen ungefähr denjenigen, die bei der in Abschnitt 5 näher beschriebenen Bestimmungsmethode natürlicher Häufigkeiten der Kohlenstoffisotopen angewandt werden. Der auf diese Weise bestimmte Fraktionierungsfaktor lässt somit eine zuverlässige Abschätzung des mit der Isotopenfraktionierung verbundenen Fehlers bei derartigen Häufigkeitsmessungen zu.

Unter b) wird der Fraktionierungsfaktor bei der Absorption reiner CO_2 (ohne Fremdgaszusatz) gemessen. Die hierbei verwendete Methode erlaubt die Entscheidung der Frage, ob der Diffusions- oder der Absorptionsvorgang für die Isotopenfraktionierung verantwortlich sei (vgl. Abschnitt 4).

a) Ein stationärer Strom eines N_2 — CO_2 -Gemisches wurde durch fünf hintereinandergeschaltete, mit je 100 cm^3 gesättigter Bariumhydroxydlösung (0,45-n.) beschickte Waschflaschen geleitet und zwar dermassen, dass in der letzten praktisch kein Niederschlag mehr entstand. Die in den Waschflaschen 1 bis 4 ausgeschiedenen Mengen an Bariumcarbonat wurden bestimmt und ihr $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis¹⁾ sowie dasjenige des eintretenden CO_2 massenspektrometrisch gemessen.

Versuchsdaten: Eintretendes Gasgemisch mit 2,6% CO_2 , $R_0 = 0,011096$, Gasstrom: $11 \text{ cm}^3/\text{sec}$, Versuchsdauer 20 Min., $t = 22^\circ$.

Waschflasche Nr.	1	2	3	4	5
BaCO_3 Menge (g)	1,57	0,75	0,32	0,06	Spur
BaCO_3 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Verh. . . .	0,010988	0,011156	0,011345	0,011557	
n_0/n (berechnet)	2,3	6,1	46		
R/R_0 (berechnet)	1,0123	1,0265	1,042		
Fraktionierungsfaktor α .	1,014	1,014	1,012		

Zur Berechnung des Fraktionierungsfaktors α nach (4) wurde in allen drei Fällen für n_0 und R_0 Menge bzw. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis des ursprünglichen, in Waschflasche 1 eintretenden CO_2 gesetzt, für n und R dagegen die entsprechenden, bilanzmässig berechneten Grössen des jeweils aus Waschflasche 1, 2 bzw. 3 austretenden CO_2 . Der dritte Wert für α (1,012) ist mit relativ grosser Unsicherheit behaftet, da kleine Messfehler das berechnete $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis des aus Waschflasche 3 austretenden CO_2 stark beeinflussen. Andererseits lässt sich dieses letztgenannte Isotopenverhältnis auch nicht mit demjenigen des in Waschflasche 4 ausgeschiedenen BaCO_3 identifizieren, da in Waschflasche 5 auch noch Spuren von BaCO_3 ausgeschieden wurden. Als zuverlässiger Wert für den Fraktionierungsfaktor kann gesetzt werden:

$$\alpha = 1,014 \pm 0,002 .$$

b) Der Absorptionsapparat bestand im wesentlichen aus einem senkrecht stehenden Glasrohr von 100 cm wirksamer Länge und 1 cm Weite, an dessen Innenwand Natronlauge als Flüssigkeitsfilm herunterfloss. Im Gegenstrom dazu strömte reines CO_2 -Gas, das von der herunterfliessenden Natronlauge teilweise absorbiert wurde. Das Verhältnis

¹⁾ Die BaCO_3 -Proben (je etwa 50 mg) wurden hiezu in einem evakuierten Glasgefäss mit 100-proz. Phosphorsäure total zersetzt und das gebildete CO_2 einem Doppel-Ionenkollector-Massenspektrometer (Consolidated-Nier 21—201) zugeführt. Die mitgeteilten Isotopenverhältnisse $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ergaben sich aus dem direkt messbaren Häufigkeitsverhältnis von Ionen der Masse 45 bzw. 44 unter Abzug des vom Verhältnis $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ herührenden Beitrags, der zu 1/1250 angenommen wurde.

von eintretendem zu austretendem Sekundenvolumen V_0/V konnte durch Wahl der CO_2 -Strömungsgeschwindigkeit beim Eintritt beliebig variiert werden. Die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse im einströmenden (R_0) sowie im austretenden CO_2 (R) wurden massenspektrometrisch bestimmt.

Versuchsdaten: NaOH 2-n., ca. $5 \text{ cm}^3/\text{sec}$, $t := 25\text{--}30^\circ$, eintretendes CO_2 $20\text{--}60 \text{ cm}^3/\text{sec}$, $R_0 = 0,01118$.

Versuch Nr.	1	2	3	4	5
Volumenverhältnis von ein- zu austretendem CO_2 , V_0/V	1,35	1,8	2,2	3,6	9,0
Verhältnis der Isotopenverhältnisse am Aus- und Eintritt R/R_0	1,003	1,006	1,008	1,014	1,024
Fraktionierungsfaktor (nach (5))	1,010	1,010	1,011	1,011	1,011
Mittelwert	$\alpha = 1,011 \pm 0,001$				

Die Überlegung zeigt, dass die bei diesem stationären Absorptionsvorgang erzielte Isotopenfraktionierung ebenfalls durch (4) erfasst wird. Da die Absorption in diesem Falle bei konstantem CO_2 -Druck verläuft, ist das Verhältnis der sekundlich ein- und ausströmenden Anzahl Mole an CO_2 , n_0/n , gleich dem entsprechenden Volumenverhältnis V_0/V und die Berechnung des Fraktionierungsfaktors α erfolgte dementsprechend nach der Beziehung

$$\alpha = 1 + \frac{\ln R/R_0}{\ln V_0/V} \quad (5)$$

Andere Absorptionsversuche, bei denen nur halb so konzentrierte Lauge (1-n. NaOH) verwendet wurde, führten zum gleichen Fraktionierungsfaktor ($\alpha = 1,011$). Eine Abhängigkeit des Verhältnisses k_1/k_2 von der Absolutgrösse der Absorptionsgeschwindigkeitskonstanten k , die ihrerseits mit der Laugenkonzentration variiert (vgl. Abschnitt 4), konnte somit nicht beobachtet werden. Dies ist insofern von Bedeutung, als die Laugenkonzentrationen im Verlaufe der zur Ermittlung von α durchgeführten Absorptionsversuche auch nicht ganz konstant waren.

4. Durch eine weitere Reihe von Absorptionsversuchen mit der unter Abschnitt 3b beschriebenen Vorrichtung wurde festgestellt, dass für die Isotopenfraktionierung praktisch nur der Absorptionsvorgang massgebend sein kann und die Diffusion höchstens im Falle sehr grosser Diffusionswege Bedeutung erlangen könnte. Bei den erwähnten Versuchen wurde nämlich die Feststellung gemacht, dass einerseits die Absorptionsgeschwindigkeit mit zunehmender Laugenkonzentration wächst (z. B. 1,3-n. NaOH: $0,13 \text{ cm}^3/\text{sec cm}^2$, 5-n. NaOH: $0,26 \text{ cm}^3/\text{sec cm}^2$) und dass andererseits die pro sec und cm^2 absorbierten CO_2 -Volumina sehr viel kleiner sind, als auf Grund des Transportes durch Diffusion zu erwarten wäre. Um die Diffusion für die erhaltenen Absorptionsgeschwindigkeiten verantwortlich machen zu können, müsste sich das CO_2 -Konzentrationsgefälle über Strecken der Grössenordnung cm ausdehnen, was besonders in reinem CO_2 nicht denkbar ist. Aus den relativ kleinen Absorptionsgeschwindigkeiten ergibt sich, dass beispielsweise im Falle einer 1-n. Natronlauge nur jeder 10^5 -te Stoss einer CO_2 -Molekel zur Absorption führt. Theoretisch ist zu erwarten, dass die leichteren $^{12}\text{CO}_2$ -Molekeln um den Faktor

$$\sqrt{M_2/M_1} = \sqrt{45/44} = 1,0114$$

häufiger auf die Laugenoberfläche treffen als die schwererem $^{13}\text{CO}_2$ -Molekeln. Die gute Übereinstimmung dieser Zahl mit dem experimentell gefundenen Fraktionierungsfaktor $\alpha = 1,011$ deutet darauf hin, dass für die Fraktionierung der Kohlenstoffisotopen bei der alkalischen Absorption von CO_2 das Verhältnis der Auftreffwahrscheinlichkeiten von $^{12}\text{CO}_2$ bzw. $^{13}\text{CO}_2$ massgebend ist. Andere Deutungen sind unwahrscheinlicher, lassen sich aber durch den obigen Befund nicht ganz ausschliessen.

Interessant mag an dieser Stelle die Beobachtung sein, dass eine Fraktionierung zwischen den Isotopen Molekeln $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ kaum festgestellt werden konnte ($\alpha = 1,001$), obschon hier auf Grund des Molekulargewichtsunterschiedes ein Fraktionierungsfaktor von 1,022 zu erwarten gewesen wäre. Es ist naheliegend, für den anzunehmenden Kompensationseffekt die Asymmetrie der Molekel $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ verantwortlich zu machen, die sich z. B. in einer etwas bessern Stossausbeute äussern könnte.

5. Bei der Bestimmung relativer Unterschiede im $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis natürlicher, kohlenstoffhaltiger Materialien kann die beschriebene Isotopenfraktionierung eine nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle darstellen. Die meisten Autoren¹⁻⁶) führten solche Isotopenanalysen in der Weise aus, dass das kohlenstoffhaltige Material verbrannt und das gebildete CO_2 durch eine Bariumhydroxyldlösung absorbiert wurde. Das durch Säurebehandlung aus dem Bariumcarbonat gewonnene, reine CO_2 wurde in einem empfindlichen Massenspektrometer der Isotopenanalyse unterworfen. Nur aus einigen der oben erwähnten Arbeiten geht eindeutig hervor, ob die Absorption des CO_2 vollständig²⁾⁵⁾ oder nur unvollständig³⁾ erfolgte. Die im letzten Fall auftretende Isotopenfraktionierung bewirkt nach dem Vorangegangenen, dass die gemessenen $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse bis zu einem Faktor 1,014 kleiner sein können als diejenigen im ursprünglichen Material. Der somit mögliche Fehler von 14⁰/₁₀₀ ist im Vergleich zur gesamten Variationsbreite des natürlichen $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses von ungefähr 50⁰/₁₀₀ als gross zu bezeichnen. Aus (4) ergibt sich, dass selbst bei einer 95-proz. CO_2 -Absorption noch ein um 2⁰/₁₀₀ zu niedriges Isotopenverhältnis gemessen wird, ein Fehler, der die Genauigkeitsgrenze der zur Zeit empfindlichsten Massenspektrometer⁷⁾ (ca. 0,2⁰/₁₀₀) noch um ein Vielfaches übertrifft.

1) *Nier & Gulbransen*, l. c.

2) *B. F. Murphey & A. O. Nier*, Phys. Rev. **59**, 771 (1941).

3) *K. Rankama*, Bl. Geol. Soc. of America **59**, 389 (1948); *K. Rankama & K. J. Neuvonen*, Anal. Chem. **20**, 589 (1948).

4) *K. E. Mars*, J. of Geology **59**, 131 (1951).

5) *F. E. Wickmann, R. Blix & H. v. Ubisch*, J. of Geology **59**, 142 (1951).

6) *S. S. West*, Geophys. **10**, 406 (1945).

7) *C. R. McKinney, J. M. McCrea, S. Epstein, H. A. Allen & H. C. Urey*, Rev. Sci. Inst. **21**, 724 (1950).

6. Eine Fraktionierung der C-Isotopen gemäss (4) tritt natürlich auch bei der unvollständigen Absorption von Luftkohlenensäure durch Alkalilösungen auf.

So ergab ein Versuch, bei welchem Luft über eine offene, mit Bariumhydroxydlösung beschickte Schale strich, dass das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis des sich bildenden Carbonatniederschlags um den Faktor 1,014 niedriger war als das wahre $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis der Luftkohlenensäure, das seinerseits durch vollkommene Absorption der CO_2 aus einem abgeschlossenen Luftvolumen über Bariumhydroxydlösung erhalten wurde.

Es ist nun bekannt, dass die Assimilation der Luftkohlenensäure durch intensiv belichtete Blätter mit ähnlicher Geschwindigkeit erfolgt wie die Absorption durch eine Alkalilösung von entsprechender Oberfläche¹⁾. Es ist deshalb naheliegend, anzunehmen, dass die bei der Absorption von CO_2 durch Alkalien beobachtete Isotopenfraktionierung auch bei der Assimilation auftritt. *Nier & Gulbransen*²⁾ fanden nun tatsächlich, dass pflanzlicher und damit allgemein Kohlenstoff organischen Ursprungs durch einen relativ niedrigen Gehalt an ^{13}C charakterisiert ist. Dieser interessante Befund wurde durch andere Autoren³⁻⁶⁾ durchwegs bestätigt und hat durch die damit geschaffene Möglichkeit, zwischen Kohlenstoff organischer und anorganischer Herkunft zu unterscheiden, erhebliche Bedeutung erlangt⁴⁾. Über die Gründe, die zu dieser Fraktionierung führen, wurde jedoch bis jetzt noch nichts bekannt. Auch wurde der bei der Assimilation wirksame Fraktionierungsfaktor im Falle von Landpflanzen noch nie direkt gemessen, und ein Vergleich der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse in Luftkohlenensäure und pflanzlichem Kohlenstoff, die beide relativ starken örtlichen und zeitlichen Schwankungen unterworfen sind, lässt höchstens eine grobe Abschätzung des Fraktionierungsfaktors zu; dies auch deshalb, weil Isotopeneffekte, die bei der Atmung auftreten könnten, nicht berücksichtigt werden. Immerhin führen derartige Abschätzungen zu Fraktionierungsfaktoren der ungefähren Grösse α . Für einzellige Algen dagegen fand *Urey*⁷⁾ einen wesentlich höhern Fraktionierungsfaktor von 1,0297. — Ein Versuch, den Fraktionierungsfaktor im Falle von Landpflanzen zu messen, ist zur Zeit im Gange.

Zusammenfassung.

Es wird experimentell festgestellt, dass bei der Absorption von CO_2 aus einem Gasgemisch durch Lösungen von Alkalien die Aufnahme von $^{12}\text{CO}_2$ um den Faktor 1,014 schneller erfolgt als diejenige von $^{13}\text{CO}_2$. Ein ähnlicher Fraktionierungsfaktor von 1,011 ergibt sich auch bei der Absorption reiner CO_2 . Der Effekt lässt sich am besten auf die um den Faktor 1,011 voneinander verschiedenen gaskinetischen Auf-

¹⁾ Vgl. z. B. *E. I. Rabinowitch*, Photosynthesis, Vol. I (1945), II (1951), Interscience Publ. Inc., New York.

²⁾ *Nier & Gulbransen*, l. c.

³⁾ *B. F. Murphey & A. O. Nier*, l. c.

⁴⁾ *K. Rankama*, l. c.

⁵⁾ *K. E. Mars*, l. c.

⁶⁾ *S. S. West*, l. c.

⁷⁾ *H. C. Urey*, Science **108**, 489 (1948).

treffwahrscheinlichkeiten der $^{12}\text{CO}_2$ - und $^{13}\text{CO}_2$ -Molekeln bezüglich der absorbierenden Flüssigkeitsoberfläche zurückführen.

Die gemessene Isotopenfraktionierung ist als bisher zu wenig beachtete Fehlerquelle bei der exakten Bestimmung relativer Unterschiede im $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis natürlicher kohlenstoffhaltiger Materialien von praktischer Bedeutung. Bei einer totalen Schwankungsbreite des natürlichen $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses von etwa 50‰ können bei unvollständiger Überführung des zu reinigenden CO_2 in BaCO_3 bis zu 14‰ zu niedrige $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse erhalten werden.

Von besonderem Interesse ist die Fraktionierung der Kohlenstoffisotopen durch alkalische Absorption von CO_2 im Hinblick auf die Assimilation der Luftkohlenensäure durch grüne Pflanzen, die, wie sich schon früher zeigte, von einer ähnlichen Isotopenfraktionierung begleitet ist, über deren Ursprung aber bis jetzt noch nichts bekannt wurde. Es ist durchaus möglich, dass beide Isotopenfraktionierungen nach demselben oben erwähnten Mechanismus erfolgen, was durch Bestimmung des bei der Assimilation wirksamen Fraktionierungsfaktors weiter abgeklärt werden soll.

Der *Eidgenössischen Volkswirtschaftsstiftung*, welche die Mittel für die vorliegende Untersuchung zur Verfügung stellte, sei an dieser Stelle hierfür bestens gedankt.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

130. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

99. Mitteilung¹⁾.

Die basischen Eigenschaften der Azulene (Teil I)

von Pl. A. Plattner, E. Heilbronner und S. Weber.

(14. III. 52.)

Die Löslichkeit von Azulenen in starken Säuren, insbesondere in Phosphorsäure, ist eine schon lange bekannte Erscheinung. In einer vorläufigen Mitteilung wurde vor kurzem²⁾ darauf hingewiesen, dass es sich hier um ein Säure-Basen-Gleichgewicht handeln muss und dass Lösungen von Azulen (I) in starken Säuren Kationen vom Typus (II) enthalten müssen. Auf dieser Basis lässt sich insbesondere die früher für die Verteilung substituierter Azulene zwischen organischen Lösungsmitteln und Säure festgestellte Abhängigkeit von der Protonenaktivität des sauren Mediums³⁾ zwanglos erklären. In dieser Arbeit

¹⁾ 98. Mitteilung: *Helv.* **34**, 2338 (1951).

²⁾ *Pl. A. Plattner*, *Chim.* **4**, 260 (1950).

³⁾ *Pl. A. Plattner*, *E. Heilbronner & S. Weber*, *Helv.* **32**, 574 (1949); **33**, 1663 (1950); *Pl. A. Plattner*, *A. Fürst & L. Marti*, *Helv.* **33**, 2452 (1949).