

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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  beobachtete Isotopenfraktionierung<sup>1)</sup> wenigstens teilweise verantwortlich sein. Eine quantitative Untersuchung dieses Effektes schien uns aus den erwähnten zwei Gründen von Bedeutung zu sein.

2. Die Absorption von  $\text{CO}_2$  durch Alkalien lässt sich im wesentlichen durch zwei aufeinanderfolgende Teilvorgänge beschreiben: die Diffusion des  $\text{CO}_2$  an die Flüssigkeitsoberfläche und die darauffolgende Absorption durch wirksame Stösse der  $\text{CO}_2$ -Molekeln. Dabei ist, wie

<sup>1)</sup> 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  $\alpha$ , 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  $\text{CO}_2$  (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  $\text{CO}_2$ -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  $^{12}\text{C}$  viel häufiger ist als  $^{13}\text{C}$  ( $n_1/n_2 = 90$ ), 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  $\alpha$  aus experimentellen Daten zu berechnen, und zwar aus:

$R_0$  Isotopenverhältnis  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  im ursprünglichen  $\text{CO}_2$ ,

$R$  Isotopenverhältnis  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  im restlichen  $\text{CO}_2$ ,

$n_0/n$  Verhältnis der am Anfang und am Ende vorhandenen Molzahlen an  $\text{CO}_2$ .

Für den praktisch kaum auftretenden Fall, dass die Diffusion des  $\text{CO}_2$  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  $\alpha$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  (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  $\text{N}_2$ — $\text{CO}_2$ -Gemisches wurde durch fünf hintereinandergeschaltete, mit je  $100 \text{ cm}^3$  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  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis<sup>1)</sup> sowie dasjenige des eintretenden  $\text{CO}_2$  massenspektrometrisch gemessen.

Versuchsdaten: Eintretendes Gasgemisch mit 2,6%  $\text{CO}_2$ ,  $R_0 = 0,011096$ , Gasstrom:  $11 \text{ cm}^3/\text{sec}$ , Versuchsdauer 20 Min.,  $t = 22^\circ$ .

Waschflasche Nr. . . .	1	2	3	4	5
$\text{BaCO}_3$ Menge (g) . . .	1,57	0,75	0,32	0,06	Spur
$\text{BaCO}_3$ $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 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 $\alpha$ .	1,014	1,014	1,012		

Zur Berechnung des Fraktionierungsfaktors  $\alpha$  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  $\text{CO}_2$  gesetzt, für  $n$  und  $R$  dagegen die entsprechenden, bilanzmässig berechneten Grössen des jeweils aus Waschflasche 1, 2 bzw. 3 austretenden  $\text{CO}_2$ . Der dritte Wert für  $\alpha$  (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  $\text{CO}_2$  stark beeinflussen. Andererseits lässt sich dieses letztgenannte Isotopenverhältnis auch nicht mit demjenigen des in Waschflasche 4 ausgeschiedenen  $\text{BaCO}_3$  identifizieren, da in Waschflasche 5 auch noch Spuren von  $\text{BaCO}_3$  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  $\text{CO}_2$ -Gas, das von der herunterfliessenden Natronlauge teilweise absorbiert wurde. Das Verhältnis

<sup>1)</sup> Die  $\text{BaCO}_3$ -Proben (je etwa 50 mg) wurden hiezu in einem evakuierten Glasgefäss mit 100-proz. Phosphorsäure total zersetzt und das gebildete  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ -Strömungsgeschwindigkeit beim Eintritt beliebig variiert werden. Die  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse im einströmenden ( $R_0$ ) sowie im austretenden  $\text{CO}_2$  ( $R$ ) wurden massenspektrometrisch bestimmt.

Versuchsdaten: NaOH 2-n., ca.  $5 \text{ cm}^3/\text{sec}$ ,  $t := 25\text{--}30^\circ$ , eintretendes  $\text{CO}_2$   $20\text{--}60 \text{ cm}^3/\text{sec}$ ,  $R_0 = 0,01118$ .

Versuch Nr. . . . . .	1	2	3	4	5
Volumenverhältnis von ein- zu austretendem $\text{CO}_2$ , $V_0/V$ . . . . .	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  $\text{CO}_2$ -Druck verläuft, ist das Verhältnis der sekundlich ein- und ausströmenden Anzahl Mole an  $\text{CO}_2$ ,  $n_0/n$ , gleich dem entsprechenden Volumenverhältnis  $V_0/V$  und die Berechnung des Fraktionierungsfaktors  $\alpha$  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  $\alpha$  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  $\text{cm}^2$  absorbierten  $\text{CO}_2$ -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  $\text{CO}_2$ -Konzentrationsgefälle über Strecken der Grössenordnung cm ausdehnen, was besonders in reinem  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ -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 schwerereren  $^{13}\text{CO}_2$ -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  $\text{CO}_2$  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 Autoren<sup>1-6</sup>) führten solche Isotopenanalysen in der Weise aus, dass das kohlenstoffhaltige Material verbrannt und das gebildete  $\text{CO}_2$  durch eine Bariumhydroxyldlösung absorbiert wurde. Das durch Säurebehandlung aus dem Bariumcarbonat gewonnene, reine  $\text{CO}_2$  wurde in einem empfindlichen Massenspektrometer der Isotopenanalyse unterworfen. Nur aus einigen der oben erwähnten Arbeiten geht eindeutig hervor, ob die Absorption des  $\text{CO}_2$  vollständig<sup>2)5)</sup> oder nur unvollständig<sup>3)</sup> 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  $14\%$  ist im Vergleich zur gesamten Variationsbreite des natürlichen  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses von ungefähr  $50\%$  als gross zu bezeichnen. Aus (4) ergibt sich, dass selbst bei einer 95-proz.  $\text{CO}_2$ -Absorption noch ein um  $2\%$  zu niedriges Isotopenverhältnis gemessen wird, ein Fehler, der die Genauigkeitsgrenze der zur Zeit empfindlichsten Massenspektrometer<sup>7)</sup> (ca.  $0,2\%$ ) 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  $\text{CO}_2$  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 Alkahlösung von entsprechender Oberfläche<sup>1)</sup>. Es ist deshalb naheliegend, anzunehmen, dass die bei der Absorption von  $\text{CO}_2$  durch Alkalien beobachtete Isotopenfraktionierung auch bei der Assimilation auftritt. *Nier & Gulbransen*<sup>2)</sup> fanden nun tatsächlich, dass pflanzlicher und damit allgemein Kohlenstoff organischen Ursprungs durch einen relativ niedrigen Gehalt an  $^{13}\text{C}$  charakterisiert ist. Dieser interessante Befund wurde durch andere Autoren<sup>3-6)</sup> durchwegs bestätigt und hat durch die damit geschaffene Möglichkeit, zwischen Kohlenstoff organischer und anorganischer Herkunft zu unterscheiden, erhebliche Bedeutung erlangt<sup>4)</sup>. 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  $\alpha$ . Für einzellige Algen dagegen fand *Urey*<sup>7)</sup> 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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ . Der Effekt lässt sich am besten auf die um den Faktor 1,011 voneinander verschiedenen gaskinetischen Auf-

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

<sup>2)</sup> *Nier & Gulbransen*, l. c.

<sup>3)</sup> *B. F. Murphey & A. O. Nier*, l. c.

<sup>4)</sup> *K. Rankama*, l. c.

<sup>5)</sup> *K. E. Mars*, l. c.

<sup>6)</sup> *S. S. West*, l. c.

<sup>7)</sup> *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  $\text{CO}_2$  in  $\text{BaCO}_3$  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  $\text{CO}_2$  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. Mitteilung<sup>1)</sup>.

#### 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 kurzem<sup>2)</sup> 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 Mediums<sup>3)</sup> zwanglos erklären. In dieser Arbeit

<sup>1)</sup> 98. Mitteilung: *Helv.* **34**, 2338 (1951).

<sup>2)</sup> *Pl. A. Plattner*, *Chim.* **4**, 260 (1950).

<sup>3)</sup> *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).