

Tableau VII. *Activités alpha mesurées par comptages de la radioactivité, comparées à celles calculées d'après les teneurs en U et Th déterminées par la fluorescence X*

Zircon N°	Provenance	Radioactivité alpha/mg·h âge		Fluorescence X alpha/mg·h âge	
23 B 1	Syénite de Biella	731	37	758	39
26 Ba 1	Granite du Monte Orfano	558	81	620	73
29 Bs 1	Diorite de Bassetta	175	86	183	82
30 Ad 1	Tonalite de l'Adamello	262	31	278	30
31 Bl 3	Granite du Bergell	1269	25	1316	24
34 MB 1	Granite du Mt-Blanc	1076	62	1053	63
35 GP 1	Gneiss du Grand Paradis	401	63	395	64

Les âges sont donnés en millions d'années.

*Activité alpha* =  $0,366 \times U + 0,0869 \times Th$  (U et Th en ppm.).

1. L'analyse est rapide. Il faut environ trois heures pour déterminer les trois éléments, y compris la préparation de l'échantillon, à partir du zircon purifié.
2. L'analyse ne nécessite pas une quantité de substance excessive, ce qui est important, car pour obtenir quelques centaines de mg de zircon, il faut parfois traiter plusieurs dizaines de kg de roche.
3. L'analyse n'est pas destructive, ce qui permet de récupérer l'échantillon.
4. L'absence de réactifs évite les contaminations.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un projet de géochronométrie dirigé par MM. les Professeurs M. GYSIN et M. VUAGNAT et subventionné par la COMMISSION POUR LA SCIENCE ATOMIQUE du FONDS NATIONAL SUISSE POUR LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

#### RÉSUMÉ

On décrit un procédé de dosage de l'uranium, du thorium et du plomb dans les zircons, par fluorescence X. Sur des prises de 200 mg, des teneurs de l'ordre de 10 à 10000 ppm peuvent être déterminées avec une précision suffisante pour le calcul de l'activité  $\alpha$  des zircons. Les résultats sont discutés.

Institut de Minéralogie de l'Université de Genève.

## 88. Wasserdampf-Sorptionsisothermen des Caseins bei kleinen Wasseraktivitäten<sup>1)</sup>

von S. Gál, H. Arm und R. Signer

(27. I. 62)

Die BRUNAUER-EMMETT-TELLER'sche Adsorptionsgleichung reduziert sich bekanntlich gegen kleinere Partialdrücke auf die Isotherme von LANGMUIR. Diese postuliert hier eine lineare Beziehung zwischen Partialdruck der gasförmigen Kompo-

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Beschreibung der Versuche findet sich in der Dissertation von S. GÁL, Untersuchungen über die Wasserdampfsorption von Casein, Bern 1961. Mikrofilme der ungekürzten Dissertation sind bei der Stadt- und Hochschulbibliothek erhältlich.

nente und der adsorbierten Menge<sup>2)</sup>). In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob diese Gleichung für die Wasserdampfsorption eines amorphen Proteins bei sehr kleinen Wasseraktivitäten gültig ist.

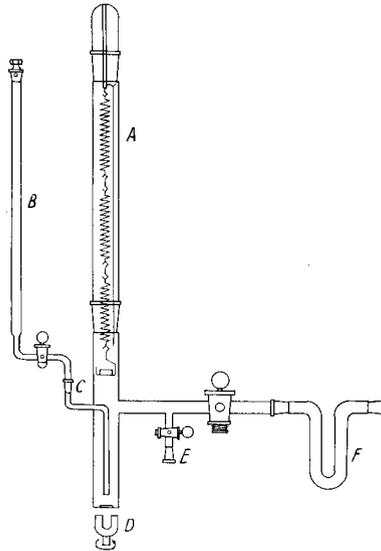


Fig. 1. Schematische Darstellung der Sorptionsapparatur

- A = Zylindrisches Gefäß mit Säurebehälter  
 B = Bürette  
 C = Kapillare  
 D = Magnetrührer  
 E = Seitenrohr  
 F = U-Rohr für Phosphorpentoxid

Zur Aufnahme der Sorptionsisothermen bei zwei Temperaturen wurde ein System aus drei Quarzfedern der Firma HOUSTON TECHNICAL LABORATORIES, HOUSTON, TEXAS, benützt. Diese waren in einem zylindrischen Glasgefäß aneinandergehängt, damit die Empfindlichkeit auf das Dreifache der einzelnen Federn gesteigert werden konnte. Die Apparatur ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Die Federwaage befand sich in einem Luftthermostaten, dessen Temperatur bei 25° auf  $\pm 0,1^\circ$  und bei 45° auf  $\pm 0,2^\circ$  reguliert werden konnte.

Die Empfindlichkeit der Feder betrug 0,972 mm/mg bei 350 mg Last. Die Längenänderungen bezogen auf einen fixen Punkt wurden mit einem Kathetometer der Firma SPINDLER & HOYER, Göttingen, auf  $\pm 0,005$  mm genau abgelesen. Der fixe Punkt war das untere Ende eines neben den Federn aufgehängten Stahldrahtes. Etwa 200 mg Casein wurden in einem Aluminiumschälchen mit Hilfe eines Hakens aus feinem Platindraht an die Feder gehängt. Die Totallast betrug rund 350 mg.

Die Einstellung und Variation der Wasseraktivität im System erfolgten mit Hilfe von Schwefelsäurelösungen. Hiezu wurden die Angaben von GLUECKAUF & KITT<sup>3)</sup> verwendet. Die Dichte wurde pyknometrisch nach den Richtlinien von ROEDER<sup>4)</sup> bestimmt. Die Konzentrationen wurden nach den International Critical Tables berechnet<sup>5)</sup>. Für den Versuch bei 45° wurde

<sup>2)</sup> S. BRUNAUER, The Adsorption of Gases and Vapors, Vol. I. Oxford University Press, London 1943.

<sup>3)</sup> E. GLUECKAUF & G. P. KITT, Trans. Farad. Soc. 52, 1074 (1956).

<sup>4)</sup> G. ROEDER, Chem. Ing. Techn. 25, 497 (1953).

<sup>5)</sup> International Critical Tables. McGraw Hill Co., New York 1926, Vol. III.

die Aktivität des Wassers nach LEWIS & RANDALL<sup>6)</sup> berechnet. Die Wasseraktivität als Quotient aus der Fugazität und Sättigungsfugazität kann im vorliegenden Temperatur- und Druckintervall mit genügender Genauigkeit durch den Quotienten aus Partialdruck und Sättigungsdruck ersetzt werden, wobei Abweichungen von höchstens 1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> auftreten.

Die Schwefelsäure weist im Vakuum bei den verwendeten Konzentrationen eine merkliche Flüchtigkeit auf. Die Sorptionsisothermen wurden deshalb bei atmosphärischem Druck bestimmt. Zuerst wurde das System nach dem Aufhängen des Caseins bestimmten Wassergehaltes durch das mit Phosphorpentoxid gefüllte U-Rohr F 24 Std. mit einer Drehschieberpumpe D 6 von LÆYBOLD auf  $5 \cdot 10^{-2}$  Torr evakuiert. Die Länge der Feder wurde dann unter der Last des absolut trockenen Caseins noch im Vakuum abgelesen. Unter Berücksichtigung des Luftauftriebes konnte diese Anfangslänge auf atmosphärischen Druck umgerechnet werden.

Dann wurde die Apparatur von der Pumpe und dem U-Rohr abgeschlossen und getrocknete Luft eingelassen. Darauf wurde eine gewogene Menge einer nur wenig verdünnten Schwefelsäure durch die Bürette B in den unteren Teil des zylindrischen Gefäßes gegeben und die Länge der Feder nach der Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes bestimmt. Dies ergab den ersten Punkt der Isotherme. Die Bürette wurde hierauf mit einer verdünnteren Schwefelsäure bekannter Konzentration aufgefüllt. Es wurden nach und nach bestimmte Mengen dieser Säure in den Säurebehälter gelassen, dessen Inhalt immer verdünnter wurde. Auf diese Weise konnte die Wasseraktivität im System mit beliebig kleinen Sprüngen variiert werden. Während der Säurezufuhr wurde der Magnetrührer D betätigt. Nach jeder Verdünnung wurde die Einstellung des Gleichgewichtes abgewartet und die Längenänderung der Feder bestimmt. Die Ablesungen erfolgten bei 25° 4–6 Tage und bei 45° 3–5 Tage nach jeder Säurezugabe.

Die Gleichgewichtswassergehalte, *WG*, in Gewichtsprozenten des trockenen Caseins sind in der Tabelle 1 und in Fig. 2 in Abhängigkeit der Wasseraktivitäten  $a_w$  wiedergegeben. Der absolute Fehler der Wassergehalte ist im ganzen Bereich etwa  $\pm 0,02\%$ .

Tabelle 1. Gleichgewichtswassergehalt des Caseins

25°		45°	
$a_w$	<i>WG</i>	$a_w$	<i>WG</i>
$1,85 \cdot 10^{-3}$	0,33	$1,77 \cdot 10^{-3}$	0,16
$3,12 \cdot 10^{-3}$	0,45	$2,16 \cdot 10^{-3}$	0,18
$4,92 \cdot 10^{-3}$	0,57	$2,59 \cdot 10^{-3}$	0,21
$7,35 \cdot 10^{-3}$	0,71	$3,63 \cdot 10^{-3}$	0,27
$9,15 \cdot 10^{-3}$	0,80	$4,89 \cdot 10^{-3}$	0,35
$1,12 \cdot 10^{-2}$	0,90	$7,20 \cdot 10^{-3}$	0,46
$1,35 \cdot 10^{-2}$	1,01	$1,02 \cdot 10^{-2}$	0,57
$1,62 \cdot 10^{-2}$	1,12	$1,35 \cdot 10^{-2}$	0,72
$1,86 \cdot 10^{-2}$	1,22	$1,59 \cdot 10^{-2}$	0,81
$2,39 \cdot 10^{-2}$	1,37	$2,04 \cdot 10^{-2}$	0,97
$2,89 \cdot 10^{-2}$	1,53	$2,52 \cdot 10^{-2}$	1,07
$3,92 \cdot 10^{-2}$	1,84	$3,08 \cdot 10^{-2}$	1,23
$5,20 \cdot 10^{-2}$	2,18	$3,80 \cdot 10^{-2}$	1,43
$6,80 \cdot 10^{-2}$	2,57	$4,72 \cdot 10^{-2}$	1,66

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, ist die Sorptionsisotherme des Caseins bei diesen niedrigen Wasseraktivitäten stark gekrümmt. Die LANGMUIRSche Gleichung ist also in diesem Falle nicht gültig.

Trägt man aber den Logarithmus der Wassergehalte gegen den Logarithmus der Wasseraktivitäten auf, so bekommt man Geraden, wie dies Fig. 3 zeigt. Das ist

<sup>6)</sup> G. N. LEWIS & M. RANDALL, Thermodynamics. McGraw Hill Co., New York 1923.

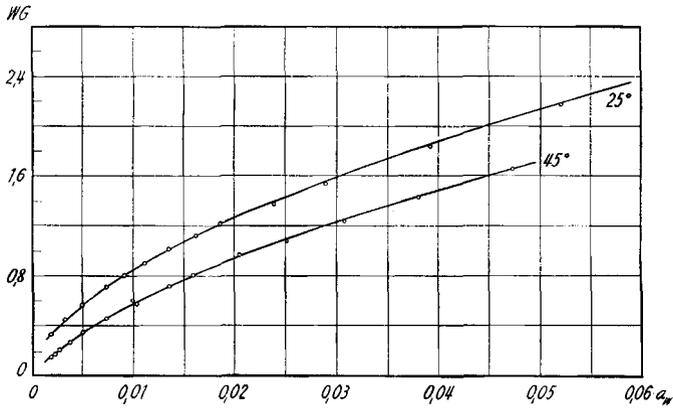


Fig. 2. Sorptionsisothermen des Caseins

gleichbedeutend damit, dass die Wasserdampf-Sorption des Caseins bei niedrigen Wasseraktivitäten durch die Gleichung der FREUNDLICHschen Isotherme beschrieben wird.

Die allgemeine Form dieser Gleichung ist <sup>2)</sup>:

$$v = k \cdot p^{1/n} \text{ oder logarithmisch } \log v = \log k + 1/n \log p,$$

worin  $v$  das Volumen des adsorbierten Gases bei dem Partialdruck  $p$  bedeutet.  $k$  und  $n$  sind Konstanten.

Die Regressionsgleichungen der beiden Geraden der Fig. 3 lauten:

$$Y_{25} = 1,060 + 0,565 x \text{ und } Y_{45} = 1,184 + 0,717 x,$$

worin  $Y_{25}$  und  $Y_{45}$  die Logarithmen der Gleichgewichtswassergehalte bei 25° und 45° sind und  $x$  die Logarithmen der Wasseraktivitäten. Die Gleichungen sind zwischen

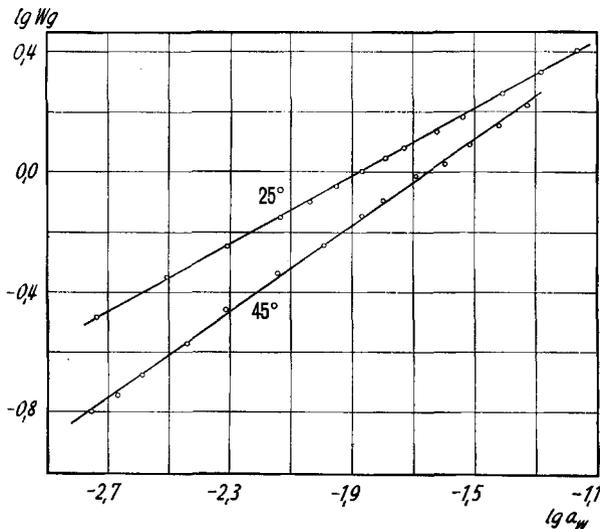


Fig. 3. Logarithmische Darstellung der Sorptionsisothermen des Caseins

$x = -2,699$  und  $-1,301$  gültig. Daraus berechnet ergeben sich die Gleichungen der Sorptionsisothermen der Fig. 2 zu

$$WG_{25} = 11,5 a_w^{0,565} \text{ und } WG_{45} = 15,3 a_w^{0,717}$$

mit der Gültigkeit zwischen  $a_w = 0,002$  und  $0,050$ .

An Hand dieser Gleichung wurde die differentielle Enthalpieänderung, die sogenannte isothermische Sorptionswärme ( $-\Delta H$ ), für die mittlere Temperatur von  $35^\circ$  nach den folgenden Formeln berechnet<sup>2)</sup>:

$$-\Delta H = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_1}{p_2},$$

wobei  $p_1$  und  $p_2$  die Wasserdampf-Partialdrücke bei den absoluten Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  bei gleichem Wassergehalt sind. Dividiert man die beiden Partialdrücke durch den Partialdruck des reinen Wassers bei den entsprechenden Temperaturen, so wird

$$R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{a_{w1}}{a_{w2}} = -(\Delta H - \Delta H_{kond}) = -\Delta H_{ads}.$$

Darin bedeutet  $\Delta H_{kond}$  die Kondensationswärme des Wassers bei  $35^\circ$ . Die nach dieser Formel berechneten Wärmemengen,  $-\Delta H_{ads}$ , stellen somit die differentiellen Nettoenthalpieänderungen des Sorptionsvorganges dar. Diese Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt und in Fig. 4 gegen den Wassergehalt des Caseins graphisch aufgetragen.

Tabelle 2. Differentielle Nettosorptionswärmen des Wassers am Casein

WG %	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,7	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4
$-\Delta H_{ads}$ kcal/mol	10,6	8,1	6,7	5,7	4,9	4,2	3,7	3,2	2,8	2,4	2,1	1,8

Diese Nettosorptionswärmen sind noch mit einer Unsicherheit behaftet, da solche Berechnungen die vollständige Reversibilität des Sorptionsvorganges voraussetzen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass im System Casein-Wasser eine gewisse Hysteresis

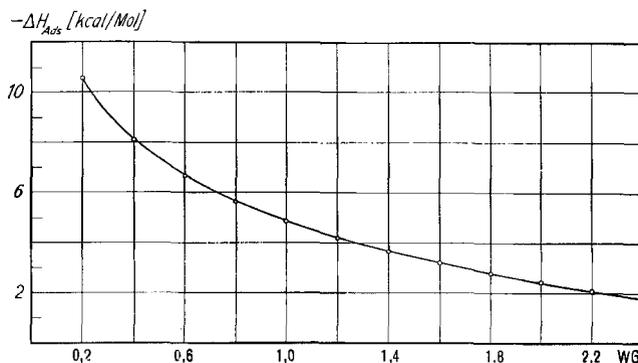


Fig. 4. Differentielle Nettosorptionswärmen in Abhängigkeit des Wassergehaltes

bis zu den niedrigsten Wassergehalten existiert<sup>1)</sup>. Die Werte der Tabelle 2 zeigen aber auf jeden Fall, dass die ersten Wassermolekeln durch relativ starke Kräfte festgehalten werden. Die Bindungsenergie ist die Summe von  $\Delta H_{kond}$  (10,6 kcal/mol) und  $\Delta H_{ads}$  der Tabelle 2. Die Wassermolekeln, die bei einem Wassergehalt von 0,2% gebunden werden, haben also eine Bindefestigkeit von mindestens 20 kcal pro Mol. Die

vermutbare starke Steigung der Kurve der Figur 4 unter 0,2% Wassergehalt deutet sogar darauf hin, dass die ersten Wassermolekeln noch wesentlich stärker gebunden sind.

Die vorliegende Arbeit wurde unterstützt durch Mittel, die der SCHWEIZERISCHE NATIONALFONDS dem einen der Autoren (R. S.) zur Erforschung zwischenmolekularer Kräfte zur Verfügung stellte.

#### SUMMARY

The water vapor sorption of casein has been studied with a quartz spring balance between 0,002 and 0,050 water activity at 25°C and 45°C. The FREUNDLICH equation describes precisely the sorption behaviour of casein under the conditions investigated. The isosteric heats of sorption have been calculated.

Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie  
der Universität Bern

## 89. Über Steroide und Sexualhormone

224. Mitteilung<sup>1)</sup>

### Die Umsetzung von 3 $\alpha$ -Hydroxy-5 $\beta$ -Steroiden mit Blei(IV)-acetat

von H. Immer<sup>2)</sup>, M. Lj. Mihailović<sup>3)</sup>, K. Schaffner, D. Arigoni und O. Jeger

(29. I. 62)

Die Blei(IV)-acetat-Oxydation einwertiger Steroidalkohole in apolaren Lösungsmitteln<sup>4)</sup>, welche unter Spaltung einer nicht aktivierten C–H-Bindung die Ausbildung von intramolekularen fünfgliedrigen Ringäthern ermöglicht, ist bisher in mehreren Fällen beschrieben worden<sup>5)</sup>. Modellversuche mit aliphatischen Alkoholen<sup>6)</sup> zeigten, dass bei dieser Reaktion auch dann überwiegend Tetrahydrofuran-Derivate erhalten werden, wenn die Struktur der Substrate die Bildung anderer Äther von unterschiedlicher Ringgrösse zulässt. In unsere Untersuchungen sind daher auch Verbindungen einbezogen worden, deren Struktur die Möglichkeit der Entstehung von Fünfringäthern ausschliesst, nicht aber diejenige der Entstehung von intramolekularen Äthern mit anderer Ringglieder-Zahl. So wurden in der vorliegenden Arbeit Derivate von 3 $\alpha$ -Hydroxy-5 $\beta$ -Steroiden mit Blei(IV)-acetat behandelt. Auf Grund der Modellbetrachtungen schien es hier möglich, dass die Reaktion zum Angriff am  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatom von C-9 und damit zur Ausbildung von sechsgliedrigen 3 $\alpha$ ,9-Äthern

<sup>1)</sup> 223. Mitt.: *Helv.* 44, 2162 (1961).

<sup>2)</sup> Vgl. Diss. ETH, Zürich (1962).

<sup>3)</sup> Gegenwärtige Adresse: Chemisches Institut der Universität Belgrad.

<sup>4)</sup> G. CAINELLI, M. LJ. MIHAILOVIĆ, D. ARIGONI & O. JEGER, *Helv.* 42, 1124 (1959).

<sup>5)</sup> Vgl. G. CAINELLI, B. KAMBER, J. KELLER, M. LJ. MIHAILOVIĆ, D. ARIGONI & O. JEGER, *Helv.* 44, 518 (1961), und die dort aufgeführten Literaturstellen.

<sup>6)</sup> Vgl. C. F. SEIDEL, D. FELIX, A. ESCHENMOSER, K. BIEMANN, E. PALLUY & M. STOLL, *Helv.* 44, 598 (1961), sowie unveröffentlichte Versuche in unseren Laboratorien.