

Bound-Rubber-Bildung selbst nach monatelanger Lagerzeit noch nicht aufgehört hat, zeigen, daß es sich hier um außerordentlich langlebige freie Radikale handeln müßte.

Kennt man das Ausmaß der mit den in Tabelle 1 aufgeführten Füllstoffen zu erreichenden technisch nutzbaren Effekte, so könnte man dazu neigen, die Bound-Rubber-Zahlen direkt als ein allgemeines Maß für die Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkung anzusehen. Mit dem in der Tabelle zu unterst aufgeführten Füllstoff, Aluminiumoxyd $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}$, Bound-Rubber-Zahl 11,8 bzw. 3,7, lassen sich jedoch auf konventionellem Wege die gleichen technisch hochwertigen Vulkanisate herstellen wie mit Aerosil, dem die höchste aller bisher beobachteten Bound-Rubber-Zahlen zukommt. Die unter dem Einfluß der Füllstoffe teilweise entstehende sehr weitgehende Vernetzung ist demnach offenbar nicht Voraussetzung für den Aufbau hochwertiger Vulkanisate, sondern stellt lediglich das Endglied der durch Doppelbindungspolarisation eingeleiteten Entwicklung dar.

Zusammenfassung

Die wichtigsten Folgerungen aus den entwickelten Vorstellungen lassen sich in den nachstehenden Punkten zusammenfassen:

1.) Die Wechselwirkung zwischen Unstetigkeitsstellen des elektrostatischen Oberflächenpotentials der Füllstoffe und dem Elektronengefüge in Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen führt infolge *Coulombscher* Anziehung zwischen Oberflächenfeld und induziertem Dipolmoment zu einer mindestens zeitweisen Fixierung der Kautschukmolekeln an der Füllstoffoberfläche.

2.) Die Polarisation der Doppelbindung ist mit Ordnungsvorgängen verbunden, die sehr langsam verlaufen.

3.) Die Kautschukmolekeln werden unter dem polarisierenden Einfluß der Füllstoffoberfläche dauernd in einem instabilen, reaktionsfähigen Zustand erhalten.

4.) Im Extremfall führt die Doppelbindungspolarisation zur Bildung neuer C—C-Verknüpfungen. Die resultierenden, höher molekularen Verbände stehen in engem Zusammenhang mit der Erscheinung des Bound-Rubber.

5.) Der zeitlich mittlere Polarisationszustand der Doppelbindung ist eine Funktion der Oberflächeneigenschaften der Füllstoffe. Er beeinflusst Beginn und Ablauf der Vulkanisation sehr wesentlich.

6.) Die von Füllstoff zu Füllstoff unterschiedlichen Anregungszustände der Kautschukmolekeln erscheinen als Ursache für die ebenfalls Füllstoff-spezifischen Eigenschaften der Vulkanisate.

In einem vollständigen Bild des Zusammenspiels von Füllstoff und Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen muß selbstverständlich noch Raum für eine Reihe anderer Faktoren gelassen werden. So werden spezifisch chemische Gruppierungen an der Füllstoffoberfläche neben den allgemeinen Vorgängen ihre eigene Rolle spielen, ebenso wie die *van der Waals'schen* Kräfte für die Haftung der Kautschukmolekel an den Füllstoffpartikeln nicht vernachlässigt werden dürfen. Die große Linie des Geschehens in der Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschuk scheint uns jedoch durch die beschriebenen Vorgänge bestimmt zu sein.

Eingegangen am 28. November 1956 [A 789]

Analytisch-technische Untersuchungen

Ionenaustauscher in der analytischen Chemie

Entwicklungen in den letzten Jahren

Von Dr. U. SCHINDEWOLF

Massachusetts Institute of Technology, Laboratory for Nuclear Science, Cambridge, Mass., USA

Die Wirksamkeit eines Ionenaustauschverfahrens wird durch die Gleichgewichtskonstanten der Ionen bestimmt, die durch verschiedene Faktoren, wie Eluiermittel und Komplexbildner, beeinflusst werden. Eine umfangreiche Tabelle bringt zahlreiche Trennverfahren für anorganische Ionen mit Literaturhinweisen; einige spezielle Anwendungen von Ionenaustauschern werden beschrieben.

Vereinfachte physikalische Interpretation

Beispiele einer einfachen Trennung¹⁾

Trennungen von Metallen mit Anionenaustauschern

Erfrohte Trennungen mit Ionenaustauschern

Entfernung störender Ionen, Bestimmung der Gesamt-

konzentration einer Lösung und Auflösung „unlöslicher Salze“

Weitere Anwendungsmöglichkeiten

Literatur

Den ersten brauchbaren organischen Ionenaustauscher erhielten vor zwanzig Jahren *Adams* und *Holmes*¹⁾. Sie stellten Polymerisationsprodukte aus sulfoniertem Phenol und Formaldehyd her, die kationenaustauschende Eigenschaften zeigten. Zu diesen Phenolharzen gesellten sich später Vinyl-Polymerisate, besonders Polystyrole, die mit Divinylbenzol vernetzt werden und sich leicht sulfonieren lassen. Anionenaustauscher, die freie Amine oder quartäre Ammonium-Basen als funktionelle Gruppen tragen, sind vor allem in den letzten Jahren entwickelt worden. Selbst äußerst schwache Säuren — wie Kohlensäure und Kieselsäure — werden von ihnen quantitativ aufgenommen und ausgetauscht, so daß man sie in Kombination mit Kationenaustauschern zur Herstellung von Leitfähigkeitswasser ($\kappa < 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) benutzen kann, das sonst kost-

spieliger nur durch sehr sorgfältige Destillation gewonnen wird²⁾.

Für alle Zwecke sind heute geeignete Ionenaustauscher unter den Namen Amberlite, Deacidite, Dowex, Duolite, Ionac, Levatit, Nalcite, Permutit, Wofatit, Zeocarb usw. im Handel.

Die Ionenaustauscher wurden zuerst in der Industrie zur Wasserenthärtung, Wiedergewinnung von Metallen (z. B. Kupferseidenindustrie³⁾) oder Entsalzung (z. B. Zuckermelasse, Wein) verwendet. Sie werden gern gebraucht als Katalysatoren bei chemischen Reaktionen in

¹⁾ B. A. Adams, u. E. L. Holmes, J. Soc. chem. Ind. 54 T, 1 [1935].

²⁾ Trotz des außerordentlich geringen Salzgehaltes ist dieses Wasser bisweilen für radiochemische Arbeiten nicht brauchbar. Es enthält meist geringe kolloidale Beimengungen, die sich im Lauf der Zeit vom Ionenaustauscher ablösen und in hohem Maße Spurenelemente absorbieren können. Deshalb ist beim Arbeiten mit Radioindikatoren destilliertes Wasser dem deionisierten Wasser vorzuziehen.

³⁾ F. Gersiner, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 221 [1953].

flüssiger Phase⁴). Schon seit zehn Jahren werden Ionenaustauscher im anorganischen und radiochemischen Laboratorium benutzt^{5, 6}), und für den Analytiker sind sie ein wertvolles Hilfsmittel geworden.

Mit Ionenaustauschern gelingen chemische Trennungsoperationen, die mit den Methoden der klassischen Chemie nicht oder nur mit viel Mühe bewerkstelligt werden können. Als Beispiel sei die Trennung der Seltenen Erden angeführt⁷). *Marinsky, Glendenin und Coryell*⁸) gelang durch Anwendung von Ionenaustauschern sogar die Abtrennung und eindeutige Identifizierung des bis dahin unbekannten Elementes 61 (Promethium), das neben den anderen Seltenen Erdmetallen bei der Spaltung des Urans gebildet wird. Es ist außerdem möglich, durch Ionenaustausch einige Seltene Erdmetalle bis zu Kilogrammengen in höchstem Reinheitsgrade herzustellen⁹). Auch kann man die Aminosäuren mit Ionenaustauschern in größerem Maßstab trennen, als es die Papierchromatographie erlaubt. Die jüngsten Arbeiten über die Transurane zeigen erneut die Überlegenheit der Ionenaustauscher vor anderen Methoden¹⁰).

Das Arbeiten mit Ionenaustauschern erfordert, ähnlich der Papierchromatographie, nur ein Minimum an manueller Arbeit. Man gibt das zu trennende Salzgemisch in geeigneter Lösung in eine Austauscherkolonne, an deren oberen Ende die Ionen absorbiert werden. Die Trennung wird durch anschließendes Auswaschen (Eluieren) mit geeigneter Elektrolytlösung (Eluant) bewirkt. Ein Fraktions-sammler teilt den Ausfluß (Eluat) in verschiedene Fraktionen auf, die dann einzeln analysiert werden. Wenn die Trennung längere Zeit erfordert, kann man die Kolonne mit einem automatischen Fraktionssammler sich selbst-überlassen.

Die Austauscherkolonne ist in einfachster Form ein Glasrohr, das am unteren Ende zur Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit mit einem Hahn versehen und mit Ionenaustauschermaterial teilweise gefüllt ist. (Man achte darauf, daß die Kolonne stets mit Flüssigkeit gefüllt ist, da ihre Wirksamkeit stark erniedrigt wird, wenn sich Luftbläschen zwischen den Harzteilen befinden). In der Literatur sind Kolonnen verschiedener Bauart, teilweise mit Heizmantel beschrieben, die gewisse Vorzüge haben sollen¹¹).

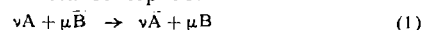
Vereinfachte physikalische Interpretation

Die Vorstufe der Ionenaustauscher sind die Polyelektrolyte, polymere Substanzen, die ionisierbare Gruppen tragen. Wie neuere Untersuchungen an Polyacrylaten¹²), Polyvinyl-pyridiniumhalogeniden¹³) und Polyphosphaten¹⁴) zeigten, sind die Polyelektrolyte nicht vollständig „ionisiert“. Besonders deutlich wird dies bei Überführungsmessungen z. B. an Natriumpolyphosphaten. Die Natrium-Ionen (Gegenionen) wandern zusammen mit den Polyanionen zur Anode. Die Gegenionen sind zwar in der nahen

Umgebung des Polyions frei beweglich, können es aber wegen seines hohen elektrischen Potentials nicht verlassen. Allerdings können die Gegenionen unter Wahrung der Elektroneutralität gegen andere Ionen gleichen Ladungsvorzeichens ausgetauscht werden.

Das gleiche gilt für Ionenaustauscher, die bis zur Unlöslichkeit vernetzte Polyelektrolyte darstellen. Die Gegenionen, die die elektrische Ladung der an der Matrix (Austauschergerüst) fixierten Ionen neutralisieren, sind im Austauscher frei beweglich und werden im Kontakt mit anderen Ionen unter Einhaltung stöchiometrischer Gesetze bis zum Einstellen eines Gleichgewichtes ausgetauscht¹⁵). Die Kapazität des Ionenaustauschers (mVal/g lufttrockenen Austauschers) ist gegeben durch die Anzahl ionisierbarer Gruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, quartäre Ammonium-Gruppen) an der Matrix. Im Falle schwach saurer oder basischer Gruppen hängt die wirksame Kapazität natürlich vom p_{H} ab. Sonst ist aber die Kapazität eines gegebenen Austauschers bei niedriger Elektrolytkonzentration die gleiche für praktisch alle Ionen, mit Ausnahme von großen Ionen, die aus räumlichen Gründen nicht in den Austauscher diffundieren können. Erst bei Elektrolytkonzentrationen $> 0,1 \text{ n}$ ist die Konzentration der Gegenionen im Austauscher größer als es der Kapazität entspricht, da Elektrolytlösung in den Austauscher eindringt. Unter diesen Bedingungen folgen die Austauschreaktionen nicht immer stöchiometrischen Gesetzen. Das Eindringen von Elektrolyten bei niedrigeren Konzentrationen ist entsprechend dem *Donnan*-Gesetz vernachlässigbar gering.

Für die Austauschreaktion eines Ions A mit der Wertigkeit μ in der wäßrigen Phase gegen ein anderes Ion B der Wertigkeit ν in der Austauscherphase



kann wie üblich eine thermodynamische Gleichgewichtskonstante definiert werden¹⁶):

$$K_{\text{therm}} = \left(\frac{a}{a} \right)^{\nu} \left(\frac{b}{b} \right)^{\mu} = \left(\frac{\gamma_{\text{A}}}{\gamma_{\text{A}}} \right)^{\nu} \left(\frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{B}}} \right)^{\mu}, \quad (2)$$

wo a und b Konzentrationen der Ionen A und B und γ Aktivitätskoeffizienten darstellen. Die Symbole mit einem Querstrich beziehen sich auf die Austauscherphase, die anderen auf die wäßrige Phase. Bei Wahl des gleichen Grundzustandes für beide Ionen im Harz und in der Lösung ist K_{therm} gleich 1. Da aber die Aktivitätskoeffizienten der Ionen im Harz und in Ionengemischen in Lösung im allgemeinen nicht bekannt sind, kombinieren wir sie mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten und definieren unsere Gleichgewichtskonstante durch folgende Gleichung:

$$K_{\text{d}} = K_{\text{therm}} \left(\frac{\gamma_{\text{A}}}{\gamma_{\text{A}}} \right)^{\nu} \left(\frac{\gamma_{\text{B}}}{\gamma_{\text{B}}} \right)^{\mu} = \left(\frac{a}{a} \right)^{\nu} \left(\frac{b}{b} \right)^{\mu}. \quad (3)$$

Da die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in der Harzphase stark von der Beladung oder Zusammensetzung des Harzes abhängen, ist K_{d} keine Stoffkonstante, sondern variiert mit dem Beladungszustand des Ionenaustauscherharzes. So steigt K_{d} z. B. für das Austauschgleichgewicht zwischen H^+ und Na^+ von 1,4 auf 1,8, wenn der Molenbruch für Na^+ von 0 (Tracermengen) auf etwa 0,5 erhöht wird. Entsprechende Werte für den Austausch $\text{H}^+ - \text{Ba}^{2+}$ sind 250 und 130, für $\text{H}^+ - \text{Ce}^{3+}$ 9000 und 200¹⁷).

Aus diesen Werten sehen wir bereits, daß der Austauscher Ionen höherer Wertigkeit vor solchen niedriger Wertigkeit bevorzugt, um so mehr, wie aus der Gleichgewichtskonstanten (3) hervorgeht, je verdünnter die Lösung ist.

¹⁵) Absorption durch Ionenaustausch unterscheidet sich also von der Oberflächenadsorption an Silicagel, Aktivkohle usw.

¹⁶) Berücksichtigung des Quellungsdruckes (πV Term) würde das Bild qualitativ nicht verändern.

¹⁷) J. A. Marinsky, Mass. Inst. Tech., Lab. Nucl. Sci., Technical Report No. 34 [1949].

⁴) F. Helfferich, diese Ztschr. 66, 241 [1954].

⁵) G. E. Boyd, J. Schubert u. A. W. Adamson, J. Amer. chem. Soc. 69, 2818 [1947].

⁶) J. Schubert u. G. E. Boyd, Manhattan Project Report CN 1873, Jan. 1945.

⁷) B. H. Ketelle u. G. E. Boyd, J. Amer. chem. Soc. 69, 2800 [1947]; 73, 1862 [1951].

⁸) J. A. Marinsky, L. E. Glendenin u. C. D. Coryell, J. Amer. chem. Soc. 69, 2781 [1949].

⁹) F. H. Spedding u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 69, 2786 [1947].

¹⁰) The Actinide Elements, herausgeg. v. G. T. Seaborg u. J. J. Katz, Vol. 14B, Div. IV, Nat. Nucl. En. Ser., McGraw-Hill Book Co., Inc., New York 1954; D. C. Stewart, Paper UN 729, Collected Papers of the Geneva Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 1955.

¹¹) G. Gottschalk, Z. analyt. Chem. 144, 342 [1955]; R. Klement, ebenda 136, 17 [1952]; B. Sansoni, Chemiker-Ztg. 78, 580 [1954]; C. A. Hewitt, Analytic. Chem. 27, 865 [1955].

¹²) W. Kern, Z. physik. Chem. 181A, 249 [1938].

¹³) R. M. Fuoss u. U. P. Strauß, J. polymer. Sci. 3, 246 [1948].

¹⁴) U. Schindewolf u. K.-F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 216 [1953].

Innerhalb einer Ionenklasse steigt im allgemeinen die Affinität des Austauschers mit abnehmendem Radius des hydratisierten Ions^{18, 19}). Die Reihen steigender Affinität verschiedener wertiger Ionen sind: Li^+ , H^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ ; Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ; Sc^{3+} , Y^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} . Für stark basische Anionenaustauscher existieren ähnliche Affinitätsreihen für Anionen: F^- , OH^- , H_2PO_4^- , HCO_3^- , BrO_3^- , Cl^- , NO_2^- , CN^- , Br^- , NO_3^- , HSO_4^- , J^- , ClO_4^- ¹⁹). Diese Reihen sind selbstverständlich nicht mehr gültig bei Anwendung von Ionenaustauschern mit spezifisch wirkenden funktionellen Gruppen. Derartige Austauscher werden erhalten durch Kopolymerisation geeigneter komplexbildender Säuren, Basen oder neutraler Molekeln²⁰). Auch bei extrem stark vernetzten Ionenaustauschern sind Ausnahmen der obigen Reihen beobachtet worden²¹).

Die Gleichgewichtskonstante eines Austauschers für den Austausch zweier Ionen ist um so mehr von 1 verschieden, d. h. der Austauscher hat eine um so höhere Selektivität, je stärker er vernetzt ist^{21, 22}). Gleichzeitig aber hängt die Gleichgewichtskonstante um so mehr von dem Beladungszustand des Harzes ab²¹). Temperaturänderungen haben unter normalen Bedingungen nur geringen Einfluß auf die Gleichgewichtskonstante.

Allerdings kann das Gleichgewicht sehr wirksam durch Zusatz von komplexbildenden Reagentien zur wäßrigen Lösung verschoben werden^{7, 23}). Die von Schwarzenbach²⁴) beschriebenen Komplexe (z. B. Äthylendiamintetraessigsäure) sowie Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure, Glykol usw. eignen sich hervorragend zur Komplexbildung von Erdalkalien, Seltenen Erden und Metallen der Übergangsgruppen. Während der Ionenaustauscher Ionen mit kleinstem hydratisierten Radius bevorzugt (Na^+ vor Li^+), ist die Affinität der komplexbildenden Säure umgekehrt zum Ion mit kleinstem wahren Radius größer (Komplexon bevorzugt Li^+ vor Na^+). Das bedeutet in diesem Falle, daß die Konzentration der freien, austauschbaren Li -Ionen in der Lösung durch Komplexbildung stärker erniedrigt wird als die der Na -Ionen, wodurch das Gleichgewicht zwischen Li^+ und Na^+ weiterhin zu Gunsten einer Aufnahme von Na^+ im Ionenaustauscher verschoben wird.

Diese Komplexbildner stellen eine große Hilfe für die Auftrennung der Seltenen Erden mit Ionenaustauschern dar. Außerdem sind sie sehr wertvoll für Trennungen von Ionengruppen verschiedener Wertigkeit. Citronensäure bildet schon bei p_{H} 2,6 mit dreiwertigen Metallen sehr schwach dissoziierende Komplexe (Dissoziationskonstante $\sim 10^{-7}$), während die Erdalkalien unter gleichen Bedingungen fast nicht komplex gebunden werden. So können dreiwertige Ionen aus einem Kationenaustauscher mit Citronensäure bei niederem p_{H} leicht entfernt werden, während die Erdalkalien fast nicht beeinflusst werden²⁵). Bei höherem p_{H} (~ 6), bei dem auch die Erdalkalien gebunden werden, lassen diese sich vor den Alkalien aus dem Austauscher auswaschen.

An einem einfachen Beispiel soll die Wirkungsweise einer Austauscherkolonne zur Auftrennung eines

Ionengemisches erläutert werden. Um eine wirksame Trennung zweier oder mehrerer Ionen zu erreichen, müssen sich die Verteilungskoeffizienten D_i der zu trennenden Ionen um wenigstens 20% voneinander unterscheiden. D_i ist definiert als das Gleichgewichtsverhältnis der Konzentrationen des Ions i in 1 g Harz und einem ml Lösung.

$$D_i = \frac{i}{i} \quad (4)$$

Das läßt sich für jede Kombination zweier Ionen praktisch immer durch Anwendung eines geeigneten Eluiermittels erreichen. Die Gleichgewichtskonstante für die Austauschreaktion zwischen Kalium- und Natrium-Ionen an einem Kationenaustauscher in verdünnter Säure ist größer als 1,2. Wenn also eine Lösung, die gleiche Teile Na^+ und K^+ enthält, mit einem Ionenaustauscher in der H-Form geschüttelt wird, so wird in der Austauscherphase K^+ , in der wäßrigen Lösung Na^+ angereichert. Wird der Austauscher anschließend mit verdünnter Säure behandelt, so geht verhältnismäßig mehr Na^+ als K^+ in Lösung. Durch vielfache Wiederholung des Ab- und Desorptionszyklus, wie es in einer Ionenaustauscherkolonne beim Eluieren geschieht, kann eine vollständige Trennung erreicht werden. Dabei wird die ursprünglich am oberen Ende der Kolonne absorbierte schmale Zone der Alkali-Ionen durch H-Ionen verdrängt, langsam abwärts bewegt und in ihre Komponenten aufgespalten. Die aufgetrennten Zonen zeigen eine Konzentrationsverteilung, die einer Gauss'schen Verteilung entsprechen²⁶). Die Breite der Gauss'schen Verteilungskurven hängt dabei insbesondere von der Anzahl der in der Kolonne durchlaufenen theoretischen Böden ab (in Analogie zu den theoretischen Böden einer Destillierkolonne), die ihrerseits eine Funktion u. a. der Korngröße des Austauscherharzes und der Strömungsgeschwindigkeit des Eluiermittels durch die Kolonne ist. Je kleiner Partikeldurchmesser und Strömungsgeschwindigkeit sind, um so schmäler oder schärfer ist die Gauss'sche Verteilungskurve, um so besser ist auch die Trennwirkung der Kolonne. Die Anzahl der theoretischen Böden hängt weiterhin linear von den Diffusionskoeffizienten aller am Austausch beteiligten Ionen in der Harzphase ab. Da diese mit steigender Temperatur steigen, ist die Trennwirkung der Kolonne unter sonst gleichen Bedingungen bei erhöhter Temperatur besser als bei niedriger.

Das Eluiermittelvolumen V , das nötig ist, um die am oberen Ende der Kolonne absorbierte Ionenschicht bis zum unteren Kolonnenende zu bewegen, ist durch folgenden vereinfachten Ausdruck gegeben²⁷):

$$D \cdot v = V$$

(D ist der in Gleichung (4) definierte Verteilungskoeffizient, v ist das „freie Kolonnenvolumen“ in ml, das ist das Volumen der Kolonne, das nicht von Harzteilchen eingenommen ist). Das heißt, je größer die Affinität des Austauschers unter gegebenen Bedingungen für ein Ion ist, ein um so größeres Flüssigkeitsvolumen ist erforderlich, um das Ion aus der Kolonne zu eluieren. Wenn sich also die Verteilungskoeffizienten der zu trennenden Ionen genügend unterscheiden, werden sie nacheinander aus der Kolonne eluiert. Um sehr stark absorbierte Ionen auszuwaschen, wird vorteilhafter eine konzentriertere Lösung zum Eluieren benutzt, da diese die Verteilungskoeffizienten erniedrigt und somit nur ein kleineres Volumen benötigt wird.

²⁶) E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. 51, 1540 [1955].

²⁷) S. W. Mayer u. E. R. Tompkins, J. Amer. chem. Soc. 69, 2866 [1947].

¹⁸) F. C. Nachod u. W. Wood, J. Amer. chem. Soc. 67, 630 [1945].

¹⁹) R. M. Wheaton u. W. C. Bauman, Ind. Engng. Chem. 43, 1088 [1951].

²⁰) W. A. Kijatschko, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 81, 235 [1951]; H. P. Gregor, M. Tatfer, L. Citarel u. E. I. Becker, Ind. Engng. Chem. 44, 2834 [1952]; H. v. Lillan, diese Ztschr. 66, 649 [1954]; E. Blasius u. G. Olbrich, Z. anal. Chem. 151, 81 [1956].

²¹) K. W. Pepper u. D. Reichenberg, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 183 [1953].

²²) R. H. Herber, K. Tonguk u. J. W. Irvine jr., J. Amer. chem. Soc. 77, 5840 [1955].

²³) W. Buser, Helv. chim. Acta 34, 1635 [1951].

²⁴) G. Schwarzenbach, Analyst 80, 713 [1955].

²⁵) J. Schubert u. J. W. Richter, J. Amer. chem. Soc. 70, 4259 [1948].

Beispiel einer einfachen Trennung

Um die Methode einer solchen Trennung einiger Kationen an einem einfachen Beispiel zu zeigen, sei in wenigen Worten die Trennung eines Gemisches von Li-, Na- und K-Ionen mit einer Kationenaustauscherkolonne beschrieben²⁸⁾. Der benutzte Ionenaustauscher war Wofatit KPS 200 in der H-Form, Korngröße 0,2 bis 0,3 mm. Die Kolonne hatte eine Länge von 120 cm und einen Durchmesser von 10 mm. Die Strömungsgeschwindigkeit der Probelösung und des Eluiermittels war 5 ml/min. Das Salzmisch (nicht mehr als 35 bis 50 mVal) wird in wenig Wasser gelöst und auf die Kolonne gegeben. Die Alkalien werden am oberen Ende absorbiert, wobei eine äquivalente Menge an H-Ionen frei wird. Mit 0,1 n Salzsäure werden erst die Li-Ionen, dann die Na-Ionen eluiert. Anschließend werden die K-Ionen mit 1 n Salzsäure schnell ausgewaschen. Die Trennung ist quantitativ, jedoch recht zeitraubend (6 bis 8 h). Durch Anwendung von Komplexbildnern als Eluiermittel kann die Trennzeit verkürzt werden. Von Buser wird das Tetramethylammonium-Salz der Ur-amildisäure als komplexbildendes Eluiermittel vorgeschlagen²⁹⁾, das mit Li⁺ schon bei p_H 7, mit Na⁺ bei p_H > 9 feste Komplexe bildet, während es K⁺ nicht zu binden vermag. Li⁺ wird so vorteilhaft bei p_H 7 und Na⁺ bei p_H 9 eluiert. K⁺ wird anschließend mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Einsatz dieser Komplexbildner zur Auftrennung einer Mischung von K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ ist nutzlos, da diese drei Alkalien nicht komplex gebunden werden können.

Entsprechend lassen sich Anionenpaare, z. B. ClO₄⁻-NO₃⁻ mit einem Anionenaustauscher trennen. Allerdings ist das Verhalten der Anionenaustauscher nicht immer so einfach durch das Massenwirkungsgesetz (3) zu beschreiben. Vielmehr sind die Harze selektiver als die Kationenaustauscher, und die Gleichgewichtskonstanten sind noch stärker vom Beladungszustand abhängig. Typische Beispiele sind von Gregor und Mitarbeitern²⁹⁾ beschrieben worden.

Trennungen von Metallen mit Anionenaustauschern

Äthylendiamin-tetraessigsäure wie auch andere anionische Komplexbildner (Citronensäure, Weinsäure usw.) werden leicht von einem Anionenaustauscher aufgenommen und sehr festgehalten; da aber nicht alle Valenzen dieser Säuren vom Ionenaustauscher abgesättigt werden, wirkt dieser jetzt wie ein Kationenaustauscher, der sich gut zu Gruppentrennungen eignet. Erdalkalien, Seltene Erden usw., die sehr zur Komplexbildung neigen, werden von mit Äthylendiamin-tetraessigsäure beladenem Anionenaustauscher absorbiert, während die Alkalien nicht festgehalten werden (Samuelson³⁰⁾).

Die umfangreichen Arbeiten von K. A. Kraus und Mitarbeitern³¹⁾ haben weitere Möglichkeiten für analytische und präparative Trennungen eröffnet. Die meisten Übergangsmetalle bilden in Salzsäure und Chlorid-Lösungen anionische Chlor-Komplexe, die von Anionenaustauschern mehr oder weniger stark absorbiert werden. Der Verteilungskoeffizient hängt dabei in den meisten Fällen von der Chlorionen-Aktivität oder Konzentration ab. Er ist z. B. für Silber in 0,1 n Salzsäure größer als 10³ und sinkt mit steigender Salzsäurekonzentration schließlich auf 1 ab.

Der Verteilungskoeffizient für Eisen(III) verhält sich gerade umgekehrt: er ist etwa 1 in 0,1 n Salzsäure und wird größer als 10⁴ in 8 n Salzsäure. Für fast alle Kombinationen zweier Metalle gibt es eine Salzsäurekonzentration, in der sich die Verteilungskoeffizienten genügend unterscheiden, so daß eine leichte und schnelle Trennung mit einem Anionenaustauscher erzielt werden kann. In wenigen Fällen, z. B. Zirkon und Hafnium, Molybdän und Wolfram, sind sie im ganzen Salzsäurekonzentrationsbereich einander so ähnlich, daß eine Trennung mit Salzsäure allein nicht möglich ist. Durch Zufügen von Fluorwasserstoffsäure kann aber auch hier wieder glatt getrennt werden.

Ähnliche Untersuchungen über die Absorption von Chlor-Komplexen an Wofatiten wurden neuerdings von Jentzsch veröffentlicht³²⁾.

Es sei hier ein im hiesigen Labor oft erprobtes Beispiel für die schönen und schnellen Trennungen mit Salzsäure angeführt: für physikalisch-chemische Messungen wurde trägerfreies radioaktives Nickel benötigt. Dies wird als ⁶⁵Ni aus Kupfer durch Bombardieren mit energiereichen Deuteronen (15 MeV) durch einen (d, 2p) Prozeß gewonnen. Gleichzeitig entstehen durch (d, p) Prozesse große Mengen an aktivem Kupfer und durch (d, n) Prozesse aktives Zink. Nach dem Bombardieren wurde das Kupfer (50 mg) in Lösung gebracht, eingedampft und in 10–12 n HCl aufgenommen und auf eine mit 10–12 n HCl ins Gleichgewicht gebrachte Kolonne mit Dowex 1 gegeben. Nickel bildet unter keinen Umständen anionische Chlor-Komplexe³³⁾ und läuft deshalb glatt und in hoher Reinheit durch die Kolonne, während Kupfer und Zink fest gebunden bleiben. Anschließendes Eluieren der Kolonne mit 1–2 n HCl entfernt das Kupfer vollständig. Zink wird dann am schnellsten mit verdünnter Salpetersäure, die den Zinkchlor-Komplex zerlegt, aus der Kolonne ausgewaschen. Die ganze Trennung dauert nicht länger als 15 min. Wenn jedoch neben Kupfer vergleichbare Mengen an Zink und Nickel anwesend sind, empfiehlt es sich, etwas langsamer zu arbeiten, da anderenfalls die Trennung nicht ganz sauber ist. Mit steigender Beladung des Ionenaustauschers werden nämlich die Verteilungskoeffizienten D_i kleiner und damit wird die Trennwirkung vermindert.

Erprobte Trennungen mit Ionenaustauschern

In Tabelle 1 (s. S. 230 ff.) sollen einige Trennverfahren mit Ionenaustauschern aufgezählt werden, die in den letzten Jahren veröffentlicht wurden. Spalte 1 gibt das zu trennende Gemisch an, in den Spalten 2, 3 und 4 wird der benutzte Ionenaustauscher aufgeführt: Spalte 2 Anionen- oder Kationenaustauscher (A oder K), Spalte 3 Handelsname des benutzten Austauschers, Spalte 4 Ionensorte, mit der der Austauscher vor der Trennung beladen war. In der Spalte 5 sind die Eluiermittel und die Reihenfolge, in der die Ionen eluiert werden, angegeben. Die letzte Spalte enthält die Literaturangaben.

Entfernung störender Ionen, Bestimmung der Gesamtsalzkonzentration einer Lösung und Auflösung „unlöslicher Salze“

Bei der quantitativen Analyse eines Ions stören häufig andere Ionen entgegengesetzten Ladungsvorzeichens, die bequem mit einem Ionenaustauscher abgetrennt werden können. So werden z. B. die Erdalkalien, Eisen usw. mit einem Kationenaustauscher in der H-Form von

²⁸⁾ D. Jentzsch u. I. Frotzcher, Z. analyt. Chem. 144, 1 [1955].

²⁹⁾ H. P. Gregor, J. Belle u. R. A. Marcus, J. Amer. chem. Soc. 77, 2713 [1955].

³⁰⁾ O. Samuelson u. E. Sjöström, Analyt. Chem. 26, 1908 [1954].

³¹⁾ K. A. Kraus u. F. Nelson, Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Paper 837, Vol. 7, S. 113, Session 9 B. 1, United Nations 1956.

³²⁾ D. Jentzsch u. I. Pawlik, Z. analyt. Chem. 152, 134 [1956].

³³⁾ R. H. Herber u. J. W. Irvine Jr., J. Amer. chem. Soc. 78, 905 [1956].

Tabelle 1. Trennverfahren mit Ionenaustauschern

	Anion od. Kation	Austauscher	beladen mit	Eluant	Literatur
Gruppe Ia					
Alkalien-Erdalkalien	A	Dowex-2	Äthylendi-amin-tetra-acetat	60 % Alkohol: Alkalien	<i>O. Samuelson, E. Sjöström, Analytic. Chem. 26, 1908 [1954].</i>
Alkalien-Übergangsmetalle	A	Dowex-2	Äthylendi-amin-tetra-acetat + Acetat, Oxalate Citrat	50 % Alkohol: Alkalien H ₂ O: Alkalien	<i>O. Samuelson, E. Sjöström u. S. Forsblom, Z. analyt. Chem. 144, 323 [1955].</i> <i>O. Samuelson, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 207 [1953].</i>
Alkali-Ammoniumsalze	A	Amberlite IRA-410	OH	H ₂ O; Hydroxyde im Ausfluß, NH ₃ wird abdestilliert	<i>T. Murase, Y. Sasaki u. H. Kaki-hana, J. chem. Soc. Japan 75, 227 [1954]; C. A. 48, 11235a [1954].</i>
Li-Ca	K	Amberlite IR-100	H	0,2 n HCl	<i>H. Hering, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 6, 340 [1952].</i>
Li-Na, K, Rb, Cs	A	Dowex-1	Äthylendi-amin-tetra-acetat	0,005 m Äthylendiamin-tetra-acetat p _H 11: Na, K, Rb, Cs 0,25 m Äthylendiamin-tetra-acetat p _H 4: Li	<i>F. Nelson, J. Amer. chem. Soc. 77, 813 [1955].</i>
Li-Na-K	K	Amberlite IR-120	H	0,2 n HCl in 30 % Methanol: Li 0,2 n HCl: Na 0,5 n HCl: K	<i>H. Okuno, M. Honda u. T. Ishimori, Jap. Analyst 2, 428 [1953]; C. A. 48, 6320 d [1954].</i>
Na-Mg	K	Wofatit KPS 200	H	0,1 n HCl: Li-Na 1 n HCl: K	<i>D. Jentzsch, I. Frotzcher, Z. analyt. Chem. 144, 1 [1955].</i>
Na-K	K	Dowex-50	H	0,1 n HCl	<i>V. J. Linnenbom, J. chem. Physics 20, 1657 [1952].</i>
Na-K-Rb-Cs	K	Dowex-50	H	0,26 n HCl	<i>W. L. Arons, u. A. K. Solomon, U. S. Atomic Energy Commission. Unclassified No 2661 [1952]; Nucl. Sci. Abstr. 7, 5738 [1953]; 2661 [1952].</i>
Na-K-Rb-Cs	K	Amberlite IR-1	H	0,1 n HCl	<i>W. A. Brooksbank u. G. W. Leddicotte, J. physic. Chem. 57, 819 [1953].</i>
K-Rb	K	Dowex-50	H	0,2 n HCl für geolog. Altersbestimmungen	<i>L. T. Aldrich, J. B. Doak u. G. L. Davis, Amer. J. Sci. 251, 377 [1953].</i>
Cs-Rb	K	Duolite C 3	Na	NaOH p _H 13: Rb 6 n HCl: Cs	<i>S. A. Ring, Analytic. Chem. 28, 1200 [1956].</i>
Alkalien in Silicaten	K	Dowex-50	H		<i>R. C. Sweet u. W. Rieman III u. J. Beukenkamp, Analytic. Chem. 21, 952 [1952].</i>
Gruppe Ib					
Cu-Al, Fe	K			Salicylat p _H 10: Cu HCl: Fe, Al	<i>D. I. Ryabchikov, u. V. E. Bukhtiarov, Zhur. Anal. Khim. 7, 377 [1952]; C. A. 47, 4787e [1953].</i>
Cu-Mo siehe Mo Ag-Pd	A	Dowex-1	Cl	8 n HCl: Ag verd. NH ₄ OH: Pd	<i>U. Schindewolf, J. W. Winchester u. C. D. Coryell, Phys. Rev. im Druck.</i>
Gruppe IIa					
Erdalkalien-Alkalien siehe oben	A	Dowex-2	Citrat	H ₂ O: Erdalkalien	<i>O. Samuelson, L. Lundén u. K. Schramm, Z. analyt. Chem. 140, 330 [1953].</i>
Erdalkalien-Übergangsmetalle	A	Dowex-2	Citrat	H ₂ O: Erdalkalien	<i>D. I. Ryabchikov u. V. E. Bukhtiarov, Zhur. Anal. Khim. 9, 196 [1954]; C. A. 48, 12610h [1954].</i>
Be-Fe, Al	K			Oxalat p _H 4,4: Fe, Al verd. HCl: Be	<i>H. Kaki-hana, J. chem. Soc. Japan 72, 200 [1951]; C. A. 46, 3449 [1952].</i>
Be-Al	K			0,01 m CaCl ₂ : Be verd. HCl: Al	<i>D. N. Campbell, u. C. T. Kenner, Analytic. Chem. 26, 560 [1954].</i>
Mg-Ca	K	Dowex-50	H	1 n HCl	<i>M. Honda, Jap. Analyst 3, 132 [1953]; C. A. 48, 9868 [1954].</i>
Mg-Ca-Sr-Ba	K	Dowex-50	NH ₄	1 n, 1,5 n, 2 n-NH ₄ -Acetat: Mg; Ca; Sr 0,05 n Äthylendiamin-tetra-acetat: Ba	
Mg-Ca, Sr, Ba	A	Dowex-1	Citrat	0,05 m NH ₄ -Citrat p _H 7,5: Ba, Sr, Ca 0,5 m Citronensäure: Mg	<i>F. Nelson, u. K. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 77, 801 [1955].</i>
Mg-Fe siehe Fe Ca-Sr	K	Dowex-50	H	1 n HCl; für geolog. Altersbestimm.	siehe K-Rb
Ca-Sr-Ba	K	Dowex-50	NH ₄	1,2 NH ₄ -Lactat	<i>M. Lerner u. W. Rieman III, Analytic. Chem. 26, 610 [1954].</i>
Ca-Zn	A		Cl	4 n HCl: Ca 0,005 n HCl: Zn	<i>D. Jentzsch u. I. Pawlik, Z. analyt. Chem. 147, 20 [1955].</i>
Ca-Al-Fe	A	Dowex-2	Citrat	H ₂ O: Ca; konz. HCl: Al 1 n HCl: Fe	<i>O. Samuelson, u. B. Sjöberg, Anal. chim. Acta [Amsterdam] 14, 122 [1956].</i>

	Anion od. Kation	Austauscher	beladen mit	Eluant	Literatur
Sr–Ba	K	Dowex-50	Na	Äthylendiamin-tetraacetat p_H 7–9	<i>R. Bovy u. G. Duyckaerts</i> , <i>Analytica chim. Acta</i> [Amsterdam] 11 , 134 [1954].
Sr–Ba–Ra	K	Dowex-50	NH_4	0,5 m NH_4 -Citrat p_H 7,8	<i>E. R. Tompkins</i> , <i>J. Amer. chem. Soc.</i> 70 , 3520 [1948].
Ba–Ra	K	Dowex-50	NH_4	0,3 m NH_4 -Citrat p_H 5,6	<i>W. H. Power, H. W. Kirby, W. C. McCluggage, G. D. Nelson u. J. H. Payne</i> , Mound Laboratory (Monsanto Chemical Co) Report Nr. 833 [1953]; <i>Nucl. Sci. Abstr.</i> 8 , 3301 [1954].
Ba–Pb	K		NH_4	NH_4 -Acetat p_H 6: Pb 10 % NH_4Cl : Ba	<i>E. Minami u. T. Ishimori</i> , <i>J. chem. Soc. Japan</i> 74 , 378 [1953]; <i>C. A.</i> 47 , 10400c [1953].
Ra–Ac–Th	K	Dowex-50	H	7 % Oxalsäure: Th 5 % Citronensäure p_H 3: Ac 3 n HCl: Ra	<i>P. Radhakrishna</i> , <i>J. Chim. physique</i> 51 , 354 [1954].
Gruppe II b					
Zn–Cd	A	Amberlite IRA-410	SO_4	H_2SO_4 –KJ-Lösung: Zn 0,01 n HCl: Cd	<i>E. R. Baggott u. R. G. Willcocks</i> , <i>Analyst</i> 80 , 53 [1955].
	A		Cl	2 n HJ + 0,25 n HNO_3 : Zn	<i>J. A. Hunter u. C. C. Miller</i> , <i>Analyst</i> 81 , 79 [1956].
	A	Dowex-2	Cl	0,01 n HCl: Zn 0,001 n HCl: Cd	<i>K. A. Kraus</i> , s. Fußnote ³¹⁾
	K	Dowex-50	NH_4	0,25 m NH_4 -Citrat p_H 4	<i>L. Gierst u. L. Dubru</i> , <i>Bull. Soc. chim. Belgique</i> 63 , 379 [1954]; <i>C. A.</i> 49 , 9438 [1955].
Zn–Fe, Co siehe Fe Cd–U	K	Amberlite 1R–120	H	0,5 m Oxalsäure: U 1 n HCl: Cd	<i>Z. Dizdar</i> , <i>Recueil Trav. inst. recherches structure matière</i> 2 , 85 [1953]; <i>C. A.</i> 47 , 6817a [1953].
Hg–Au	K	Dowex-50	H	2 n HCl: Au; konz. HCl: Hg	<i>W. M. MacNevin u. I. L. Lee</i> , <i>Anal. chim. Acta</i> 12 , 544 [1955].
Gruppe III a					
Borsäure siehe unten					
Al–Cu siehe Cu					
Al–Be siehe Be					
Al–In–Ga–Tl	A	Dowex-1	Cl	2–12 n HCl	<i>K. A. Kraus, F. Nelson u. G. W. Smith</i> , <i>J. phys. Chem.</i> 58 , 11 [1954].
Al–Zr	A	Dowex-1	Cl, F	0,06 HCl + 0,8 HF: Al	<i>H. Freud u. F. J. Minor</i> , <i>Analytic. Chem.</i> 24 , 1229 [1952]; 25 , 564 [1953].
Al–F	A	Amberlite IRA–400	OH	0,2 n NaOH	<i>J. Coursier u. J. Saulnier</i> , <i>Anal. chim. Acta</i> [Amsterdam] 14 , 62 [1956].
Al–Fe siehe Fe Ga–In–Tl	A	Dowex-1	Cl	7–12 n HCl: In In HCl: Ga 4 n $HClO_4$: Tl	<i>K. A. Kraus</i> , siehe Al–In–Ga–Tl.
Ga–In	K	Dowex-50	H	0,4 n HCl: In–1,3 n HCl: Ga	<i>R. Klement u. H. Sandmann</i> , <i>Z. analyt. Chem.</i> 145 , 325 [1955].
Ga–Sb, Pb, Cu, Zn	K	Dowex-50	H	0,8 n HCl: Sb, Pb, Cu, Zn 1,5 n HCl: Ga	<i>R. Klement</i> , siehe Ga–In
Ga–Fe siehe Fe In–Fe siehe Fe In–Sb–Pb, Cu, Zn, Fe	K	Dowex-50	H	0,2 n HCl: Sb–0,4 n HCl: In 1 n–2 n HCl: Pb, Cu, Zn, Fe	<i>R. Klement</i> , siehe Ga–In
Gruppe III b					
Sc–Y	A	Dowex-1	Cl	12 n HCl	<i>K. A. Kraus</i> , siehe Al–In
Y–Zr	A	Dowex-1	Cl	12 n HCl; Y; 5 n HNO_3 : Zr	<i>U. Schindewolf</i> , <i>Mass. Inst. Tech., Lab. Nucl. Sci., Progress Report</i> August 1956.
La – Seltene Erden	K	Amberlite 1R–120	NH_4	0,5 % Hydrazino-diessigsäure + 1,5 % NH_4 -Acetat p_H 5,5: Seltene Erden 1 % Nitrilo-triessigsäure + 2 % NH_4 -Acetat p_H 7,5: La	<i>F. T. Fitch, u. D. S. Russel</i> , <i>Analytic. Chem.</i> 23 , 1469 [1951].
La–Ac	K	Amberlite 1R–100	NH_4	0,5 % Citronensäure p_H 5,5	<i>Y. Jeng-Tsong</i> , <i>J. Chim. physique</i> 47 , 805 [1950].
La–Th siehe Th Ac–Th siehe Th Ac–Ra siehe Ra					
Gruppe IV a					
Ge–Cu	K	Dowex-50	H	0,2 n HCl: Ge; 2 n HCl: Cu	<i>R. Klement</i> , siehe Ga–In
Ge–As	A	Dowex-1	F	0,5 n HF mit SO_2 gesätt.: As, verd. HNO_3 : Ge	<i>U. Schindewolf</i> , <i>Mass. Inst. Tech., Lab. Nucl. Sci., Progress Report</i> Februar 1957.
Sn–As siehe As Sn–Sb–Te	A	Dowex-1	Oxalat	0,1 m Oxalsäure: Te–Sb 1 m H_2SO_4 : Sn	<i>G. W. Smith u. S. A. Reynolds</i> , <i>Analytica chim. Acta</i> [Amsterdam] 12 , 151 [1955].

	Anion od. Kation	Austauscher	beladen mit	Eluant	Literatur
Sn—Sb	K	Amberlite IR-120	H	0,4 % Weinsäure in verd. HCl p_H 1	K. Kimura, N. Saito, H. Kakihana u. T. Ishimori, J. chem. Soc. Japan 74, 305 [1953]; C. A. 47, 9850g [1953].
Pb—Bi—Fe	A	Dowex-2	Cl	8 n HCl: Pb—0,5 n HCl: Fe 2 n H_2SO_4 : Bi	F. Nelson, K. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 76, 5916 [1954].
Pb—Mo siehe Mo					
Gruppe IV b Ti—Zr—Th	K	Dowex-50	H	1 % Citronensäure p_H 1,75: Zr—Ti 0,05 m Diammoniumcitrat: Th	W. E. Brown u. W. Rieman III, ebenda 74, 1278 [1952].
Ti—V—Fe siehe V					
Ti—W, Mo, Nb siehe W					
Zr—Hf	K	Dowex-50	H	1 n H_2SO_4 : Zr 0,05 m Oxalsäure oder 2 n H_2SO_4 : Hf	B. A. J. Lister, J. chem. Soc. [Lon- don] 1951, 3123.
	A	Amberlite IRA-400	Cl	0,22 n HCl + 0,0001 n HF	W. Forsling, Ark. Kemi 5, 503 [1952].
	A	Dowex-2	Cl	9 n HCl: Hf—5 n HCl: Zr	E. H. Huffman, G. M. Iddings u. R. C. Lilly, J. Amer. chem. Soc. 73, 4474 [1951].
	K	Dowex-50	H	0,45 n HNO_3 + 0,09 m Citronensäure: Zr 5 n HNO_3 : Hf	J. T. Benedict, W. C. Schumb u. C. D. Coryell, J. Amer. chem. Soc. 76, 2036 [1954].
Zr—Al siehe Al					
Zr—Seltene Erden	K		H	HCl + HF	H. J. Hettel u. V. A. Fassel, Analytic. Chem. 27, 1311 [1955].
Zr—Nb	A	Dowex-1	Cl	6 n HCl + 0,5 n HF	K. A. Kraus u. G. E. Moore, J. Amer. chem. Soc. 73, 9 [1951].
	A	Dowex-2	Cl	6–7 n HCl: Zr 1,5–4 n HCl: Nb	E. H. Huffman, siehe Zr—Hf
	A	Dowex-1	Oxalat	0,01 m Oxalsäure + 1 n HCl	R. E. Wacker u. W. H. Baldwin, Oak Ridge Nat. Lab., Rep. Nr. 637 [1950]; Nucl. Sci. Abstr. 4, 3018 [1950].
Zr—Pa	A	Amberlite IRA-400	Cl	2 n HCl: Zr; 2 n HCl: Pa	A. G. Maddock u. W. Pugh, J. inorg. nuclear Chem. 2, 114 [1956]; S. Kahn, u. D. E. Hawkinson, ebenda 3, 155 [1956].
Th—Pa—U	A	Dowex-1	Cl	10 n HCl: Th; 9 n HCl + 1 n HF: Pa; 0,1 n HCl: U	K. A. Kraus, G. E. Moore u. F. Nel- son, J. Amer. chem. Soc. 78, 2692 [1956].
Th—La, Seltene Erden	K	Amberlite IR-100	NH_4	10 % Citronensäure p_H 3: La, Seltene Erden 6 n H_2SO_4 : Th	P. Radhakrishna, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 6, 351 [1952].
Th—Ac—Ra siehe Ra					
Gruppe V a H_3PO_3 — H_2SO_4	K		$Fe(OH)_3$	H_2O : H_2SO_4 : NaOH: H_3PO_4	D. L. Mc Isaac u. A. Voigt, Iowa State College, Rep. Nr. 271 [1952]; Nucl. Sci. Abstr. 7, 3039 [1953].
Mono—Di—Tri— Trimeta—Tetrameta- phosphat	A	Dowex-1	Cl	0,25 n KCl: Mono- Diphosphat 0,4 n KCl: Triphosphat 0,5 n KCl: Trimeta- Tetrametaphosphat	Alle Lösgr. p_H 5
As—Fe	K			verd. HCl mit SO_2 gesättigt: As konz. HCl: Fe	Y. Yoshino, Bull. chem. Soc. Japan 24, 39 [1951]; C. A. 46, 6031 [1952].
Sb—Te—Sn siehe Sn					
Sb—Te—Se siehe Se					
Bi—Po	K	Dowex-50	H	2 n HNO_3	P. Radhakrishna, siehe Ra.
Bi—Pb—Fe siehe Pb					
Gruppe V b V—Ti—Fe	A	Dowex-1		12 n HCl: V; 9 n HCl: Ti 9 n HCl: Fe	K. A. Kraus, siehe Al—Ga, In, Tl.
V—Ti	A	Dowex-1	Fe	1 % HF; V; 5 n HNO_3 : Ti	U. Schindewolf, Analytic. Chem., im Druck; Mass. Inst. Tech., Lab. Nucl. Sci. Progress Report August 1956.
Nb—Ta	A	Dowex-1	F, Cl	1 n HCl + 0,05 n HF	K. A. Kraus u. G. E. Moore, J. Amer. chem. Soc. 71, 3855 [1949].
	A	Dowex-2		1 n HCl + 0,5 m Oxalsäure: Nb 6 n HCl: Ta	J. Gillis, J. Eeckhout, P. Cornand u. A. Speecke, Meded. Kon. vlaamse Acad. Wetensch., Letteren schone Kunsten België, Kl. Wetensch. 15, No. 13, 3 [1953]; C. A. 48, 9862d [1954].
	A	Deacidit		3 n HCl + 0,1 n HF: Nb 4 n NH_4Cl + 1 n NH_4F : Ta	M. J. Cabell u. I. Milner, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 13, 258 [1955].
Nb—Zr siehe Zr					
Nb—Ti, W, Mo siehe W					
Pa—Fe siehe Fe					
Pa—Th—U siehe Th					

	Anion od. Kation	Austauscher	beladen mit	Eluant	Literatur
Gruppe VIa					
H ₂ SO ₄ -H ₃ PO ₄ siehe H ₃ PO ₄ Se-Te	K	Amberlite IR-120 A	H	0,3 n HCl	<i>F. Aoki</i> , Bull. Chem. Soc. Japan 26, 480 [1953]; C. A. 49, 10120g [1955].
	A	Dowex-1	Cl	3 n HCl: Se-0,1 n HCl: Te	<i>Y. Sasaki</i> , ebenda 28, 89 [1955]; <i>U. Schindewolf</i> , u. C. D. Coryell, Lab. Nucl. Sci. Progress Report, MIT, Nov. 1955.
Te-Sb Te-Sn siehe Sn Po-Bi siehe Bi	A	Dowex-1	Cl	0,5 n HCl: Te-12 n HCl: Si	<i>U. Schindewolf</i> , siehe Se-Te.
Gruppe VIb					
Cr-Mo siehe Mo Cr-Mn, Ni Cr-Fe siehe Fe Mo-Cu, Pb, Cr, Ni, Fe	K		Na	KCNS: Cr-10 % H ₂ SO ₄ : Mn, Ni	<i>D. I. Ryabchikov</i> , siehe Fe-Cr.
	K	Wofatit F	H	Citronensäure: Mo	<i>R. Klement</i> , Z. analyt. Chem. 136, 17 [1952].
Mo-W-Nb-Ti	A	Dowex-1	Cl, F	HCl-HF-Mischungen	<i>J. L. Hague</i> , <i>E. D. Brown</i> u. <i>H. A. Bright</i> , J. Res. nat. Bur. Standards 53, 261 [1954].
Mo-W-U-Fe	A	Dowex-1	Cl	HCl-HF-Mischungen	<i>K. A. Kraus</i> , <i>F. Nelson</i> u. <i>G. E. Moore</i> , J. Amer. chem. Soc. 77, 3972 [1955].
Mo-W	A	Permutit PS	NO ₃	H ₃ BO ₃ : W; HNO ₃ : Mo	<i>E. Blasius</i> , diese Ztschr. 65, 348 [1953].
Mo-Re	A	Wofatit M	Cl	verd. HCl	<i>D. I. Ryabchikov</i> u. <i>A. I. Lazarev</i> , Dokl. Akad. Nauk. SSSR 92, 777 [1953]; C. A. 48, 5722d [1954].
	A	Amberlite IRA-400	OH	10 % NaOH: Mo; 7 n HCl: Re	<i>S. A. Fisher</i> u. <i>V. W. Meloche</i> , Analytic. Chem. 24, 1100 [1952].
	A	Amberlite IRA-400	ClO ₄	1 m K-Oxalat: Mo; 1 n HClO ₄ : Re	<i>V. W. Meloch</i> u. <i>A. F. Preuss</i> , ebenda 26, 1911 [1954].
Mo-Tc	A	Dowex-2	ClO ₄	10 % NaOH: Mo; 0,5 n NH ₄ CNS: Tc	<i>N. F. Hall</i> u. <i>D. H. Johns</i> , J. Amer. chem. Soc. 75, 5787 [1953].
W-Mo, Nb, Ti, Fe, U siehe Mo U-Cd siehe Cd U-Seltene Erden	K		H	1 m Oxalsäure; U; 5 n HCl; Seltene Erden	<i>D. Dolar</i> u. <i>Z. Draganic</i> , Recueil Trav. inst. recherches structure matière 2, 77 [1953]; C. A. 47, 6816b [1953].
U-Mo, W siehe Mo U-Fe siehe Fe U-Th, Pa siehe Th					
Gruppe VIIa					
F-Cl-Br-J	A	Dowex-2	NO ₃	1 n NaNO ₃ , p _H 10,4	<i>R. W. Atteberry</i> u. <i>G. E. Boyd</i> , J. Amer. chem. Soc. 72, 4805 [1950].
Cl-Br-J	A	Dowex-1	NO ₃	0,5 n NaNO ₃ : Cl; 2 n NaNO ₃ : Br-J	<i>R. C. DeGeiso</i> u. <i>W. Rieman III</i> , Analytic. Chem. 26, 1840 [1954].
Gruppe VIIb					
Mn-Cr siehe Cr Mn-Fe siehe Fe Tc-Mo siehe Mo Re-Mo siehe Mo Tc-Re	A	Dowex-2	SO ₄	als Perrhenat und Pertechnetat 0,1 m NH ₄ -Sulfat + Thiocyanat p _H 8,35: Re 1 m NH ₄ Sulfat + Thiocyanat p _H 8,35: Tc	<i>R. W. Atteberry</i> , siehe F-Cl-Br-I.
Gruppe VIII					
Fe-Cu siehe Cu Fe-Mg	K	Diaion	NH ₄	NH ₄ -Weinsäure p _H 4-5: Fe verd. HCl: Mg	<i>T. Shiokawa</i> u. <i>A. Sato</i> , Nippon Kinzoku Gakkai-Shi B 15, 284 [1951]; C. A. 47, 8578b [1953].
Fe-Zn	A	Dowex-1	Cl	0,5 n HCl: Fe-0,005 n HCl: Zn	<i>H. L. Helwig</i> , <i>J. K. Ashikawa</i> u. <i>E. R. Smith</i> , U.S. Atom. Energy Comm., UCRL 2655 [1954]; Nuclear Sci. Abstr. 8, 6678 [1954].
Fe-Zn-Ni	A	Dowex-1	Cl	12 n HCl: Ni; 0,5 n HCl: Fe; 0,005 n HCl: Zn	<i>J. Lowen</i> u. <i>A. L. Carney</i> , Anal. Chem. 27, 1965 [1955].

	Anion od. Kation	Austauscher	beladen mit	Eluant	Literatur
Fe-Al	A	Dowex-1	Cl	3-6 n HCl: Al-0,01 n HCl: Fe	G. E. Moore u. K. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 72, 5792 [1950]; E. Blasius u. M. Negwer, Naturwissenschaften 39, 257 [1952]; D. Jentsch u. I. Pawlick, Z. analyt. Chem. 147, 20 [1955].
	K	Amberlite IR-120	H	0,1 n KJ + 0,15 n KCl: Fe 2 n HCl: Al	S. Kojima u. H. Kakihana, Jap. Analyst 2, 421 [1953]; J. 42 [1954]; C. A. 48, 6899 i [1954].
	A	Amberlite IR-400	NCS	1,5 n NH ₄ NCS p _H 1: Al; 3 n HCl: Fe	H. Teicher u. L. Gordon, Analytic. Chem. 23, 930 [1951].
Fe-Ga	A	Permutit ES	Oxalat	1 n NaOH: Ga; 0,5 n HCl: Fe	E. Blasius u. M. Negwer, Z. analyt. Chem. 143, 257 [1954].
Fe-In	A	Wofatit L150	Cl	4 n HCl: Fe; 0,1 n HCl: In	D. Jentsch, I. Frotzcher u. G. Schwerdtfeger, ebenda 144, 8 [1955].
Fe-Pb siehe Pb Fe-As siehe As Fe-Bi siehe Pb Fe-Ti-V siehe V Fe-Pa	A	Dowex-1	Cl	9 n HCl + 0,1 n HF: Pa; 0,5 n HCl: Fe	K. A. Kraus u. G. E. Moore, J. Amer. chem. Soc. 77, 1383 [1955].
Fe-Cr	A	Dowex-1	Cl	konz. HCl: Cr; 0,5 n HCl: Fe	G. E. Moore u. K. A. Kraus, siehe Fe-Al.
	K		Na	verd. NaCNS: Cr; 4 n HCl: Fe	D. J. Ryabchikov u. V. F. Osipova, siehe Z. analyt. Chem. 145, 74 [1955]; C. A. 49, 6023 [1955].
Fe-Mo	A	Dowex-1	Cl	0,01 n HCl + 1 n HF: Fe; 1 n HCl: Mo	K. A. Kraus, F. Nelson u. G. E. Moore, J. Amer. chem. Soc. 77, 3972 [1955].
siehe auch Mo	A	Dowex-1	Cl	9 n HCl + 1 n HF: W; 0,5 n HCl: Fe	
Fe-W	A	Dowex-1	Cl	0,01 n HCl + 1 n HF: Fe; 1 n HCl: U	
Fe-U	K	Levatit S100	H	0,8 n HCl: U; konz. HCl: Fe	R. Klement, Z. analyt. Chem. 145, 9 [1955].
Fe-Mn	A	Dowex-1	Cl	10 n HCl: Mn; 0,5 n HCl: Fe	E. Blasius, siehe Fe-Al.
	K			(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ p _H 5: Fe; verd. HCl: Mn	D. I. Ryabchikov, siehe Cu-Al, Fe.
				Na ₄ P ₂ O ₇ p _H 3-4: Fe; 10 % H ₂ SO ₄ : Mn	D. I. Ryabchikov, siehe Fe-Cr.
Fe-Co	A	Dowex-1	Cl	4 n HCl: Co; 0,5 n HCl: Fe	H. L. Helwig, siehe Fe-Zn; J. L. Hague, E. E. Maczkowski u. H. A. Bright, J. Res. Nat. Bur. Standards 53, 353 [1954].
Fe-Ni	A	Dowex-1	Cl	4-12 n HCl: Ni; 0,5 n HCl: Fe	G. E. Moore u. K. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 74, 843 [1952]; J. L. Hague, siehe Fe-Co.
Co-Ni	A	Dowex-1	Cl	10 n HCl: Ni; 4 n HCl: Co	G. E. Moore, siehe Fe-Ni; E. Blasius, siehe Fe-Al; L. Hague, siehe Fe-Co.
Co-Zn	A	Dowex-1	Cl	4 n HCl: Co; 0,005 n HCl: Zn	H. L. Helwig, siehe Fe-Zn.
	A	Dowex-1	Br	1,3 n HBr: Co; H ₂ O: Zn	R. H. Herber u. J. W. Irvine, jr., J. Amer. chem. Soc. 76, 987 [1954].
Ni-Fe, siehe Fe Ni-Cr siehe Cr Ni-Mo siehe Mo					

Selektive Ionenaustauscher für Eisen sind von H. Specker, H. Hartkamp (Z. analyt. Chem. 140, 167 [1953]) und von J. P. Cornaz u. H. Deuel (Experientia [Basel] 10, 137 [1954]) beschrieben worden.

Rh-Pd	K	Dowex-50	H	als Perchlorate; 0,1 n HCl: Pd 2 n HCl: Rh	P. C. Stevenson, A. A. Franke, R. Borg u. W. Nervik, J. Amer. Soc. 75, 4876 [1953].
Rh-Ir	K	Dowex-50	H	als Perchlorate; 2 n HCl: Rh; 5 n HCl: Ir	P. C. Stevenson, siehe Rh-Pd.
	K	Dowex-50	H	als Thioharnstoff-Komplexe; 0,3 n HCl: Ir; konz. HCl: Rh	E. W. Berg u. W. L. Senn, Analytic. Chem. 27, 1255 [1955].
	A	Amberlite IR-400	Cl	2 % NaCl + 0,1 n HCl: Rh, NH ₄ OH: Ir	M. L. Cluett, S. S. Berman u. W. A. E. McBryde, Analyst 80, 204 [1955]; W. M. MacNevin u. W. B. Crummett, Analytic. Chem. 25, 1628 [1953].
Rh-Pt	K	Dowex-50	H	als Perchlorate; H ₂ O: Pt; 2 n HCl: Rh	P. C. Stevenson, siehe Rh-Pd.
	A	Permutit ES	OH	NaOH: Rh; HNO ₃ : Pt	E. Blasius u. U. Wachtel, Z. analyt. Chem. 142, 341 [1954].
Rh-Ag siehe Ag Pd-Ir	K	Dowex-50	H	als Perchlorate; 0,5 n HCl: Pd; 5 n HCl: Ir	P. C. Stevenson, siehe Rh-Pd.
	K	Amberlite Ir-100	NH ₄	0,025 n KCl + 0,025 n NH ₄ OH: Ir- HCl: Pd	W. M. MacNevin, siehe Rh-Ir.

	Anion od. Kation	Austauscher	beladen mit	Eluant	Literatur
Pd-Pt	K	Dowex-50	H	als Perchlorate: 0,5n HCl; Pd-5n HCl: Ir	P. C. Stevenson, siehe Rh-Pd.
	A	Dowex-1	Cl	10n HCl	K. A. Kraus, siehe Al-In-Ga-Tl
	K	Amberlite IR-100	NH ₄	verd. NH ₄ Cl + NH ₄ OH: Ir- HCl: Pd	W. M. MacNevin, siehe Rh-Ir.
Ir-Pt	K	Dowex-50	H	Pd, Pt-Perchlorate: H ₂ O: Pt; 0,5n HCl, Pd	P. C. Stevenson, siehe Rh-Pd.
	A	Permutit ES	OH	1n NaOH: Pd; 2,5n HNO ₃ : Pt	E. Blasius, siehe Rh-Pt.
	K	Dowex-50	H	als Perchlorate: H ₂ O: Pt; 5n HCl: Ir	P. C. Stevenson, siehe Rh-Pd.
	A	Permutit	OH	Oxalsäure, dann 1n NaOH: Ir; HNO ₃ : Pt	E. Blasius, siehe Rh-Pt.
	A	Dowex-1	Cl	10n HCl	K. A. Kraus, siehe Al-Ga-In-Tl.

Os und Ru werden am besten durch Destillation von den anderen Platinmetallen abgetrennt. Beide können die Trennung der anderen Metalle stören.

Trennung der Seltenen Erden:

Zur Trennung der Seltenen Erden werden diese am oberen Ende einer Kationenaustauscherkolonne absorbiert und mit komplexbildenden Säuren (Citronensäure, Milchsäure, Weinsäure, Äthylendiamin-tetraessigsäure u. a.) eluiert.

Einige der zahlreichen Publikationen sind: J. Lorier, D. Carminati, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 237, 1328 [1953]; W. A. Brooksbank, G. W. Leddicotte, J. phys. Chem. 57, 819 [1953]; F. H. Spedding, J. E. Powell, J. Amer. chem. Soc. 76, 612, 2545 [1954]; L. Wish,

E. C. Freiling, L. R. Bunney, J. Amer. chem. Soc. 76, 1021, 3444 [1954]; J. G. Conningham, H. L. Sizeland, H. H. Willey, J. Eakins, E. A. Merckes, J. inorg. nuclear Chem. 7, 163 [1955]; W. E. Nerwik, J. phys. Chem. 59, 690 [1955]; D. C. Stewart, Analytic. Chem. 27, 1279 [1955]; C. R. Chopin, R. J. Silva, J. inorg. nuclear Chem. 3, 153 [1956].

Siehe auch Trennungen La-Seltene Erden, Zr-Seltene Erden, U-Seltene Erden in der Tabelle.

einer Phosphat³⁴⁾ oder Borat-Lösung³⁵⁾ vor der Analyse auf Phosphat oder Borat entfernt.

Die Gesamtkonzentration einer Lösung läßt sich mit einem Austauscher überaus einfach bestimmen. Die Lösung wird durch eine Kolonne mit Kationenaustauscher in der H-Form oder Anionenaustauscher in der OH-Form geschickt. Dabei werden die Kationen gegen H-Ionen bzw. die Anionen gegen OH-Ionen ausgetauscht, die im Ausfluß titriert werden. Diese Methoden lassen sich allerdings nur anwenden, wenn die zu untersuchenden Salze in wäßriger Lösung dissoziiert sind, und die freigemachten Säuren bzw. Basen beständig und leicht löslich sind. Lösliche Sulfide, Nitrite, Carbonate usw. würde man mit einem Anionenaustauscher, Lösungen von Metallen, die schwer lösliche Hydroxyde bilden, mit einem Kationenaustauscher erfassen³⁶⁾.

Zur Auflösung unlöslicher Salze zur Analyse wird empfohlen, diese in wäßriger Suspension mit Kationen- oder Anionenaustauschern zu schütteln^{37, 38)}. Selbst BaSO₄ mit einem Löslichkeitsprodukt in der Größe von 10⁻¹⁰ kann so in Lösung gebracht werden.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten

Weiterhin können mit Ionenaustauschern in der Maßanalyse Laugen und Säuren, insbes. sehr niedriger Normalität eingestellt werden³⁹⁾. Wegen des Wassergehaltes der Hydroxyde kann man z. B. genau eingestellte Alkalilaugen nicht durch Einwiegen der entsprechenden Mengen der Hydroxyde bereiten. Diese Schwierigkeit wird umgangen, wenn eine genau eingestellte Chlorid-Lösung durch eine Anionenaustauscherkolonne in der OH-Form geschickt wird. Nachdem ein gewisses Volumen der Lösung (zwei bis drei Kolonnenvolumen) durch die Kolonne gelaufen ist, fließt die entsprechende Lauge in der gewünschten Nor-

malität ab. Ebenso kann Carbonat-haltige Lauge von Carbonat befreit werden. Umgekehrt lassen sich mit Kationenaustauschern in der H-Form genau eingestellte Säuren herstellen.

Spezielle Farbreaktionen, die Ionenaustauscher mit einigen Übergangsmetallen zeigen, ermöglichen qualitative Mikrobestimmungen. So wird der Nachweis von 1 γ Cr³⁺ oder Co²⁺ neben mg Mengen Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ oder UO₂²⁺ und der Nachweis von Germanium mit Hämatoxin beschrieben³⁹⁾.

Neuerdings wurde über Ionenaustausch-Chromatographie mit speziell vorbehandeltem Papier berichtet. Diese Kombination vereinigt die hohe Trennwirkung von Ionenaustauschern mit dem Vorteil der Papierchromatographie, kleinste Substanzmengen zu trennen. Diese Ionenaustauschpapiere können auf verschiedenem Wege hergestellt werden. Lautsch⁴⁰⁾ führte durch Behandeln mit Chloressigsäure Carboxyl-Gruppen in die Cellulose ein. Sulfo-Gruppen wurden durch Sulfalkylierung und quartäre Ammonium-Gruppen durch Veresterung der Cellulose mit p-Toluol-sulfochlorid und anschließendem Behandeln mit tertiärem Amin eingebaut. Mit so behandeltem Papier konnten sie eine Anzahl Aminosäuren auftrennen. Lederer⁴¹⁾ tauchte Filterpapier in eine Suspension von kolloidalem Ionenaustauscher und trennte später damit einige Seltene Erden. Kember⁴²⁾ trennte Mikrogrammengen von Fe²⁺, Cu²⁺ und Ni²⁺ an phosphorylierter Baumwolle sowie Au(III), Pt(IV), Pd(II) und Rh(III) (als anionische Chlor-Komplexe) an mit Äthylenamin-Sulfosäure (H₂N-CH₂-CH₂-SO₃H) imprägnierter Baumwolle, die so anionenaustauschende Eigenschaften erhält.

Literatur

Da die hier angeführten Referate keineswegs die gesamten Anwendungsmöglichkeiten der Ionenaustauscher in der analytischen Chemie erschöpfend behandeln, sei auf zusammenfassende Referate von Tompkins⁴³⁾, Honda⁴⁴⁾,

³⁴⁾ W. Fisher, R. Paul u. H. J. Abendroth, Analytica chim. Acta [Amsterdam] 13, 38 [1955]; Y. Yoshino, Bull. chem. Soc. Japan 26, 401 [1953]; Jap. Analyst 3, 121 [1954]; C. A. 48, 6907h, 9867d [1954]; E. G. Cogbill, J. C. White u. C. D. Susano, Analytic. Chem. 27, 455 [1955]; A. J. Goudie u. W. Rieman III, ebenda 24, 1064 [1952].

³⁵⁾ J. R. Martin u. J. R. Hayes, Analytic. Chem. 24, 182 [1952]; G. Norwitz u. M. Codell, Analytica chim. Acta 11, 233 [1954]; H. Kramer, Analytic. Chem. 27, 144 [1955].

³⁶⁾ J. D'Ans u. E. Blasius, Naturwissenschaften 38, 236 [1951]; R. Wickbold, Z. anal. Chem. 132, 241 [1951]; N. Hartler u. O. Samuelson, Analytica chim. Acta 8, 130 [1953]; S. Fisher u. R. Kunin, Analytic. Chem. 27, 1649 [1955].

³⁷⁾ G. Osborn, Analyst 78, 220 [1953].

³⁸⁾ C. W. Davies u. G. H. Nancollas, Nature [London] 165, 237 [1950]; B. Grunbaum, W. Schöninger u. P. L. Kirk, Analytic. Chem. 24, 1857 [1952]; J. Steinbach u. H. Freise, ebenda 24, 1027 [1952].

³⁹⁾ B. Sarasoni, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 213 [1953]; M. Fujimoto, Bull. chem. Soc. Japan 27, 48, 347 [1954]; C. A. 49, 7440 d [1955]; H. Kakihana, Mikrochimica Act. 1956, 682.

⁴⁰⁾ W. Lautsch, G. Manecke u. W. Broser, Z. Naturforsch. 8b, 232 [1952].

⁴¹⁾ M. Lederer, Analytica chim. Acta 12, 142 [1955]; M. Lederer u. S. Kertes, ebenda 15, 220 [1956].

⁴²⁾ N. F. Kember u. R. E. Wells, Nature [London] 175, 512 [1955].

⁴³⁾ E. R. Tompkins, Analyst 77, 970 [1952].

⁴⁴⁾ M. Honda, Japan. Analyst 2, 155 [1953].

Rieman⁴⁵⁾, Osborn⁴⁶⁾ und Abrahamczek⁴⁷⁾ hingewiesen. Von R. Kunin⁴⁸⁾ erscheint beinahe jährlich eine Zusammenfassung über jüngste Arbeiten mit Ionenaustauschern. Boyd⁴⁹⁾, Bauman, Anderson und Wheaton⁵⁰⁾, Juda, Marinsky und Rosenberg⁵¹⁾, Schubert⁵²⁾ sowie Thomas und Frysinger⁵³⁾ veröffentlichten zusammenfassende Artikel in den Annual Reviews of Physical Chemistry. Das umfangreichste und

für den Analytiker wichtigste Werk, annähernd 800 Literaturangaben enthaltend, ist das Buch von Olaf Samuelson⁵⁴⁾. Noch einmal sollten auch die das ganze periodische System umfassenden Arbeiten über die Absorption der Metallchloro-Komplexe an Anionenaustauschern von K. A. Kraus erwähnt werden.

Die Vorbereitungen für diese zusammenfassende Darstellung wurden von der amerikanischen Atomenergiekommission unterstützt. Für viele Verbesserungsvorschläge und weitere Anregungen sei Prof. C. D. Coryell (MIT) und Prof. Dr. J. W. Irvine (MIT) sowie Dr. F. Helfferich, Carl. Tech., Pasadena, California, herzlichst gedankt.

Eingegangen am 30. Januar 1956 [A 784]

- ⁴⁵⁾ W. Rieman III, Record Chem. Progr. 15, 85 [1954].
⁴⁶⁾ G. Osborn, Analyst 78, 221 [1953].
⁴⁷⁾ E. Abrahamczek, Mikrochim. Acta 1956, 651.
⁴⁸⁾ R. Kunin, Analytic. Chem. 23, 45 [1951]; 24, 64 [1952]; R. Kunin u. F. X. McGarvey, Analytic. Chem. 26, 104 [1954]; Ind. Engng. Chem. 44, 79 [1952]; 45, 83 [1953]; R. Kunin, F. X. Garvey u. A. Farren, Analytic. Chem. 28, 729 [1956].
⁴⁹⁾ G. E. Boyd, Ann. Rev. phys. Chem. 2, 309 [1951].
⁵⁰⁾ W. C. Bauman, R. E. Anderson u. R. M. Wheaton, ebenda 3, 109 [1952].
⁵¹⁾ W. Juda, J. A. Marinsky u. N. W. Rosenberg, ebenda 4, 373 [1953].
⁵²⁾ J. Schubert, ebenda 5, 413 [1954].
⁵³⁾ H. C. Thomas u. G. Frysinger, ebenda 7, 137 [1956].

- ⁵⁴⁾ O. Samuelson: Ion Exchangers in Analytical Chemistry, J. Wiley and Sons, New York 1953, Almquist and Wiksel, Stockholm 1953.

Zuschriften

Neue Alkaloidglykoside in den Blättern von Solanum chacoense

Von Prof. Dr. RICHARD KUHN
und Dr. IRMENTRAUT LÖW

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
Heidelberg, Institut für Chemie

Neben Solanin¹⁾ und Chaconin²⁾ enthalten die Blätter der genannten Wildkartoffel noch bedeutende Mengen leicht wasserlöslicher, durch verd. Ammoniak nicht fällbarer Glykoalkaloide, die sich wie Zwitterionen verhalten (Leptine). Diese lassen sich unter Abspaltung der sauren Komponenten in basische, durch verd. Ammoniak fällbare Alkaloidglykoside (Leptinine) überführen, an deren Aufbau Glucose und Rhamnose beteiligt sind. Das Aglykon (Leptinidin) kristallisiert in Prismen vom Fp

239–240 °C, $[\alpha]_D^{25} = -24^\circ$ (CHCl₃), fällt mit Digitonin und nimmt mit PtO₂ in Eisessig 1 Mol H₂ auf. Im Gegensatz zu allen bisher aus Solanum-Arten gewonnenen Aglykonen enthält Leptinidin nicht eine, sondern zwei Hydroxyl-Gruppen (gef. C 78,29, H 10,49, N 3,54) und gibt demgemäß eine Diacetyl-Verbindung: Stäbchen, Fp 193–197 °C, $[\alpha]_D^{25} = -36^\circ$ (CHCl₃) (gef. C 74,78, H 9,89, COCH₃ 16,83). Nach Versuchen von B. Stürckow³⁾ erklärt die Aktivität unserer Leptin-Präparate die Resistenz der Blätter von *S. chacoense* gegenüber dem Kartoffelkäfer bzw. dessen Larven *Leptinotarsa decemlineata* Say⁴⁾.

Eingegangen am 15. März 1957 [Z 445]

- ¹⁾ R. Kuhn u. I. Löw, diese Ztschr. 66, 639 [1954].
²⁾ R. Kuhn, I. Löw u. H. Trischmann, Chem. Ber. 88, 1690 [1955].

- ³⁾ Max-Planck-Institut für Züchtungsforschung, Rosenhof (Direktor Prof. Dr. E. Knapp), unveröffentl.
⁴⁾ Daß der Gehalt an Solanin und Chaconin die Resistenz nicht erklärt, wurde bereits mitgeteilt von R. Kuhn u. I. Löw, Biochemistry of Nitrogen, Helsinki 1955, Suomalainen Tiedekatemia, S. 488.

Versamlungsberichte

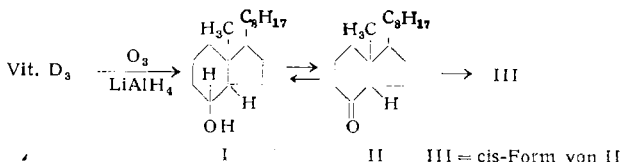
Symposium über Naturstoffe

25. Januar 1957 in Göttingen

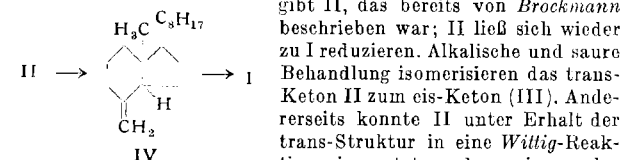
Symposium über Naturstoffe, veranstaltet von den Organisch-Chemischen Instituten der Technischen Hochschulen Braunschweig und Hannover sowie der Universität Göttingen in Göttingen.

H. H. INHOFFEN, Braunschweig: Neuere Ergebnisse aus der Vitamin-D-Chemie.

Es wurde eine Partialsynthese des Vitamins D₂ mitgeteilt¹⁾. Die Versuche zu einer Totalsynthese des Vitamins D₃ können sich damit auf den Aufbau der trans-Hydrindan-Verbindungen I und II konzentrieren, die zunächst partialsynthetisch gewonnen wurden.

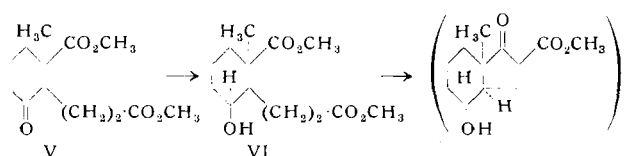


I entsteht aus Vitamin D₃ durch Ozonisierung und reduktive Ozonid-Spaltung. Schonende Chromsäure-Pyridin-Oxydation ergibt II, das bereits von Brockmann beschrieben war; II ließ sich wieder zu I reduzieren. Alkalische und saure Behandlung isomerisieren das trans-Keton II zum cis-Keton (III). Andererseits konnte II unter Erhalt der trans-Struktur in eine Wittig-Reaktion eingesetzt werden, wie aus der

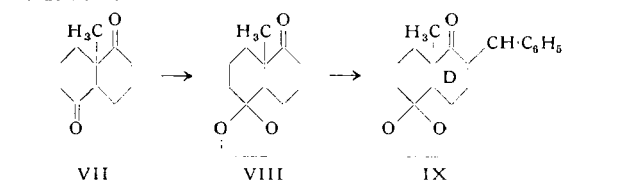


Bildung von IV hervorgeht, das sich in I zurückverwandeln ließ. Der Keto-dicarbonsäure-ester V wurde zum Hydroxy-ester VI reduziert, der nunmehr für eine Dieckmann-Kondensation unter Erhalt der trans-Struktur geeignet erscheint.

¹⁾ Vgl. Naturwissenschaften 44, 11 [1957].



Ein zweiter Weg zu einem C,D-System geht vom Decalin-dion-1,5 aus, das zum 9-Methyl-Derivat VII methyliert werden konnte, wie die Bildung einer Bis-benzyliden-Verbindung zeigt. Ketalisierung ergab ein Monoketal, dem die Struktur VIII zuerteilt werden kann. VIII lieferte ein Monobenzal-Derivat IX, das der Aufspaltung des 6-Rings D mit anschließender 5-Ringbildung unterworfen werden soll.



G. O. SCHENCK, Göttingen: Zur photosensibilisierten Autoxydation der Steroide, Darstellung von Steroid-hydroperoxyden mittels phototoxischer Photosensibilisatoren

Nachdem der Mechanismus der photosensibilisierten Dien-Synthese mit O₂ aufgeklärt war (G. O. Schenck und Mitarb. seit 1948)²⁾, wurden zusammen mit K. Gollnick und O. A. Neumüller ältere Versuche an einfach ungesättigten Steroiden wieder aufgenommen. Durch reaktionskinetische Untersuchungen wurden die Bedingungen gefunden, unter denen Cholesterin, Sitosterin-acetat, Stigmasterin-acetat, Pregnenolon u. a. glatt mit O₂ nach dem Prinzip der photosensibilisierten Hydroperoxyd-Synthese reagieren. Cholesterin liefert in 75 % Ausbeute das bisher unbekannte tert.

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 68, 163 [1956].