

124. Ionengleichgewichte an Kationenaustauschern verschiedener Austauschkapazität¹⁾.

5. Mitteilung über Ionenaustauscher²⁾

von K. Hutschneker und H. Deuel.

(5. IV. 56.)

Über die Abhängigkeit der Selektivität synthetischer Ionenaustauscher von der Austauschkapazität liegen bisher nur wenige Ergebnisse vor. *Kagawa & Kasashi*³⁾ änderten die Austauschkapazität eines schwach basischen Anionenaustauschers, indem sie durch Zugabe verschiedener Mengen NaOH die Dissoziation — und somit die scheinbare Austauschkapazität — variierten. An den so behandelten Austauschern erwiesen sich die Selektivitäten für gleichwertige Gegenionen wenig, für verschiedenwertige Ionen stark pH-abhängig. Nach *Kressman & Kitchener*⁴⁾ nimmt ein sulfoniertes Phenolformaldehydharz, das weniger Sulfonsäuregruppen als das Vergleichsharz enthält, Mg⁺⁺ gegenüber H⁺ weniger selektiv auf. — Nach *Feinland & Gregor*⁵⁾ variiert die Selektivität von Polystyrolsulfonsäureharzen stark mit dem Sulfonierungsgrad derselben. Je grösser die Austauschkapazität des Harzes ist, um so mehr wird von dem an und für sich schon selektiver zurückgehaltenen Ion aufgenommen. — *Boyd, Soldano & Bonner*⁶⁾ fanden, dass an vernetzten Polystyrolsulfonsäuren die Selektivität für Na⁺ gegenüber H⁺ mit zunehmender Austauschkapazität der Harze stark steigt. Genau das umgekehrte Verhalten ist aber beim Austausch von Ag⁺ gegen H⁺ festzustellen, indem das an und für sich selektiver aufgenommene Ag⁺ mit zunehmender Austauschkapazität der Harze weniger selektiv aufgenommen wird. — Auch an auf spezielle Art hergestellten Polystyrolsulfonsäureharzen nimmt die Selektivität für Na⁺ gegenüber H⁺ mit steigender Austauschkapazität zu⁷⁾.

Beim Austausch verschiedenwertiger Ionen ist eine Änderung der Selektivitätsverhältnisse mit Änderungen in der Austauschkapazität der Harze zu erwarten. Eine wässrige Elektrolytlösung mit suspendierten Ionenaustauscherpartikeln kann als *Donnan-System* behandelt werden. Es wurde deshalb häufig dieses Gleichgewicht auf den Ionenaustausch angewendet⁸⁾ und auch die Verteilung von zwei- und einwertigen Ionen zwischen innerer (Ionenaustauscher) und äusserer Phase (Aussenlösung) berechnet⁹⁾. Unter der Annahme, dass neben dem Polyanion nur einwertige Anionen im System vorhanden sind und alle Aktivitätskoeffizienten 1 sind, kann der Selektivitätskoeffizient K_s für zwei- gegen einwertige Kationen berechnet werden, und zwar als Funktion der beiden Parameter Q und $\bar{X}_{M^{++}}$ (Fig. 1). Aus den Berechnungen geht vor allem hervor, dass nach dem *Donnan-Gleichgewicht* bei kleiner Beladung des Harzes mit dem zweiwertigen Kation dieses bedeutend selektiver aufgenommen wird als bei stärkerer Beladung. Mit

¹⁾ Vgl. K. Hutschneker, Diss., ETH., Zürich 1955.

²⁾ 4. Mitteilung: J.-P. Cornaz & H. Deuel, *Experientia* **10**, 137 (1954).

³⁾ I. Kagawa & R. Kasashi, *J. chem. Soc. Japan, Ind. Chemistry Sect.* **54**, 177 (1951).

⁴⁾ T. R. E. Kressman & J. A. Kitchener, *J. chem. Soc.* **1949**, 1201.

⁵⁾ R. Feinland & H. P. Gregor, *Abstr. 122nd Meeting, Amer. chem. Soc.* **1952**, 8 G.

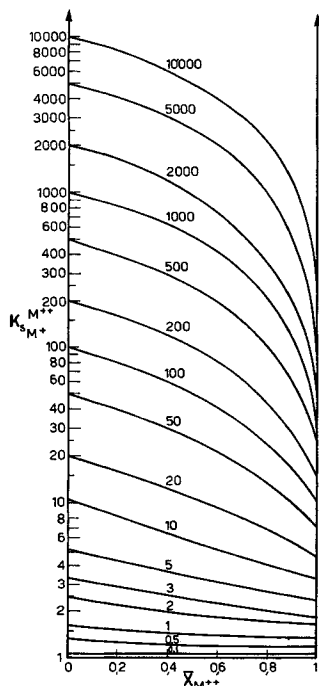
⁶⁾ G. E. Boyd, B. A. Soldano & O. D. Bonner, *J. phys. Chemistry* **58**, 456 (1954).

⁷⁾ I. H. Spinner, J. Ciric & W. F. Graydon, *Canad. J. Chemistry* **32**, 143 (1954).

⁸⁾ S. Mattson, *Soil Sci.* **28**, 179 (1929); L. Wiklander, *Ann. Agr. Coll. Sweden* **14**, 1 (1946); W. C. Bauman & E. J. Eichhorn, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2830 (1949); T. Yamabe, *J. chem. Soc. Japan, Ind. Chemistry Sect.* **58**, 191 (1955).

⁹⁾ G. A. J. van Os, Diss., Utrecht, 1943, zit. nach J. Th. G. Overbeek, in H. R. Kruyt (Editor), *Colloid Science*, Vol. 1, Amsterdam, 1952, S. 177; A. C. Schuffelen & H. A. Middelburg, *Neth. J. Agr. Sci.* **1**, 97 (1953).

steigendem Verhältnis Q der Innen- zur Aussenkonzentration nimmt die Selektivität für das zweiwertige Kation stark zu. Bei gleichem Harz wird also das zweiwertige Kation um so stärker aufgenommen, je verdünnter die Aussenlösung ist; bei gleichbleibender Konzentration der Aussenlösung wird das zweiwertige Kation um so selektiver aufgenommen, je grösser die Austauschkapazität des Harzes ist. — Auch beim Austausch gleichwertiger Kationen ist eine Änderung der Selektivitätsverhältnisse bei Änderung der Austauschkapazitäten zu erwarten, wenn man die Veränderung der Aktivitäten berücksichtigen könnte, ähnlich etwa wie bei den Aktivitäten konzentrierter Lösungen von Salzen der Toluolsulfon- und Essigsäure¹⁰⁾.



$$K_{sM^{++}}^{M^{++}} = (M^{++}/M^+)_{\text{R}} / (M^{++}/M^+)_{\text{L}}: \text{ Selektivitätskoeffizient}$$

$M_{\text{R}}^{++}, M_{\text{R}}^+$: Konzentrationen im Harz in $\text{\AA}q./l$

$M_{\text{L}}^{++}, M_{\text{L}}^+$: Konzentrationen in der Lösung in $\text{\AA}q./l$

$\bar{x}_{M^{++}}$: Äquivalentbruch von M^{++} im Harz

$$Q = \frac{\text{Gesamtkonzentration im Harz in } \text{\AA}q./l}{\text{Gesamtkonzentration in der Lösung in } \text{\AA}q./l}$$

Die Zahlen an den Kurven entsprechen den Werten von Q .

Fig. 1.

Selektivitätskoeffizienten für Austausch von zwei- gegenüber einwertigen Kationen, berechnet nach dem *Donnan*-Gleichgewicht.

Nachdem in einer früheren Mitteilung¹¹⁾ über Untersuchungen an vernetzten Polyakrylsäuren und Pektinsäuren verschiedener Austauschkapazität berichtet wurde, werden in der vorliegenden Arbeit die Ergebnisse von Gleichgewichtsmessungen an unvernetzten, löslichen stark sauren Polystyrolsulfonsäuren und schwach sauren Polyakrylsäuren mitgeteilt. Es wurden die Gleichgewichte für $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{H}^+, \text{Ca}^{++}$ und Ba^{++} gegen NH_4^+ nach der Dialysemethode¹²⁾ und dem „progressive-batch“-Verfahren¹³⁾ bestimmt.

¹⁰⁾ R. A. Robinson & R. H. Stokes, *Trans. Farad. Soc.* **45**, 612 (1949).

¹¹⁾ H. Deuel, K. Hutschneker & J. Solms, *Z. Elektrochem.* **57**, 172 (1953).

¹²⁾ F. C. Harwood, *J. chem. Soc.* **1923**, 2254; I. M. Klotz, F. M. Walker & R. B. Pivan, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1486 (1946).

¹³⁾ J. D. Cosgrove & J. D. H. Strickland, *J. chem. Soc.* **1950**, 1845.

Die Austauschversuche an den unvernetzten Polystyrolsulfonsäuren (Fig. 2) zeigen ein den Erwartungen entsprechendes Bild. Wie bei den meisten anderen Ionenaustauschmaterialien gilt auch hier die Wertigkeitsregel von *Schulze & Hardy*¹⁴⁾ und die *Hofmeister*'sche

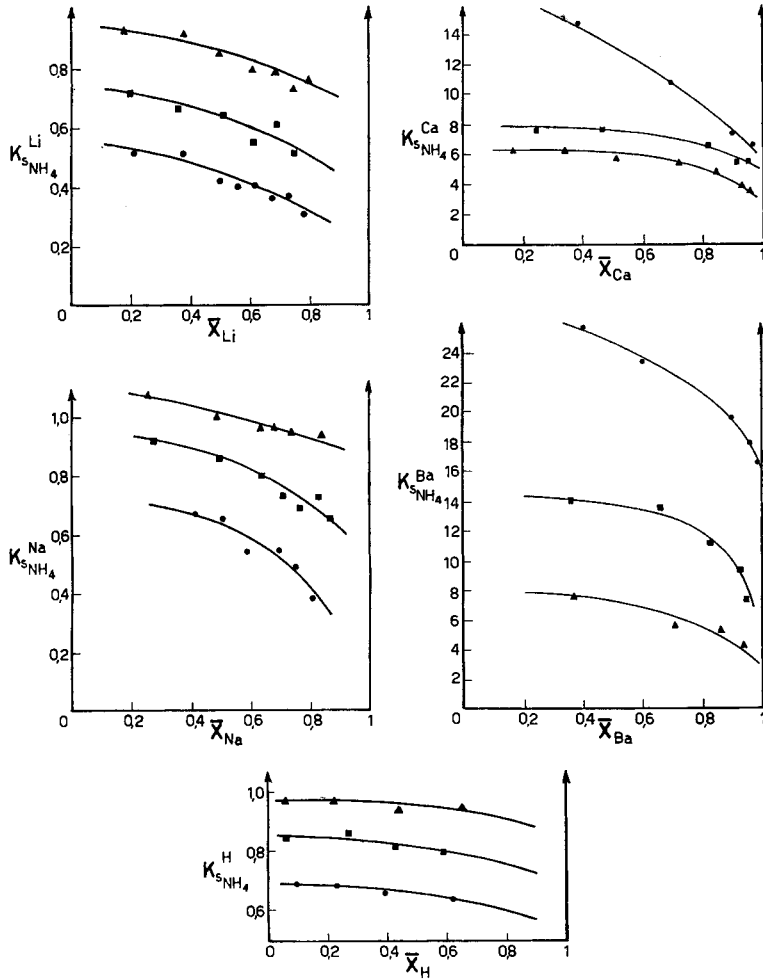


Fig. 2.

Selektivitätskoeffizienten für Austausch an unvernetzten Polystyrolsulfonsäuren verschiedener Austauschkapazität bei 20°.

Gesamtkonz. in der Lösung: 0,001-n.

- Austauschkapazität 4,4 mÄq./g; Q = 66
- Austauschkapazität 3,5 mÄq./g; Q = 53
- ▲—▲ Austauschkapazität 2,2 mÄq./g; Q = 44

¹⁴⁾ G. Wiegner, Trans. 3rd Int. Congr. Soil Sci. 3, 5 (1936); T. R. E. Kressman & J. A. Kitchener, J. chem. Soc. 1949, 1201.

Ionenreihe¹⁵). Da es sich bei diesem Austauschmaterial um eine starke Säure handelt, ist auch keine Selektivität für H^+ festzustellen. Eindeutig ist der Einfluss der Austauschkapazität. Bei allen Versuchen erhöht eine Zunahme der Austauschkapazität die Selektivität für das bereits selektiver aufgenommene Kation. Stets sinkt auch die Selektivität für ein Ion mit zunehmender Beladung des Austauschers mit demselben¹⁶). Beim Austausch verschiedenwertiger Ionen ist dies ohne weiteres zu erwarten (vgl. Fig. 1). Beim Austausch gleichwertiger Ionen kann diese Abnahme auf starke interionische Kräfte oder eine unregelmässige Verteilung der Austauschergruppen zurückgeführt werden⁷). Eine verschieden starke Abstreifung der Hydratationshüllen der einzelnen Ionen, die diesen Effekt bei ungleichmässig vernetzten Harzen bewirken könnte¹⁷), kommt bei den hier verwendeten löslichen Austauschern kaum in Frage.

Mit abnehmendem Vernetzungsgrad nimmt in der Regel die Selektivität für das selektiver aufgenommene Ion ab¹⁸). An sehr schwach vernetzten Austauschern nähern sich auch die Selektivitätskoeffizienten (ausser beim System $NH_4^+ - K^+$ an einem Polystyrolsulfonsäureharz) dem Wert 1¹⁹). Bei gleichbleibender Austauschkapazität (pro Gewichtseinheit) und kleiner werdender Vernetzung wird die Konzentration der festen Phase (pro Volumeneinheit) immer kleiner; eine Abnahme der Selektivität ist also zu erwarten. Dies bedeutet aber nicht, dass bei den unvernetzten Ionenaustauschern der Selektivitätskoeffizient gleich 1 sein muss, da in dem hier verwendeten System in der inneren, der Ionenaustauscherpartikel entsprechenden Phase eine bestimmte, oft ziemlich grosse Konzentration herrscht, die durch die Menge und Austauschkapazität des Austauschers sowie durch das von der Membran begrenzte Volumen gegeben ist. Beim Austausch verschiedenwertiger Ionen sind deshalb auch hier von 1 unterschiedliche Selektivitätskoeffizienten zu erwarten. Dass auch für den Austausch gleichwertiger Ionen von 1 verschiedene Koeffizienten gefunden werden, ist nach der starken Abhängigkeit der Eigenschaften wasserlöslicher Polyelektrolyte von ihrer Ladungsdichte¹) nicht weiter erstaunlich.

¹⁵) W. C. Bauman & J. Eichhorn, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2830 (1947); T. R. E. Kressman & J. A. Kitchener, J. chem. Soc. **1949**, 1190.

¹⁶) Z. B. L. Wiklander, Ann. Agr. Coll. Sweden **14**, 1 (1946); J. F. Duncan & B. A. J. Lister, J. chem. Soc. **1949**, 3285; E. Högfeldt, Acta chem. scand. **5**, 1400 (1951); G. E. Boyd, B. A. Soldano & O. D. Bonner, J. phys. Chemistry **58**, 456 (1954); E. Reiner, K. F. Schulz & B. Težak, Arhiv kem. **27**, 93 (1955).

¹⁷) D. Reichenberg, K. W. Pepper & D. J. McCauley, J. chem. Soc. **1955**, 2741.

¹⁸) Z. B. R. Kunin & R. J. Myers, Disc. Farad. Soc. **7**, 114 (1949); O. D. Bonner, J. phys. Chemistry **58**, 318 (1954); D. Reichenberg, K. W. Pepper & D. J. McCauley, J. chem. Soc. **1955**, 2741.

¹⁹) O. Samuelson, Ing. Vetenskaps Akad., Handl. Nr. 179 (1944); H. P. Gregor & J. I. Bregman, J. Colloid Sci. **6**, 323 (1951).

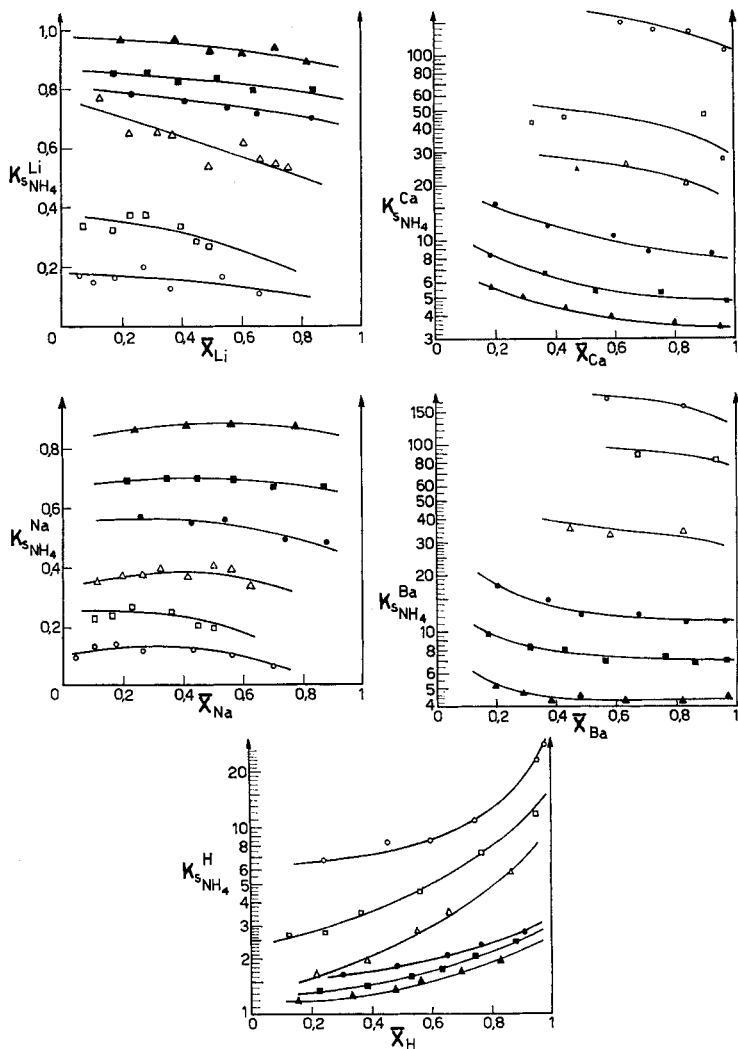


Fig. 3.

Selektivitätskoeffizienten für Austausch an Polyakrylsäuren verschiedener Austauschkapazität bei 20°.

Unvernetzte Polyakrylsäuren. Gesamtkonz. in der Lösung: 0,001-n.

—●—●— Austauschkapazität 12,3 mÄq./g; $Q = 61$

—■—■— Austauschkapazität 6,4 mÄq./g; $Q = 48$

—▲—▲— Austauschkapazität 1,2 mÄq./g; $Q = 24$

Vernetzte Polyakrylsäuren. Gesamtkonz. in der Lösung: 0,02-n.

—○—○— Austauschkapazität 5,8 mÄq./g; $Q^* = 85$

—□—□— Austauschkapazität 3,9 mÄq./g; $Q^* = 70$

—△—△— Austauschkapazität 2,5 mÄq./g; $Q^* = 60$

* in NH_4 -Form

Die Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche an unvernetzten Polyakrylsäuren sind in Fig. 3 wiedergegeben. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse der Gleichgewichtsmessungen an vernetzten Polyakrylsäuren¹¹⁾ eingezeichnet. Auch hier gilt die Wertigkeitsregel. Bei den einwertigen Kationen ist teilweise eine Umkehrung der Selektivität festzustellen, indem Li^+ selektiver als Na^+ aufgenommen wird. Dies entspricht ähnlichen Ergebnissen an Amberlite IRC-50, einem Harz auf Polymethakrylsäurebasis²⁰⁾. Die Stellung des Wasserstoffes ist in erster Linie von der Stärke der verwendeten Säuren, also sowohl des Kationenaustauschers wie auch der niedermolekularen Säure in der Lösung, abhängig. Bei den Versuchen mit H^+ und Polyakrylsäuren wurde als Anion in der Aussenlösung Acetat verwendet, um eine Säure von etwa der gleichen Säurestärke wie der Austauscher zu haben. Erwartungsgemäss sind auch die Selektivitätskoeffizienten für H^+ in der Grössenordnung von denen der Alkaliionen.

Der Einfluss der Austauschkapazität ist bei den Alkali- und Erdalkalitionen analog den Ergebnissen bei den Polystyrolsulfonsäuren. Die Zunahme der Selektivität für H^+ gegenüber NH_4^+ mit zunehmender Austauschkapazität stimmt mit der Annahme überein, dass die gegenseitige Beeinflussung der geladenen Gruppen steigt, die Dissoziation und somit auch die Säurestärke abnimmt, die Selektivität dieser schwächeren Säuren für H^+ somit zunimmt. Bemerkenswert ist, dass im Gegensatz zu allen anderen Versuchen beim Austausch $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+$ die Selektivität für H^+ mit steigender Belegung des Austauschers mit H^+ stark zunimmt. Dies ist mindestens teilweise der dabei abnehmenden Quellung zuzuschreiben. Ein ähnlicher Effekt an einem Anionenaustauscher wird auf blockmässige Ionenpaarbildung zurückgeführt²¹⁾.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Gleichgewichtsversuche an vernetzten Polyakrylsäuren zeigt, dass der Einfluss der Austauschkapazität gleich und die Selektivität der unvernetzten Austauscher kleiner als bei den vernetzten ist.

Experimenteller Teil.

1. Herstellung und Charakterisierung der Ionenaustauscher. Polystyrolsulfonsäuren mit verschiedenen Sulfonierungsgraden wurden von Herrn Prof. Dr. R. Signer, Bern, zur Verfügung gestellt. Um wasserlösliche Produkte zu erhalten, d. h. um Vernetzung zu vermeiden, mussten spezielle Sulfonierungsmethoden angewendet werden²²⁾. Die Austauschkapazitäten wurden durch elektrometrische Titration bestimmt; die Titrationskurven sind denen monomerer Sulfonsäuren ähnlich. Die Austauschkapazitäten in mÄq./g betragen 4,4 (Sulfonierungsgrad 70%), 3,5 (50%) und 2,5 (33%).

²⁰⁾ J. I. Bregman, Ann. New York Acad. Sci. **57**, 125 (1953).

²¹⁾ H. P. Gregor, J. Belle & R. A. Marcus, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2713 (1955).

²²⁾ R. Signer & A. Demagistri, J. Chim. phys. **47**, 704 (1950); R. Signer, A. Demagistri & C. Müller, Makromol. Chem. **18/19**, 139 (1956).

Die Polyakrylsäuren verschiedener Austauschkapazität wurden durch direkte Kopolymerisation verschiedener Mengen Akrylsäure und Akrylsäureester hergestellt. Zur Herstellung eines Produktes mit 10% freien Carboxylgruppen wurden 18 g (0,25 Mol) Akrylsäure und 194 g (2,25 Mol) Akrylsäure-methylester mit 5 g p-Toluolsulfinsäure²³) gut gerührt und in einer zugeschmolzenen Ampulle stehengelassen. Nach etwa 3 Std. erfolgte unter starker Erwärmung die Polymerisation. Das Polymerisat wurde zur Reinigung in Äthanol gelöst, hierauf in Wasser unter starkem Rühren ausgefällt, abfiltriert, gründlich mit heissem Wasser gewaschen und 24 Std. bei 40°/11 mm getrocknet. — Produkt mit 50% freien Carboxylgruppen: 36 g (0,5 Mol) Akrylsäure, 43 g Akrylsäure-methylester (0,5 Mol) und 2 g p-Toluolsulfinsäure wurden, wie vorher beschrieben, behandelt. — Polymerisat mit 90% freien Carboxylgruppen: 36 g (0,5 Mol) Akrylsäure und 2,5 g (0,055 Mol) Akrylsäuremethylester wurden mit 1 g p-Toluolsulfinsäure kopolymerisiert. Das in Alkohol gelöste, diesmal wasserlösliche Polymerisat wurde in einer 2-n. CaCl₂-Lösung gefällt. Zur weiteren Reinigung wurde in Äthanol gelöst, mit 2-n. H₂SO₄ versetzt und von dem ausgefallenen CaSO₄ abfiltriert. Zur Entfernung der überschüssigen Säure wurde über den schwach basischen Anionenaustauscher Amberlite IR-4B und zur Entfernung des nicht ausgefallenen Ca⁺⁺ über den stark sauren Kationenaustauscher Dowex 50 perkoliert. Im Perkolat konnten SO₄⁻⁻, Cl⁻ und Ca⁺⁺ nicht mehr nachgewiesen werden. — Die Titrationskurven der in Äthanol gelösten Polyakrylsäuren wurden durch direkte Titration unter Zufügung von wässriger NaCl-Lösung erhalten. Sie sind denjenigen der vernetzten Polyakrylsäuren ähnlich. Die Bestimmung der freien Carboxylgruppen wurde ferner durch direkte Titration mit NaOH gegen Phenolphthalein im Stickstoffstrom durchgeführt. Die Austauschkapazitäten stimmen mit den aus den Titrationskurven erhaltenen Werten überein und entsprechen gut den erwarteten Veresterungsgraden. Die gefundenen Austauschkapazitäten sind 12,3 mÄq./g (entsprechend 92,2% freien Carboxylgruppen), 6,4 (51,6%) und 1,2 (10,3%).

2. Messung der Gleichgewichte. 0,5—2-proz. Lösungen, enthaltend etwa 2—5 mÄq. des betreffenden Austauschers in der Li⁺-Form, wurden in Zellophan-Wursthäute Nojax 32/32²⁴) abgefüllt und die Schläuche mit einem dünnen, starken Faden verschlossen. Während die polymeren Ionen nicht hindurchdiffundieren können, können sich die kleinen Gegenionen durch Diffusion ins Gleichgewicht einstellen. Die gefüllten Dialysierschläuche wurden vorerst in Flaschen mit Wasser gewaschen, um vernetzten Austauscher geringen Polymerisationsgrades, der durch die Membran diffundieren kann, zu entfernen. Dann wurde in die Aussenlösung ein grosser Überschuss an Ammoniumacetat gebracht. Die Ammoniumacetat-Aussenlösung wurde mehrmals erneuert, bis aus der Austauscherphase kein Li⁺ mehr in die Aussenlösung ging. Hierauf wurde mit Wasser ausgewaschen, bis nur noch Spuren von NH₄⁺ in der Aussenlösung nachgewiesen werden konnten. Der Austauscher befand sich nun in der NH₄⁺-Form, und die Austauscherphase enthielt kein Ammoniumacetat mehr. Die Spuren von NH₄⁺ in der Aussenlösung sind vermutlich auf eine schwache Hydrolyse zurückzuführen. Diese Mengen waren aber, verglichen mit den später bei den Gleichgewichtsversuchen gemessenen Werten, so klein (< 1%), dass sie bei diesen Untersuchungen vernachlässigt werden können.

Bei den Gleichgewichtsversuchen nach der „progressive batch“-Methode¹³) wurden aussen 0,001-n. Lösungen der Chloride der einzutauschenden Gegenionen (bei den Polyakrylsäuren beim Austausch mit H⁺ Essigsäure) verwendet. Nach zwei Tagen war die Gleichgewichtseinstellung vollendet. Die Aussenlösung wurde auf NH₄⁺ und das andere Gegenion analysiert. Ihre Summe muss gleich der Totalionenmenge in der Lösung sein. Da angenommen wird, dass die Reaktionen stöchiometrisch verlaufen, muss die Differenz zwischen dem in der Lösung vor bzw. nach der Gleichgewichtseinstellung vorhandenen Gegenion vom Austauscher aufgenommen worden sein. Hierauf wurde neue Lösung des einzutauschenden Ions in Kontakt mit dem Austauscher gebracht. Die Menge der Lösung

²³) O. Hagger, Helv. **31**, 1624 (1948); Gebr. de Trey AG., Schweiz. P. 255978, 258457 (1949); B. D. Sully, J. chem. Soc. **1950**, 1498.

²⁴) I. M. Klotz, persönliche Mitteilung; bezogen bei Diener & Co., Zürich 35.

kann variiert werden, nicht aber deren Konzentration. Nach Gleichgewichtseinstellung wurde wie oben vom Austauscher abgetrennt und analysiert. Dies wurde so oft wiederholt, bis auch nach Zugabe grösserer Mengen der Lösung des anderen Gegenions kein NH_4^+ mehr in die Aussenlösung trat. Aus den so gemessenen Werten können ohne weiteres die Äquivalentbrüche der einzelnen Ionen am Austauscher und in der Lösung sowie die Selektivitätskoeffizienten berechnet werden.

In der Aussenlösung wurde NH_4^+ nach *Parnas*²⁵⁾ oder, wenn die Konzentration des NH_4^+ kleiner als etwa $2 \cdot 10^{-4}$ -n. war, kolorimetrisch mit *Nessler's Reagens*²⁶⁾ bestimmt. — Die Erdalkali- und Alkaliionen wurde flammenphotometrisch mit dem *Beckman*-Spektrophotometer, Modell DU mit Flammenzusatz, bestimmt. — H^+ wurde elektrometrisch titriert.

Herrn Prof. Dr. *R. Signer*, Organisch-chemisches Institut der Universität Bern, sei bestens für die Polystyrolsulfonsäuren verschiedenen Sulfonierungsgrades, die er in freundlicher Weise für die Durchführung der vorliegenden Untersuchung herstellte, gedankt. — Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel aus dem *Weinbaufonds des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartementes* ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

SUMMARY.

Ion-exchange equilibria measurements were made on soluble polystyrene sulfonic acids and polyacrylic acids of different exchange capacities. The exchange of Li^+ , Na^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , and H^+ against NH_4^+ was measured with the dialysis method. The results obtained are similar to those obtained with cross-linked ion-exchange resins. The selectivity for the selectively adsorbed ion increases with increasing exchange capacity.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

²⁵⁾ *J. K. Parnas & K. Heller*, *Biochem. Z.* **152**, 1 (1924).

²⁶⁾ *D. Meier & W. D. Treadwell*, *Helv.* **34**, 155 (1951).

125. Aminosäure-Analoga aus der Hydrazinreihe I

von **K. Ronco** und **H. Erlenmeyer**

(10. IV. 56.)

In den Untersuchungen von *F. E. Lehmann*¹⁾ ist gezeigt worden, dass die mit natürlichen Aminosäuren (A) strukturverwandten Aminoketone (B) an der amputierten Schwanzspitze der Xenopuslarve eine regenerationshemmende Wirkung zeigen.

Es war daher von Interesse, weitere strukturanaloge Verbindungen dieser Art kennen zu lernen. Im Folgenden beschreiben wir an

¹⁾ *F. E. Lehmann, A. Bretscher, H. Kühne, E. Sorkin, M. Erne & H. Erlenmeyer*, *Helv.* **33**, 1217 (1950); *F. E. Lehmann, R. Weber, H. Aebi, J. Bäumler & H. Erlenmeyer*, *Helv. Physiol. Acta* **12**, 147 (1954). Vgl. auch *H. Erlenmeyer & H. Kühne*, *Helv.* **32**, 370 (1949).