

Die analytischen Bestimmungen und die chromatographischen Fraktionierungen erfolgten wie früher beschrieben<sup>2)</sup>).

Der EIDGENÖSSISCHEN STIFTUNG ZUR FÖRDERUNG DER SCHWEIZERISCHEN VOLKSWIRTSCHAFT DURCH WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG danken wir für die Kredite, die die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben.

#### SUMMARY

A 97% esterified pectin was saponified to about the same degree of esterification of 50% by HCl, NaOH, and orange pectin esterase, respectively. The three partially saponified pectins were fractionated by chromatography on diethylaminoethyl-cellulose columns. The pectins saponified by HCl and NaOH were largely homogeneous, but the pectin saponified by enzyme could be separated into large fractions of very different degrees of esterification. Orange pectin esterase seems to de-esterify adjacent COOCH<sub>3</sub> groups of a macromolecule by a single-chain mechanism.

Agrikulturchemisches Institut  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

<sup>2)</sup> H. NEUKOM, H. DEUEL, W. J. HERI & W. KÜNDIG, *Helv.* 43, 64 (1960).

## 241. Kationenaustausch an Stärkephosphat<sup>1)</sup>

17. Mitteilung über Ionenaustauscher<sup>2)</sup>

von F. Wettstein, H. Neukom und H. Deuel

(25. IX. 61)

Die meisten Stärkepräparate adsorbieren Kationen nur bei alkalischer Reaktion<sup>3)</sup>. Die Kartoffelstärke verhält sich wegen eines geringen Gehaltes an PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>-Gruppen als Kationenaustauscher<sup>4)</sup>. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Kationenaustausch an vernetztem Stärkephosphat hoher Austauschkapazität. Dieser Austauscher lässt gegenüber den üblichen Harzen mit SO<sub>3</sub>H- und COOH-Gruppen abweichende Ionenselektivitäten erwarten, z. B. eine stärkere Fixierung von Schwermetall-Ionen. Das vernetzte Stärkephosphat besitzt einbasische PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Gruppen (Monoester bei stark saurer Reaktion und Diester) und zweibasische PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Gruppen (Monoester bei schwach saurer bis alkalischer Reaktion). Die PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Gruppen können mit gewissen Kationen viergliedrige Chelatringe<sup>5)</sup> bilden. Für die Ionenselektivität soll auch die ausgeprägte Polarisierbarkeit<sup>6)</sup> der Phosphorsäuregruppen von Bedeutung sein. An der Ionenfixierung des Stärkephosphates können auch die alkoholischen OH-Gruppen beteiligt sein.

<sup>1)</sup> Auszug aus Diss. F. WETTSTEIN, ETH, Zürich 1960.

<sup>2)</sup> 16. Mitteilung: W. HERI, H. NEUKOM & H. DEUEL, *Helv.* 44, 1945 (1961).

<sup>3)</sup> H. W. LEACH, T. J. SCHOCH & E. F. CHESSMAN, *Stärke* 13, 200 (1961).

<sup>4)</sup> S. WINKLER, *Stärke* 12, 35 (1960).

<sup>5)</sup> J. A. R. GENGE & J. E. SALMON, *J. chem. Soc.* 1959, 1459.

<sup>6)</sup> P. H. TEUNISSEN & H. G. BUNGENBERG DE JONG, *Kolloid-Beih.* 48, 33 (1938).

In der Literatur finden sich – abgesehen von Messungen der Komplexbildung niedermolekularer Phosphate mit metallischen Kationen – zahlreiche Beobachtungen über den Kationenaustausch an Polyphosphaten, an unlöslichen anorganischen Phosphaten (z. B. des  $Ti^{4+}$  und  $Zr^{4+}$ ), an natürlichen polymeren Phosphorsäureestern (z. B. Nucleinsäuren), an phosphorylierten Polysacchariden (vor allem an Cellulosephosphat) und an synthetischen organischen Austauschern mit  $PO_3H_2$ -Gruppen<sup>1)</sup>. Wiederholt hat man bei diesen Phosphaten eine Umkehrung der lyotropen Ionenreihen festgestellt<sup>6) 7)</sup>. Zudem hat man sehr hohe Selektivitäten für mehrwertige Kationen, wie  $UO_2^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  und  $Th^{4+}$ , ermittelt. Austauschisothermen sind selten mitgeteilt worden, z. B. für Cellulosephosphat<sup>8)</sup>.

Stärkepräparate lassen sich mit  $POCl_3$  in Pyridin in wasserlösliche Stärkephosphate überführen<sup>9)</sup>. Werden Stärkekörner zunächst durch azeotrope Destillation mit Pyridin entwässert und dann mit  $POCl_3$  in Pyridin behandelt, so werden Mono-, Di- und Triester der  $H_3PO_4$  mit den OH-Gruppen der Stärke gebildet<sup>10)</sup>. Dabei bleiben die Stärkekörner erhalten, und die Stärkemakromolekeln werden miteinander vernetzt. Die phosphorylierten Stärkekörner sind selbst in kochendem Wasser unlöslich; sie werden von Jod nicht blau gefärbt. Dieses Stärkephosphat enthält zudem an C gebundenes Cl. Es wirkt als Kationenaustauscher<sup>10)</sup> und soll zur Entfernung unerwünschter Metallionen, z. B. aus Speiseöl<sup>11)</sup>, brauchbar sein.

Nach Vorschriften der Literatur<sup>10)</sup> wurden aus Maisstärke zwei Stärkephosphate gewonnen. Ein Stärkephosphat wurde zusätzlich nach partieller Neutralisation mit Diazomethan behandelt, um einen Kationenaustauscher mit erhöhtem Verhältnis von stark zu schwach sauren Gruppen zu erhalten. Aus den Elementaranalysen und elektrometrischen Titrationen (in 1,65N  $NaClO_4$  mit 0,1N  $NaOH$ <sup>1)</sup>) wurden die Anteile der Phosphorsäure, die in den 3 Stärkephosphaten als Mono-, Di- und Triester gebunden sind, berechnet (Tab. 1).

Tabelle 1. Charakterisierung vernetzter Stärkephosphate

	Elementaranalysen				Titrationen					$H_3PO_4$ als		
	P %	Cl %	N %	(O)- $CH_3$ %	stark saure Gruppen		schwach saure Grp.		total*) mÄq./g	Mono-   Di-   Tri- ester gebunden		
					mÄq./g	%	mÄq./g	%		mÄq./g	%	%
Stärkephosphat 1	10,4	4,5	0,3	—	3,40	60,0	2,25	40,0	5,65	67	33	0
Stärkephosphat 2	11,6	6,9	0,3	—	3,41	62,5	2,06	37,5	5,47	55	36	9
Stärkephosphat 2 mit $CH_2N_2$ behandelt	10,3	6,0	0,47	4,97	2,28	83,5	0,45	16,5	2,73	14	55	31

\*) Entspricht der Austauschkapazität für Kationen.

Die Stärkephosphate sind bei 20° und bei pH 0 bzw. 10,2 stabil. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (1:10000) von Querschnitten der phosphorylierten Stärkekörner in der  $Fe^{3+}$ -Form waren homogen und zwar um so dunkler, je höher

7) J. J. BREGMAN & Y. MURATA, J. Amer. chem. Soc. 74, 1867 (1952); J. KENNEDY & V. J. WHEELER, Chemistry & Ind. 1959, 1577; W. WIEKER, A. GROSSMANN & E. THILO, Z. anorg. allg. Chem. 307, 42 (1960).

8) C. H. MUENDEL & W. A. SELKE, Ind. Eng. Chemistry 47, 374 (1955).

9) P. KARRER, H. KOENIG & E. USTERI, Helv. 26, 1296 (1943).

10) R. L. LOHMAR, U. S. Pat. 2575 352 (1949); R. L. LOHMAR, J. W. SLOAN & C. R. RIST, J. Amer. chem. Soc. 72, 5717 (1950).

11) J. C. COWAN & C. D. EVANS, U. S. Pat. 2626951 (1953).

die  $\text{Fe}^{3+}$ -Beladung war. Die Phosphorylierung ist also bis zu Dimensionen von ca.  $0,1 \mu$  gleichmässig durch das ganze Stärkekorn erfolgt. Bei nur schwach phosphorylierten Stärkekörnern in der  $\text{Hg}^{2+}$ -Form wurde eine grössere Dunkelfärbung an den äusseren Oberflächen und in Nachbarschaft von Hohlräumen beobachtet<sup>12)</sup>. Kinetische Messungen des Kationenaustausches am Stärkephosphat 1 haben gezeigt, dass  $\text{Cu}^{2+}$  in wenigen Minuten  $\text{H}^+$  bis zur Gleichgewichtseinstellung verdrängt. Die Kationen können wohl in einem Kapillarsystem, das bei einer Vergrösserung von 1:10000 noch nicht sichtbar ist, rasch ins Innere der Stärkekörner diffundieren und von hier aus langsamer in die schlechter zugänglichen Bereiche der Körner wandern. Das sehr stark fixierte  $\text{Fe}^{3+}$  wird vom Stärkephosphat 1 bedeutend langsamer aufgenommen. Zur Entfernung unerwünschter  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, z. B. aus Getränken, dürfte deshalb Cellulosephosphat, das reicher an äusseren Oberflächen ist und selbst  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen sehr rasch aufnimmt, brauchbarer als Stärkephosphat sein<sup>1)</sup>.

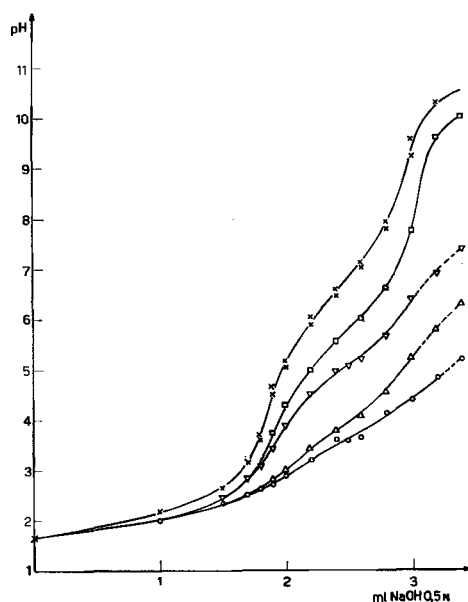


Fig. 1. Titration von Stärkephosphat in Gegenwart von Perchloraten zweiwertiger Kationen  
 1,5 mÄq. Stärkephosphat 2; 75 ml; 1N  $\text{NaClO}_4$ ; 0,02N  $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ ;  
 × ohne  $\text{M}^{2+}$ , □  $\text{Ca}^{2+}$ , ▽  $\text{Ni}^{2+}$ , △  $\text{Zn}^{2+}$ , ○  $\text{Cu}^{2+}$

Durch *Titrationen*, die in ähnlicher Weise wie zur Bestimmung von Komplexbildungskonstanten niedermolekularer Verbindungen durchgeführt wurden, lässt sich auch die Ionenselektivität von Polyelektrolyten studieren<sup>13)</sup>. pH-Senkungen sind nur dann für die Selektivität eines Kationenaustauschers charakteristisch, wenn die Hydrolyse metallischer Kationen vernachlässigt werden darf. In Fig. 1 sind die

<sup>12)</sup> R. L. WHISTLER & W. W. SPENCER, Arch. Biochemistry Biophysics 87, 137 (1960).

<sup>13)</sup> H. MORAWETZ, A. M. KOTLIAR & H. MARK, J. phys. Chemistry 58, 19 (1954); A. M. KOTLIAR & H. MORAWETZ, J. Amer. chem. Soc. 77, 3692 (1955); H. P. GREGOR, L. B. LUTTINGER & E. M. LOEBL, J. phys. Chemistry 59, 34, 366 (1955).

Titrationen von Stärkephosphat in Gegenwart äquivalenter Mengen an Perchloraten zweiwertiger Kationen dargestellt. Die durch die zweiwertigen Ionen bedingten pH-Senkungen sind im Bereich der Neutralisation der stark sauren Gruppen gering. Bei Neutralisation der schwach sauren Gruppen nehmen die pH-Senkungen und damit auch die Ionenselektivitäten in folgender Reihenfolge zu:  $\text{Ca}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ .

Es wurden noch eine Reihe von Kationenaustausch-Gleichgewichten am Stärkephosphat gemessen, und zwar zwischen dem metallischen Kation  $\text{M}^+$ , dessen Selektivität ermittelt werden soll, und dem Referenz-Ion  $\text{R}^+$  (z. B.  $\text{H}^+$  oder  $\text{Ca}^{2+}$ ). Es bedeuten:

$X_M$  bzw.  $X_R$ : Äquivalentbruch von  $\text{M}^+$  bzw.  $\text{R}^+$  in der Lösung,

$\bar{X}_M$  bzw.  $\bar{X}_R$ : Äquivalentbruch von  $\text{M}^+$  bzw.  $\text{R}^+$  am Austauscher, und

$K_{sR}^M = \frac{\bar{X}_M}{\bar{X}_R} \cdot \frac{X_R}{X_M}$  = Selektivitätskoeffizient für  $\text{M}^+$  gegenüber  $\text{R}^+$ .

Bei der graphischen Darstellung der Austauschgleichgewichte wird  $\bar{X}_M$  gegen  $X_M$  oder  $K_{sR}^M$  gegen  $\bar{X}_M$  aufgetragen.

Die Alkali-Ionen wurden selbst im sauren Gebiet, in dem nur ein Austausch an den stark sauren Gruppen des Stärkephosphats stattfindet, schwächer als die  $\text{H}^+$ -Ionen gebunden. Beim  $\text{Na}^+$ - $\text{K}^+$ -Austausch nahm mit zunehmender Belegung der schwach sauren Gruppen mit Alkali-Ionen (die restlichen Gruppen sind mit  $\text{H}^+$  belegt) die Selektivität für  $\text{Na}^+$  zu.  $K_{sK}^{\text{Na}}$  beträgt für die stark sauren Gruppen 0,7 und für die schwach sauren 2,2; ähnliche Verhältnisse wurden an einem Phosphoniumharz gefunden<sup>14)</sup>.

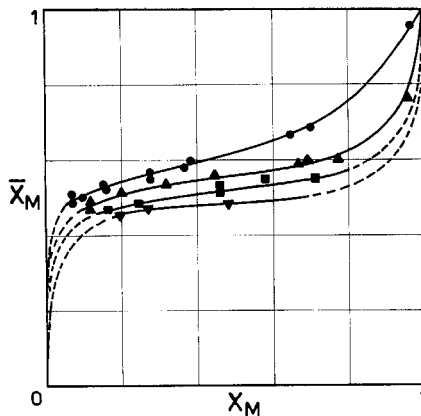


Fig. 2.  $\text{M}^{2+}$ - $\text{H}^+$ -Austauschgleichgewichte an Stärkephosphat

Stärkephosphat 1; 20°; Aussenlösung 0,001N  $\text{ClO}_4^-$ ; ●  $\text{Cu}^{2+}$ , ▲  $\text{Zn}^{2+}$ , ■  $\text{Ca}^{2+}$ , ▼  $\text{Ni}^{2+}$

Beim Austausch zweiwertiger Kationen gegen  $\text{H}^+$  am bifunktionellen Stärkephosphat wurden S-förmige Gleichgewichtskurven erhalten (Fig. 2). Eine ähnliche Kurve wurde bereits für den Austausch  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{H}^+$  an Cellulosephosphat beobachtet<sup>8)</sup>. Die stark sauren Gruppen des Stärkephosphates sind selektiver für die zweiwertigen

<sup>14)</sup> J. J. BREGMAN, Ann. New York Acad. Sci. 57, 125 (1953).

Kationen und die schwach sauren Gruppen für  $H^+$ .  $Mg^{2+}$  wird etwas schwächer und  $Ba^{2+}$  unbedeutend stärker als  $Ca^{2+}$  eingetauscht.  $Fe^{3+}$  wird noch viel selektiver als  $Cu^{2+}$  aufgenommen; genaue Gleichgewichtskurven lassen sich für  $Fe^{3+}$  jedoch schwer messen. Selbst aus 0,1N  $HClO_4$  (Fig. 2: 0,001N) wird  $Fe^{3+}$  noch sehr selektiv fixiert:  $K_{sH}^{Fe} = 160$ ,  $K_{sH}^{Cu} = 0,2$ .

Beim Austausch zweiwertiger Schwermetall-Kationen  $M^{2+}$  gegen  $Ca^{2+}$  wurde die Gesamtbelegung mit zweiwertigen Kationen am Stärkephosphat variiert (Fig. 3). Die restlichen Gruppen sind mit  $H^+$  belegt. Der Äquivalentbruch  $\bar{X}_M$  bezieht sich auf die Gesamtbelegung mit zweiwertigen Kationen ohne  $H^+$ . Die Selektivitätskoeffizienten für die Schwermetall-Ionen nehmen mit zunehmender Gesamtbeladung des Stärkephosphates mit zweiwertigen Ionen stark zu. Bei den niedrigsten Gesamtbeladungen sind nur die stark sauren Gruppen des Stärkephosphates am Austausch beteiligt. 62,5% der Austauschkapazität stellen ja beim Stärkephosphat 2 stark saure Gruppen dar. An diesen Gruppen werden die Schwermetall-Ionen wenig selektiv fixiert. Die Selektivitätskoeffizienten nehmen mit steigendem  $\bar{X}_M$  ab, und zwar um so ausgeprägter, je höher die Gesamtbelegung mit zweiwertigen Kationen ist. All diese Feststellungen sprechen dafür, dass die zweibasischen  $PO_4^{2-}$ -Gruppen eine bedeutend höhere Selektivität für die Schwermetall-Kationen als die einbasischen  $PO_4^-$ -Gruppen besitzen.

Aus den Ergebnissen der Fig. 3 wurden die Selektivitätskoeffizienten getrennt für die  $PO_4^-$ - und  $PO_4^{2-}$ -Gruppen berechnet (Tab. 2). Es wurde dabei vorausgesetzt,

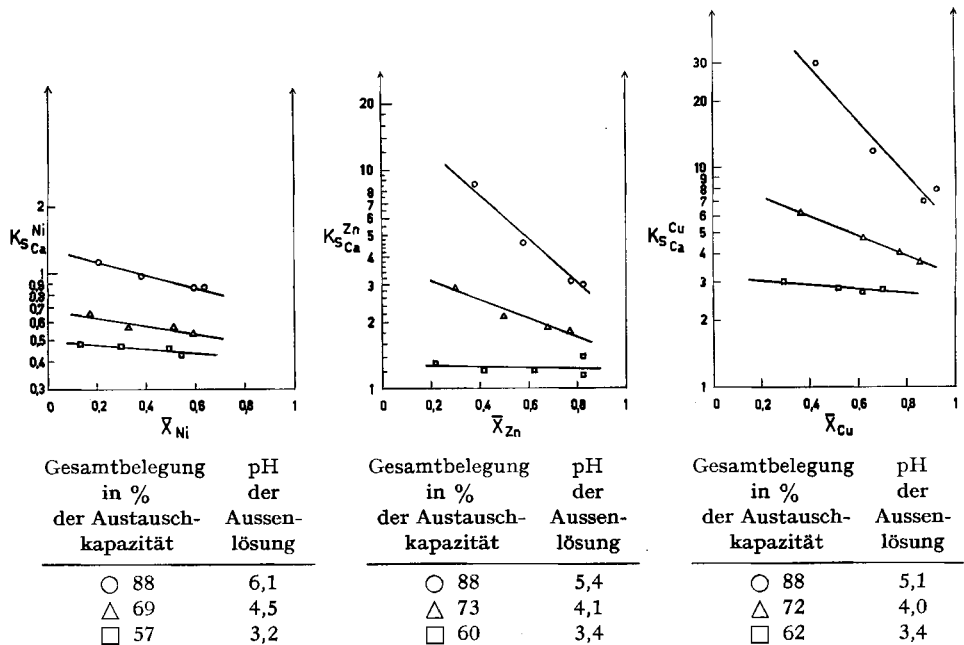


Fig. 3.  $M^{2+}-Ca^{2+}$ -Austauschgleichgewichte an Stärkephosphat bei verschiedener Gesamtbelegung mit zweiwertigen Kationen

Stärkephosphat 2, stark saure Gruppen 62,5% der Austauschkapazität; 20°; Aussenlösung 0,001N  $ClO_4^-$

dass die Koeffizienten für die  $\text{PO}_4^-$ -Gruppen sich bei zunehmender Belegung von  $\text{PO}_4^{2-}$ -Gruppen nicht ändern<sup>1)</sup>. Es ergibt sich, dass die Selektivitätskoeffizienten für die  $\text{PO}_4^{2-}$ -Gruppen von  $\bar{X}_M$  weitgehend unabhängig sind. Die zweibasischen Gruppen sind also für Schwermetall-Ionen bedeutend selektiver als die einbasischen Gruppen. Die Selektivitätsunterschiede für  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  am Stärkephosphat sind viel grösser als an Sulfonsäureaustauschern<sup>15)</sup>. Es ist daher verständlich, dass z. B.  $\text{Cu}^{2+}$  von  $\text{Ni}^{2+}$  durch Ionenaustausch-Chromatographie an Cellulosephosphat leicht getrennt werden kann<sup>16)</sup>.

Tabelle 2. Selektivitätskoeffizienten der ein- und zweibasischen Gruppen des Stärkephosphates für zweiwertige Schwermetall-Kationen gegenüber  $\text{Ca}^{2+}$  (vgl. Fig. 3)

M	$K_{Ca}^M$	
	$\text{PO}_4^-$ -Gruppen	$\text{PO}_4^{2-}$ -Gruppen
$\text{Ni}^{2+}$	0,47	ca. 2
$\text{Zn}^{2+}$	1,3	ca. 10
$\text{Cu}^{2+}$	2,8	ca. 75

Analoge Austauschversuche wie am Stärkephosphat 2 (mit 37,5% schwach sauren Gruppen) wurden noch am mit Diazomethan veresterten Stärkephosphat (mit nur 16,5% schwach sauren Gruppen) durchgeführt<sup>1)</sup>. An diesem Austauscher nimmt bei steigender Gesamtbelegung mit zweiwertigen Kationen der Gehalt an  $\text{PO}_4^{2-}$ -Gruppen nur wenig zu. Entsprechend stieg die Selektivität für Schwermetall-Ionen mit steigender Gesamtbelegung mit zweiwertigen Kationen auch nur sehr wenig an. Dieser Austauscher besass auch nur eine relativ geringe Selektivität für  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  gegenüber  $\text{Ca}^{2+}$ .

### Experimenteller Teil

**Herstellung der Kationenaustauscher.** – *Stärkephosphat 1.* Die Phosphorylierung erfolgte nach der Methode von LOHMAR, SLOAN & RIST<sup>10)</sup>. 25 g Maisstärke wurden lufttrocken in 150 ml Pyridin suspendiert und dann 50 ml Pyridin abdestilliert. Nun wurde die Stärke in total 200 ml Pyridin mit 19 ml  $\text{POCl}_3$  3 Std. bei 70° umgesetzt. Das Stärkephosphat wurde abgenutscht, in Wasser suspendiert und mit NaOH auf pH 8,5 gebracht. Darauf wurde mehrmals mit Wasser und anschliessend fünf Tage mit total 8 l 0,1N HCl ausgewaschen. Das Stärkephosphat enthielt noch wenige mit Jod blau färbbare Stärkekörner.

*Stärkephosphat 2.* Die Maisstärke wurde erst durch mehrmalige Sedimentation in Wasser von den feinsten Stärkekörnern befreit und dann wie oben phosphoryliert. Das Derivat wurde dreimal in einer Tetrachlorkohlenstoff-Benzol-Mischung der Dichte 1,50 suspendiert. Die mit Jod färbbaren Körner schwammen obenauf und wurden abzentrifugiert. Zur Überführung in die H-Form wurde das Derivat kurz mit verd. HCl gewaschen.

*Veresterung von Stärkephosphat 2 mit Diazomethan.* 20 g Stärkephosphat 2, deren stark saure Gruppen mit  $\text{Na}^+$  belegt waren, wurden mit einer Ätherlösung, die 6 g  $\text{CH}_2\text{N}_2$  enthielt und auf  $-18^\circ$  abgekühlt worden war, versetzt. Die Suspension wurde von Zeit zu Zeit leicht geschüttelt und bei  $-18^\circ$  48 Std. aufbewahrt. Das Stärkephosphat 2 enthielt – aus dem Anteil an Mono-, Di- und Triester berechnet – 1,54 Esterbindungen pro Phosphatgruppe; die mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  veresterte Stärke 2,18. Pro Phosphatgruppe wurde 0,64  $\text{OCH}_3$ -Gruppe eingeführt. Bei einem Gehalt von

<sup>15)</sup> T. R. E. KRESSMAN & J. A. KITCHENER, J. chem. Soc. 1949, 1201; O. D. BONNER & L. L. SMITH, J. phys. Chemistry 61, 326 (1957).

<sup>16)</sup> C. S. KNIGHT, Nature 183, 165 (1959).

10,3% P entspricht dies aber nur einem Methoxylgehalt – als  $\text{CH}_3$  berechnet – von 3,16%. Die restlichen Methoxylgruppen (1,81%) müssen als Methyläther ans Stärkegerüst gebunden sein. Stärke wird durch  $\text{CH}_2\text{N}_2$  leicht veräthert<sup>17)</sup>. Bei der obigen Berechnung wird vorausgesetzt, dass durch  $\text{CH}_2\text{N}_2$  keine Phosphorsäureester gespalten werden.

**Titrationenkurven.** – In 125-ml-Polyäthylenflaschen<sup>1)</sup> wurden je 1,5 mÄq. Stärkephosphat 2 eingewogen und mit 75 ml einer Lösung versetzt, die bezüglich der Perchlorate zweiwertiger Metalle 0,02N und bezüglich  $\text{NaClO}_4$  1,0N war. Für jede Ionenart wurden zwei Versuche in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei Zimmertemperatur angesetzt. Die Flaschen wurden auf einer Maschine geschüttelt. Vorversuche hatten ergeben, dass das Gleichgewicht nach vier bis sechs Std. erreicht war. Im Hauptversuch wurde jeweils am Morgen und am Abend der pH-Wert direkt in der Suspension mit einer Glas-Kalomel-Elektrode und einem pH-Meter (Typ E 196 S der METROHM AG., Herisau) gemessen. Anschliessend an jede pH-Messung wurde so viel 0,5N NaOH zugegeben, dass die beiden Ansätze mit den gleichen Metallkationen aufeinanderfolgende Punkte der Titrationskurven ergaben. Die Titrationskurven der Fig. 1 sind im pH-Bereich, in dem in der Lösung keine messbare Hydrolyse der Metallionen eintritt, ausgezogen. Bei höherem pH sind sie gestrichelt.

**Kationenaustausch-Gleichgewichte.** – Es wurde stets bei 20° mit einer 0,001N Aussenlösung und mit  $\text{ClO}_4^-$  als Anion gearbeitet. Für die Gleichgewichte mit  $\text{H}^+$  als Referenz-Ion (Fig. 2) wurden 100 mg bis 2 g lufttrockenes Stärkephosphat 1 in der  $\text{H}^+$ -Form in Polyäthylenflaschen eingewogen und mit 1 l 0,001N Perchloratlösung versetzt. Die Flaschen wurden von Zeit zu Zeit von Hand geschüttelt. Nach einem Tag wurden die Aussenlösungen analysiert. Die zweiwertigen Metallkationen wurden komplexometrisch und die  $\text{H}^+$ -Ionen elektrometrisch titriert. – Für die Gleichgewichte mit Schwermetall-Kationen und  $\text{Ca}^{2+}$  als Referenz-Ion (Fig. 3) wurde je 1 mÄq. von Stärkephosphat 2 oder von zusätzlich mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  verestertem Stärkephosphat in der  $\text{H}^+$ -Form in Polyäthylenflaschen eingewogen und mit verschiedenen Mengen 0,02N  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  partiell neutralisiert. Dann wurde in wechselndem Verhältnis  $\text{Ca}^{2+}$ - und Schwermetall-Perchlorat zugegeben. Das Volumen der Lösung war 1 l. Um bei hoher Laugenzugabe das Verhältnis von  $\text{Ca}^{2+}$  zu den Schwermetall-Kationen genügend variieren zu können, wurde bei einigen Ansätzen nach einigen Stunden ein aliquoter Teil der Lösung dekantiert und analysiert. Nun wurde ein gleiches Volumen reine Schwermetallperchlorat-Lösung zugesetzt. Es wurde von Zeit zu Zeit von Hand geschüttelt. Die Aussenlösung wurde nach zwei Tagen analysiert.  $\text{Ca}^{2+}$  wurde in Gegenwart der Schwermetall-Kationen komplexometrisch titriert, nachdem die Schwermetall-Kationen mit KCN getarnt worden waren. Zusätzlich wurde die Summe von  $\text{Ca}^{2+}$  und den Schwermetall-Kationen komplexometrisch titriert. Der Beginn der Hydrolyse ist in den Titrationskurven an dem dadurch bedingten Umschlagspunkt ersichtlich. In keinem Fall war dieser Umschlagspunkt erreicht.

In verdankenswerter Weise wurden die Elementaranalysen vom mikroanalytischen Laboratorium der CIBA AG., Basel, und die elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Herrn Dr. M. S. BUTTROSE, Institut für allgemeine Botanik und Pflanzenphysiologie, ETH Zürich, ausgeführt. Diese Arbeit wurde durch Mittel aus dem WEINBAUFONDS DES EIDG. VOLKSWIRTSCHAFTS-DEPARTEMENTES und aus der EIDG. STIFTUNG ZUR FÖRDERUNG SCHWEIZERISCHER VOLKSWIRTSCHAFT DURCH WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNG ermöglicht; wir danken bestens für diese Unterstützung.

#### SUMMARY

Cross-linked starch phosphate was prepared with  $\text{POCl}_3$  in pyridine. The exchange capacity of this bifunctional exchanger, with 62% strong and 38% weak acid groups, was 5.5 meq. per g.

By titration of the starch phosphate with alkali in the presence of small amounts of the perchlorates of divalent cations, the following selectivity series was obtained:  $\text{Ca}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ .

Cation exchange equilibria were studied by the single batch method. – The selectivity is  $\text{Na}^+ < \text{K}^+$  for the strong acid groups and  $\text{K}^+ < \text{Na}^+$  for the weak

<sup>17)</sup> L. SCHMID & M. ZENTNER, *Mh. Chem.* 49, 111 (1928).

ones. – S-shaped equilibrium curves were obtained with divalent metal cations and  $H^+$  as reference ion. The strong acid groups are more selective for the divalent cations, the weak ones for  $H^+$ .  $Fe^{3+}$  is fixed very selectively under acidic conditions, though it is taken up rather slowly. – The selectivity for  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , and  $Cu^{2+}$  with  $Ca^{2+}$  as reference ion increases strongly with increasing saturation of the exchanger with divalent cations, the remaining groups of the exchanger being in the  $H^+$ -form. Calculations showed much higher selectivity coefficients for the dibasic  $PO_4^{2-}$  than for the monobasic  $PO_4^-$  groups. Correspondingly a starch phosphate, the weak acid groups of which were partially esterified by diazomethane, was much less selective for divalent metal cations.

Agrikulturchemisches Institut  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

---

## 242. Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Tritium, Radiokohlenstoff und Radioschwefel in beliebigem organischem Probenmaterial mittels des Flüssigkeits-Scintillations-Zählers

von F. Kalberer und J. Rutschmann

(28. IX. 61)

### 1. Einleitung

Für die Bestimmung der im Titel genannten schwachen  $\beta$ -Strahler, welche sowohl in der organischen Chemie wie auch für biologische Untersuchungen die am meisten verwendeten Radioisotope sind, gewinnt der Flüssigkeits-Scintillations-Zähler immer mehr an Bedeutung. Im Prinzip ist die Radioaktivitätsmessung sehr einfach, indem man die Substanz zusammen mit dem Scintillator löst und die Lösung zur Zählung bringt. Das für den Scintillationseffekt günstigste Lösungsmittel, Toluol, ist aber für viele Substanzen, insbesondere für Proben biologischen Materials, ungeeignet, und ausserdem wird die Zählhausbeute durch gefärbte Lösungen sowie durch quen- chende und fluoreszierende Verbindungen in unterschiedlicher Weise beeinflusst. Das Löslichkeitsproblem und die Notwendigkeit, die Zählhausbeute der verschieden- artigen Messproben mittels radioaktiver Standardlösungen zu ermitteln, sind schwer- wiegende Nachteile der Methode, insbesondere dann, wenn das Analysenmaterial sehr heterogen ist. Über die verschiedenen Versuche, diese Schwierigkeiten zu be- heben, ist in zusammenfassenden Arbeiten berichtet worden<sup>1) 2)</sup>.

Eine wesentliche Voraussetzung für exakte Messungen der schwachen  $\beta$ -Strahler, insbesondere von Tritium, besteht darin, dass alle Proben eines bestimmten Isotops in derselben chemischen Form zur Zählung gelangen. Das wird am einfachsten durch eine Verbrennung erreicht, in welcher bei geeigneter Lenkung aus beliebigem Proben- material stets Wasser, Kohlendioxid bzw. Schwefeltrioxid als Endprodukte er- halten werden. Die bisher üblichen Verbrennungsmethoden für die Bestimmung

<sup>1)</sup> C. G. BELL & F. N. HAYES, Liquid Scintillation Counting, Pergamon Press, New York 1958.

<sup>2)</sup> J. D. DAVIDSON & P. FEIGELSON, Intern. J. appl. Radiation and Isotopes 2, 1 (1957).