

## Ion Exchange and its Applications

Konferenz der Society of Chemical Industry

London, 5. bis 7. April 1954

Ziel dieses Symposium war es, dem nicht unmittelbar auf dem Gebiet des Ionenaustauschs Arbeitenden einen knappen, aber gründlichen Einblick in den heutigen Stand der Theorie zu vermitteln, die Möglichkeiten des Ionenaustauschs aufzuzeigen, und an Hand einiger geschickt ausgewählter Beispiele die Vielfalt der technischen und analytischen Anwendung dem Praktiker vor Augen zu führen. Wenn einige der Vorträge auch wenig an grundsätzlich Neuem brachten, so sind sie doch von großem Wert für jeden, der sich in das Gebiet einarbeiten will.

### I. Theorie

C. W. DAVIES, Aberystwyth: *Introduction*.

K. W. PEPPER, Egham und D. K. HALE, Teddington: *Ion-exchange resins. Structure, synthesis, and general properties*.

Vortr. gaben eine Reihe von Herstellungsvorschriften an. Als typische Beispiele wählen sie u. a. die neueren Typen auf Styrol-Basis<sup>1</sup>), dem schwach basischen Wofatit C, stark basische Austauscher mit quaternären Ammonium-Gruppen<sup>2</sup>) und schwach basische wie Wofatit M. Für die heutigen Vorstellungen über Austausch-Gleichgewichte und Kinetik sind die Arbeiten von Gregor<sup>3</sup>), Glueckauf<sup>4</sup>) und Davies<sup>5</sup>) bzw. von Boyd und Mitarbeitern<sup>6</sup>) bahnbrechend geworden. Besonders vielfältig ist die Entwicklung von Austauschern, die innere Komplexe (Chelate) bilden<sup>7</sup>), von Ionenaustauscher-Membranen<sup>8</sup>) und von Elektronen-austauschern<sup>9</sup>).

J. A. KITCHENER, London: *Ion-exchange equilibria and kinetics, a critique of the present state of the theory*.

Ionenaustauscher bevorzugen bestimmte Ionen vor anderen, und zwar im allgem. Ionen höherer vor solchen niedrigerer Ladung und in hydratisiertem Zustand kleinere vor größeren. Gregor<sup>3</sup>) führt dies auf den Quellungsdruck im Austauschergel zurück, doch können sich andere Effekte wie Polarisierbarkeit, Ionenpaarbildung, Londonische Wechselwirkungskräfte<sup>4, 10</sup>), und bei großen Ionen Siebwirkung der Poren überlagern<sup>11</sup>).

Geschwindigkeitsbestimmend für den Ionenaustausch ist die Diffusion der Ionen im Inneren des Austauschers oder durch einen umgebenden Film<sup>12</sup>). Unabhängige Messung der Diffusionskoeffizienten in Austauschern bestätigen die theoretischen Vorstellungen<sup>13</sup>). Langsamer Austausch an schwach sauren bzw. basischen Austauschern kann mit geringeren Konzentrationsgradienzen infolge unvollständiger Dissoziation erklärt werden<sup>13</sup>).

E. GLUECKAUF, Harwell: *Principles of operation of ion-exchange columns*.

(Ausführlicher Abdruck in Chem.-Ing.-Technik vorgesehen).

### II. Anwendungen in der Industrie

W. HAGGE, Leverkusen: *The use of ion exchangers for demineralizing plant in industry*.

Die Entsalzung von Wasser im Zweistufen-Verfahren verläuft nach dem Schema:

H-Austauscher + NaCl → Na-Austauscher + HCl (Entbasung)  
O-H-Austauscher + HCl → Cl-Austauscher + H<sub>2</sub>O

<sup>1)</sup> G. F. d'Alelio, U.S.P. 2366007; 1944.

<sup>2)</sup> Rohm & Haas Co., Brit.P. 654706, 1948; Dow Chemical Co., Brit.P. 683400, 1952; A. R. Hawdon, G. R. Powell, D. Marmion u. S. L. Thomas, diese Ztschr. 64, 341 [1952].

<sup>3)</sup> H. P. Gregor, J. Amer. chem. Soc. 73, 642 [1951].

<sup>4)</sup> E. Glueckauf, Proc. Roy. Soc. A 214, 207 [1952].

<sup>5)</sup> C. W. Davies u. G. D. Yeoman, Trans. Faraday Soc. 49, 975 [1953].  
<sup>6)</sup> G. E. Boyd, A. W. Adamson u. L. S. Myers Jr., J. Amer. chem. Soc. 69, 2836 [1947].

<sup>7)</sup> H. P. Gregor, M. Talfer, L. Cittarel u. E. I. Becker, Ind. Engng. Chem. 44, 2834 [1952].

<sup>8)</sup> M. R. J. Wyllie u. H. W. Patnode, J. Phys. Chemistry 54, 204 [1950]. Vgl. hierzu auch G. Manecke, Z. Elektrochem. 55, 475 [1951] u. Z. physik. Chem. 201, 193 [1952].

<sup>9)</sup> Vgl. G. Manecke, diese Ztschr. 65, 111 [1953].

<sup>10)</sup> T. R. E. Kressman u. J. A. Kitchener, J. chem. Soc. [London] 1949, 1208.

<sup>11)</sup> Vgl. R. W. Richardson, nachstehender Vortrag.

<sup>12)</sup> K. S. Spiegler u. C. D. Coryell, J. Phys. Chemistry 57, 687 [1953]. Vgl. auch R. Schögl, diese Ztschr. 65, 111 [1953].

<sup>13)</sup> Vgl. Z. Elektrochem. 57, 182 [1953]; Diskussion zum Vortrag K. Haagen.

Hohe Kapazität, Wirksamkeit und Arbeitgeschwindigkeit werden von den Austauschern gefordert. Soll der Anionenaustauscher auch die Anionen schwacher Säuren (Silicat, Carbonat) entfernen, muß er hinreichend stark basisch sein. Da in der ersten Stufe Säure entsteht, die der Entbasung entgegenwirkt, kann es bei hohen Salzgehalten nötig werden, Vielstufen-Verfahren anzuwenden, in denen ein zwischengeschalteter Anionenaustauscher vor vollständiger Entbasung die bereits gebildete Säure aufnimmt. Um Schwierigkeiten infolge der unterschiedlichen Bindungsfestigkeiten der Ionen zu umgehen und Regeneriermittel einzusparen, finden gelegentlich vielstufige Anlagen Verwendung, die mit schwach und stark sauren bzw. basischen Filtern und CO<sub>2</sub>-Entgaser arbeiten. Ähnliche Möglichkeiten wie für Wasser bestehen für Zuckersäfte, Glycerin und andere Polyalkohole, sowie Molke.

W. J. M. COOK: *Water treatment and mixed-bed deionization*.

Ein Mischbett enthält eine innige Vermengung von Kationen- und Anionenaustauschern. Es entfernt Kationen und Anionen gleichzeitig. Das pH des durchfließenden Wassers bleibt praktisch konstant. Es hat deshalb die Vorteile eines Verfahrens mit beliebig vielen Stufen. Zur Regenerierung trennt man Kationen- und Anionenaustauscher auf Grund ihrer verschiedenen Dichten durch Aufschämmen<sup>14</sup>). Mischbetten sind im Betrieb im allgemeinen teurer als Mehrstufen-Verfahren, liefern dafür aber Leitfähigkeitswasser höchster Reinheit (etwa 5-10<sup>-8</sup> Siemens)<sup>15</sup>).

F. GERSTNER, Dormagen: *Recovery of copper from the spinning waste waters of cuprammonium rayon and staple fibre by means of ion exchangers<sup>16</sup>*.

T. R. E. KRESSMAN, London: *Ion-exchange materials in the metallurgical industries*.

Ionenaustauscher leisten wertvolle Dienste in der Entfernung von Fe aus phosphorsauren Beizen<sup>17</sup>), von Fe, Al und Cr(III) aus Chromsäure-Bädern<sup>18</sup>), und zur Rückgewinnung von Cu, Zn<sup>19</sup>) und anderen Metallen. Vorteile bringt in der Elektroplattierung die Verwendung entsalzten Wassers.

### III. Anwendungen in der organischen und analytischen Chemie

G. H. OSBORN, Wimborne (Dorset): *Analytical aspects of ion-exchange resins*.

Vortr. behandelt besonders „Ion-exclusion“<sup>20</sup>), Elektronenaustauscher<sup>9</sup>) und die Auflösung schwer löslicher Substanzen durch Schütteln mit Austauschern (z. B. SrSO<sub>4</sub> oder CaF<sub>2</sub> mit Kationenaustauscher in H-Form).

F. H. BURSTALL und R. A. WELLS, Teddington: *Studies on the recovery of gold from cyanide solution by ion exchange<sup>21</sup>*.

E. C. POTTER und J. F. MORESBY, London: *The use of cation-exchange in the determination of copper and iron dissolved at very low concentrations in water*.

Zur Bestimmung von Spuren von Kupfer und Eisen in reinem Wasser ist eine Anreicherung bis über die Erfassungsgrenze analytischer Methoden nötig. Schneller und billiger als Eindampfen führt Ionenaustausch zum Ziel. Das Wasser wird über einen Kationenaustauscher (Zeokarb 225) in H<sup>+</sup>-Form geleitet und gibt dort die Metallkationen ab. Anschließend werden diese mit einer kleinen Menge 5n HCl eluiert und analytisch bestimmt. Das Verfahren liefert richtige Ergebnisse ( $\pm 10\%$ ) bis zu Gehalten von 10<sup>-8</sup>, wahrscheinlich sogar von 10<sup>-4</sup> g/l herunter. Es hat Bedeutung für die Prüfung von Kondensaten und Kesselspeisewasser.

<sup>14)</sup> Für andere Möglichkeiten der Regenerierung vgl. E. C. Herkenhoff, diese Ztschr. 66, 61 [1954] u. B. L. Turvoigly, L. Anyas-Weisz u. W. F. Graydon, ebenda 66, 185 [1954].

<sup>15)</sup> Vgl. R. Kunin u. F. X. McGarvey, Ind. Engng. Chem. 43, 734 [1951].

<sup>16)</sup> Vgl. diese Ztschr. 65, 112 [1953] u. Chem.-Ing.-Technik 26, 264 [1954].

<sup>17)</sup> T. R. E. Kressman, Iron and Steel 1951, 181.

<sup>18)</sup> Vgl. C. F. Paulson u. G. H. Saunders, Plating 40, 1005 [1953] (Chem. Abstr. 47, 11050 [1953]).

<sup>19)</sup> F. X. McGarvey, Ind. Engng. Chem. 44, 534 [1952].

<sup>20)</sup> R. M. Wheaton u. W. C. Bauman, diese Ztschr. 65, 329 [1953].

<sup>21)</sup> Vgl. diese Ztschr. 65, 521 [1953].

### J. M. HUTCHISON, Harwell: *Continuous ion-exchange.*

In einer gewöhnlichen Ionenaustauscher-Kolonne „arbeitet“ jeweils nur eine bestimmte, kleine Zone, die während des Cyclus langsam durch die Kolonne wandert bis zum Durchbruch. Die Lösung muß vor ihr eine Zone schon erschöpft, nach ihr eine noch frischen Austauschers passieren. Bei langen Kolonnen ist der Anteil arbeitenden Austauschers gering, bei kurzen ergeben sich kurze Arbeitszeiten bis zum Durchbruch und schlechte Durchbruch-Kapazität. Im kontinuierlichen Verfahren liegt — außer den üblichen Vorteilen — der Anteil arbeitenden Austauschers höher, was wegen des hohen Preises der Austauscher erwünscht ist. Sie erfordern jedoch erheblichen technischen Aufwand.

An kontinuierlichen Verfahren sind vorgeschlagen worden: eine rotierende Scheibe, die auf ihren Sektoren getrennte Austauschbetten trägt, die mit Drehung der Scheibe nacheinander die Arbeitsstufen Beladung, Regenerieren, Waschen usw. durchmachen<sup>22)</sup>, weiterhin kontinuierliche Schüttelreaktoren sowie eine Anzahl von Gegenstromverfahren, die besonders bei geringer Selektivität Bedeutung haben<sup>23)</sup>. Interessant sind hierbei folgende Varianten:

1.) Eine endlose Austauscherwurst, bestehend aus körnigem Austauscher in einem porösen Schlauch, der in regelmäßigen Abständen eingeschnürt ist, um Verrutschen der Füllung zu verhindern. Antriebs- und Führungsrollen leiten die Wurst durch drei gebogene, außen eng anliegende Röhren, durch die Lösung, Regeneriermittel bzw. Waschwasser im Gegenstrom gepumpt werden<sup>24)</sup>.

2.) Eine Serie von Kationenaustauscher-Membranen trennt ein Gefäß in einzelne, hintereinanderliegende Zellen auf. Eine Spannung wird zwischen den beiden äußersten Zellen angelegt, die die Kationen durch Membranen und Lösung zur Kathode wandern läßt. Die Wanderung wird kompensiert durch Gegenstrom von Wasser, das in Richtung Kathode → Anode durchgepumpt wird. Im stationären, kontinuierlichen Betrieb speist man eine zwei Kationen enthaltende Lösung in der Mitte ein und zieht das beweglichere Kation an der Kathodenseite, das langsamere an der Anodenseite ab. Das Verfahren macht von der unterschiedlichen Beweglichkeit der Ionen innerhalb der Membranen Gebrauch<sup>25)</sup>.

### B. A. J. LISTER, Harwell: *Ion exchange in the study of complex ions in solution.*

Da Ionenaustauscher in charakteristischer Weise zwischen Kationen, Anionen und Neutral-Molekülen unterscheiden, kann mit ihrer Hilfe die Natur eines Komplexes leicht festgestellt werden. Aus der maximalen Kapazität des Austauschers für den Komplex läßt sich die Ladung, aus dem Verteilungskoeffizienten zwischen Austauscher und Lösung die Komplex-Konstante berechnen.

### E. WEGELIN, Den Haag: *The desalting of brackish water, sea-water, and aqueous solutions.*

Elektrodialytische Entsalzungsverfahren arbeiten bisher wegen ihrer geringen Stromausbeute unwirtschaftlich. Die Stromausbeute läßt sich auf rund das Sechsfache steigern, wenn Ionenaustauschermembranen verwendet werden, weil in ihnen die Überführungszahlen für Kationen bzw. Anionen nahe bei eins liegen und sie gute Leitfähigkeiten aufweisen. Das entwickelte Aggregat, das äußerlich einer Filterpresse ähnlich sieht, besteht aus 50 Zellen, die durch Membranen von einander getrennt sind. Hierbei wechseln Kationen- und Anionenaustauschermembranen einander ab. Da diese jeweils nur Ionen eines Vorzeichens durchlassen, verarmt bei Stromdurchgang jede zweite Zelle an Elektrolyt, der sich in den dazwischenliegenden anreichert. Der Stromaufwand beträgt 0,4 kWh/m<sup>3</sup> für Brackwasser, 5,0 kWh/m<sup>3</sup> für Seewasser. Legt man eine Tagesproduktion von 1000 m<sup>3</sup> zugrunde, so belaufen sich die Betriebskosten auf —.33 DM/m<sup>3</sup> für Brackwasser, DM 1.— für Seewasser. Grundsätzlich läßt sich das Verfahren auch für andere Elektrolytlösungen anwenden. Es kann umgekehrt auch zum Konzentrieren von Lösungen herangezogen werden, z. B. in Fällen, in denen sich Eindampfen wegen Wärmeempfindlichkeit oder Flüchtigkeit des Elektrolyts verbietet<sup>26)</sup>.

<sup>22)</sup> A. C. Barnebl u. W. J. Riker, U.S.P. 2595627.

<sup>23)</sup> Für ein typisches Gegenstromverfahren vgl. G. Dickel, diese Ztschr. 65, 112 [1953].

<sup>24)</sup> R. H. McCormack u. J. F. Howard, Chem. Engng. Progr. 49, 404 [1953].

<sup>25)</sup> E. R. Gilliland, Gordon Research Conference 1951. (Vgl. W. Juda, Ann. Rev. Phys. Chem. 4, 392 [1953] u. Fortune 44, Juli, 107 [1951].

<sup>26)</sup> Vgl. G. Manecke, diese Ztschr. 65, 329 [1953].

### IV. Anwendungen in der organischen Chemie und Biochemie

#### S. M. PARTRIDGE, Cambridge: *Separation of amino-acids, peptides, and proteins.*

Verdrängungs-Chromatographie an Ionenaustauschern macht die präparative Trennung aller in Protein-Hydrolysaten und biologischen Extracten gewöhnlich vorkommenden Aminosäuren in Ausbeute um 80 bis 90 % möglich. Das Aminosäuren-Gemisch wird zunächst in einer Kolonne mit H<sup>+</sup>-beladenem Zeokarb 215 (Kationenaustauscher auf Basis Phenolsulfonsäure/Formaldehyd) adsorbiert, dann mit NH<sub>3</sub> oder NaOH verdrängt, wobei sich die Aminosäuren gruppenweise in Zonen ordnen. Die sauren erscheinen zuerst im Ablauf. Den Ablauf fängt man in Fraktionen auf, von denen je ein Tropfen papierchromatographisch untersucht wird. Zur Steigerung der Trennschärfe empfiehlt es sich, statt in einer großen in drei hintereinander geschalteten Kolonnen zu arbeiten, deren Durchmesser jeweils ein Drittel desjenigen der vorigen Kolonne beträgt. Enthält das Gemisch stark basische Substanzen, (z. B. Arginin, Lysin), die an phenolische Gruppen tragenden Austauschern praktisch irreversibel gebunden werden, schaltet man eine kurze Packung eines Kationenaustauschers auf Styrol-Basis vor (Dowex 50), der die starken Basen aufnimmt und nachher getrennt aufgearbeitet wird. Zur Auftrennung in ihre einzelnen Komponenten chromatographiert man die Fraktionen erneut an OH<sup>-</sup>-beladenem Dowex 2 (stark basischer Anionenaustauscher), wobei diesmal verdünnte HCl die Aminosäuren verdrängt. Auf diese Weise gelingt eine vollständige Trennung, außer bei den Paaren Leucin/Isoleucin und Threonin/Serin. Threonin kann von Serin getrennt werden durch Verdrängung aus einem Styrol-Kationenaustauscher mit HCl in 50 proz. wässrigen Aceton. Bei biologischen Extracten ist es zweckmäßig, zunächst die hochmolekularen Anteile (Proteine, Polysaccharide) zu entfernen, z. B. durch 80 proz. Alkohol, ferner auch Farbstoffe und phenolische Substanzen durch Kohle, die auch aromatische Aminosäuren aufnimmt. Anorganische Salze, organische Säuren, Zucker oder andere neutrale Substanzen stören nicht. Das Verfahren hat Bedeutung auch für die Gewinnung mit <sup>15</sup>N, <sup>13</sup>C oder <sup>14</sup>C indizierter Aminosäuren.

Analytischen Zwecken und Trennungen von Mikromengen sind gewöhnliche chromatographische Verfahren besser angepaßt. Hierbei adsorbiert man die Aminosäuren entweder an H<sup>+</sup>-beladenem Dowex 50 und eluiert mit starken Säuren, oder man benutzt zum Eluieren Pufferlösungen steigenden pH-Werts, wobei der Austauscher vorher mit dem ersten Puffer gesättigt werden muß<sup>27)</sup>.

Di- und Tripeptide können noch an normalen Ionenaustauschern chromatographiert werden<sup>28)</sup>, Peptide bis zu Molekulargewichten von 800 bis 1000 an besonders weitporigen Austauschern<sup>29)</sup>.

In einigen Fällen konnten auch Proteine an Ionenaustauschern chromatographisch getrennt werden, obwohl hierbei nur die Oberfläche der Austauscherkörnchen wirksam ist<sup>30)</sup>. Es treten allerdings eine Reihe von Schwierigkeiten auf; vor allem werden viele typische Proteine am Austauscher schnell denaturiert.

#### G. V. AUSTERWEIL, Paris: *Wine and ion exchange.*

Säure Weine können mit Anionenaustauschern entsäuert werden, doch ist dieses Verfahren in vielen europäischen Ländern nicht gestattet. Im jungen Wein kristallisiert Kaliumbitartrat sehr langsam aus, so daß er erst nach etwa einem halben Jahr auf Flaschen gezogen werden kann. Tauscht man aber sofort die K<sup>+</sup>-Ionen gegen H<sup>+</sup> und entfernt anschließend die so gebildete Weinsäure mit einem Anionenaustauscher, ist der Wein sofort flaschenfertig. Bei richtiger Arbeitsweise hat er dieselbe Zusammensetzung wie nach Aukristallisieren des Bitartrats. Gleichzeitig werden bei diesem Verfahren Spuren von Fe<sup>3+</sup> und Cu<sup>2+</sup> entfernt, die Trübung verursachen können. Weiter verschwindet ein großer Teil des Ca<sup>2+</sup> und Mg<sup>2+</sup>, so daß Mikroorganismen sich ihrer anorganischen Nahrung beraubt finden; außerdem wirken die quaternären Ammonium-Gruppen des Anionenaustauschers stark sterilisierend. Eine Sterilisierung mit SO<sub>2</sub>, die bei Weinen hohen Zuckergehalts sonst üblich ist, wird dadurch ganz oder teilweise überflüssig. Mit SO<sub>2</sub> behandelter Traubensaft kann von diesem durch einen Anionenaustauscher wieder befreit werden. Die Blume

<sup>27)</sup> S. Moore u. W. H. Stein, J. biol. Chemistry 192, 663 [1951].

<sup>28)</sup> Y. P. Dowmont u. J. S. Fruton, J. biol. Chemistry 197, 271 [1952].

<sup>29)</sup> S. M. Partridge, R. C. Brimley u. K. W. Pepper, Biochemic. J. 46, 334 [1950].

<sup>30)</sup> S. Paleus u. J. B. Neilands, Acta chem. Scand. 4, 1024 [1950]; H. H. Taitan u. W. H. Stein, J. Amer. chem. Soc. 53, 2976 [1931]; C. H. W. Hirs, W. H. Stein u. S. Moore, ebenda 73, 1893 [1951]; H. B. F. Dixon, S. Moore, M. P. Stack Dunne u. F. G. Young, Nature [London] 168, 1044 [1951] u. N. K. Boardman u. S. M. Partridge, ebenda 171, 208 [1953].

mit Austauschern behandelter Weine hat sich häufig verbessert. Wahrscheinlich katalysiert der stark basische Anionenaustauscher Aldolisierung von Aldehyden oder bewirkt eine Cannizzaro-Reaktion, die zu Estern führt.

**D. A. K. BLACK:** *Therapeutic applications of exchange resins.*

Kationenaustauscher können benutzt werden, um pathologische Mengen  $\text{Na}^+$  (z. B. bei Ödemen) oder  $\text{K}^+$  aus dem Körper zu entfernen, Anionenaustauscher zur Minderung der Magensäure. Zur Bestimmung der Magensäure kann man einen Chinin-beladenen Kationenaustauscher eingeben, der im Magen Chinin gegen  $\text{H}^+$  tauscht; das freigesetzte Chinin wird im Harn bestimmt. Entfernung von  $\text{Ca}^{2+}$  aus Blut, die Gerinnung verhindert, hat für Transfusionen Bedeutung.

**R. K. SCHOFIELD:** *Cation exchange in soils.*

Mineralische Bestandteile in Böden (z. B. Tone) können Kationen austauschen. Die Bedeutung organischer Bestandteile liegt vor allem in ihrer Pufferwirkung. Verständnis der Vorgänge ist für richtige Kunstdüngung wichtig. Die Gitter von Mineralen vom Montmorillonit-Typ können durch Einlagerung von Wasserschichten quellen, die vom Biotit-Typ quellen nicht mit  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , wohl aber mit  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ .

**D. M. BROWN, Cambridge:** *The separation of nucleic acid degradation products.*

Ionenaustrausch-Chromatographie eignet sich zur Trennung der Abbauprodukte von Nucleinsäuren.

Die Basen Uracil, Thymin, Cytosin, Guanin und Adenin erscheinen in dieser Reihenfolge beim Eluieren mit  $\text{HCl}$  aus Kationenaustauscher Dowex 50. Sie können auch an  $\text{Cl}^-$ -beladenem Anionenaustauscher Dowex 2 mit Puffern im  $\text{pH}$ -Bereich 8 bis 12 getrennt werden<sup>31</sup>). Für die Trennung der Nucleoside macht man von ihrer unterschiedlichen Basizität Gebrauch. Beispiel hierfür ist die Trennung der Desoxyriboside: Dowex 2 adsorbiert bei hohem  $\text{pH}$  Desoxy-thymidin, -uridin und -guanosin, die durch Eluieren mit Ammoniumformiat-Puffern getrennt werden; Desoxy-cytidin und -adenosin werden an Amberlite IR C 50 (schwach saurer Kationenaustauscher) adsorbiert und durch Eluieren mit Wasser getrennt<sup>32</sup>).

Die Nucleotide adsorbiert man an Dowex 1 (stark basischer Anionenaustauscher) bei  $\text{pH}$  8 und eluiert mit Säuren bei  $\text{pH}$  2 bis 3<sup>33</sup>). Sogar die isomeren 2', 3'- und 5'-Phosphate können auf diese Weise getrennt werden. Cyclische 2': 3'-Phosphate verhalten sich ähnlich wie die analogen 3'-Phosphate, Methylester werden im allgemeinen leichter, Benzylerster recht schwer eluiert<sup>34</sup>).

Auch die mit herkömmlichen Methoden recht langwierige Trennung der Zuckerphosphate, insbes. der Monophosphate, gelingt mit Ionenaustrauschern. Die Verbindungen bilden anionische Borat-Komplexe und können auf Grund dessen an Dowex 1 mit Borat-haltigen  $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -Puffern getrennt werden<sup>35</sup>.

<sup>31</sup>) W. E. Cohn, *Science [New York]* 109, 377 [1949].

<sup>32</sup>) W. Andersen, C. A. Dekker u. A. R. Todd, *J. chem. Soc. [London]* 1952, 2721.

<sup>33</sup>) W. E. Cohn, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1471 [1950].

<sup>34</sup>) D. M. Brown u. Mitarb., *J. chem. Soc. [London]*, im Druck.

<sup>35</sup>) J. X. Khym u. W. E. Cohn, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 1153 [1953].

An besonders weitporigen Austauschern sind auch Verbindungen höheren Molekulargewichts bis zu Pentanucleotiden isoliert worden.

**R. W. RICHARDSON, Bocking (Essex):** *The purification of "direct" dyestuffs.*

Direkte Azofarbstoffe können von den sie begleitenden anorganischen Salzen durch Ionenaustausch leicht getrennt werden. Man ersetzt zunächst die Kationen durch  $\text{H}^+$  und nimmt dann die so gebildeten Säuren mit einem Anionenaustauscher auf. Falls die Farbsäure nicht löslich, tauscht man zuerst die anorganischen Anionen gegen  $\text{OH}^-$  und entfernt dann das gebildete Alkali mit einem schwach sauren Kationenaustauscher. Die Farbstoff-Anionen können wegen ihrer Größe am Ionenaustausch nicht teilnehmen<sup>36</sup>).

Orientierende Versuche lassen es möglich scheinen, an Ionenaustrauschern geeigneter Porenweite Farbstoffe verschiedener Molekülgröße voneinander zu trennen.

**L. SAUNDERS, London:** *Some applications of ion-exchange resins to the preparation and assay of alkaloids.*

Organische Basen werden von Kationenaustauschern adsorbiert und können so aus Lösungen abgetrennt werden. Es eignen sich nur schwach saure Austauscher, weil die Basen sich aus stark sauren nur schwer eluieren lassen. Solche Verfahren<sup>37</sup>) sind mit Erfolg angewendet worden auf Chinin, Cinchonin, Strychnin, Nicotin, Atropin, Ephedrin, Streptomycin<sup>38</sup>) und Methonium-Verbindungen. Im allgemeinen adsorbiert man die Base aus schwach alkalischer Lösung und eluiert mit alkoholischem Ammoniak.

**L. SAUNDERS und R. S. SRIVASTAVA, London:** *The kinetics of adsorption of some organic bases by weak cation-exchange resins.*

Die Geschwindigkeit, mit der organische Basen von einem schwach sauren Kationenaustauscher (Amberlite IR C 50) aufgenommen werden, wächst mit der Stärke der Base und nimmt ab mit steigender Molekülgröße der Base und steigender Vernetzung des Austauschers. Die Temperaturabhängigkeit ergibt eine Aktivierungsenergie von etwa 5 kcal/Mol (für Chinin), die darauf schließen läßt, daß die Diffusion der Base im Austauscher die Geschwindigkeit bestimmt.

Auf einer Ausstellung wurden den Besuchern viele der in den Vorträgen beschriebenen Apparaturen gezeigt. Das *Chemical Research Laboratory*, Teddington, demonstrierte ausführlich Herstellung und Eigenschaften von Austauschern und Austauscher-Membranen. Mehrere Firmen stellten Mischbetten zur Herstellung von Leitfähigkeitswasser aus. Interessant waren ferner ein "life tester" zur Prüfung der Lebensdauer von Austauschern (Teddington), ein Leitfähigkeitschreiber für automatischen Betrieb von Austauscherkolonnen (Water Pollution Research Lab., Watford) und ein Niveaumesser für Leitfähigkeitswasser (Elecontrol Ltd., London).

F. Helferich [VB 546]

<sup>36</sup>) R. W. Richardson, *J. chem. Soc. [London]* 1951, 910.

<sup>37</sup>) Vgl. „Ion Exchange, theory and applications“, herausgeg. von F. C. Nachod, Academic Press Inc., New York 1949, S. 391 ff.

<sup>38</sup>) H. M. Doery, E. C. Mason u. D. E. Weiss, *Analytic. Chem.* 22, 1038 [1950].

## Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung vom 28. Februar 1954 in Zürich

### Aus dem Vortragsprogramm:

**R. WIZINGER, Basel:** *Zur Kenntnis der Äthylenazofarbstoffe.*

Schon seit 1887 (Bernthsen) ist bekannt, daß Methylacridin (I) mit aromatischen Diazoniumverbindungen leicht kuppelt, wobei die Substitution an der Methyl-Gruppe angreift. Bis heute wurde aber nicht mit Sicherheit geklärt, ob es sich bei den Reaktionsprodukten um echte Äthylenazo-Verbindungen (II) oder um Arylhydrazone (III) handelt. Es wurde nun eine Reihe von Verbindungen hergestellt, bei denen nur die Azostruktur (entspr. Formel II) möglich ist. Solche Verbindungen ließen sich leicht herstellen durch Umsetzung bestimmter heterocyclischer N-Methylammoniumsalze (z. B. IV und V) mit Natrium-aryldiazotaten. Die Reaktionsprodukte der Formeln VI oder VII sind je nach dem Lösungsmittel tief rot bis blau und unterscheiden sich in ihrem spektralen Verhalten ganz wesentlich von den gelben Kuppelungsprodukten des Methylacridins. Es darf daher mit Sicherheit angenommen werden, daß die Verbindungen von Bernthsen und ihre Verwandten Arylhydrazone vom Typus III sind.

Die Äthylenazofarbstoffe (VI und VII) zeichnen sich zum Teil durch ganz neuartige Farbnuancen aus, doch scheint ihre Lichtechtheit gering zu sein.

