

Sorption und Extraktion schwefel-haltiger Übergangsmetall-Anionen

Von Dr. MAX ZIEGLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Die Extrahierbarkeit von substituierten Ammoniumsalzen komplexer Übergangsmetall-Säuren durch organische Lösungsmittel und die Sorbierbarkeit der entsprechenden komplexen Anionen durch Anionenaustauscher zeigt eine weitgehende Parallelität. Beispiele sind die Komplexe $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$, $[\text{Bi}(\text{CNS})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{CNS})_4]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{CNS})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CNS})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$ usw. Diese Anionen lassen sich z. B. mit Methylenchlorid als Tri-n-butylammonium-Salze quantitativ extrahieren und andererseits z. B. durch Dowex I-X8, zumeist quantitativ, rasch sorbieren.

Das Polysulfid-Ion wird durch Anionen-Austauscher, z. B. Dowex-I-basisch, stark sorbiert und kann auf diesem Wege von Sulfid getrennt werden¹⁾. Andererseits läßt sich Polysulfid als substituiertes Ammoniumsalz extrahieren. Dabei werden statt der substituierten Ammoniumsalze die freien Amine, z. B. n-Butylamin, Di-n-butylamin, Cyclohexylamin oder Dicyclohexylamin, zur ammoniakalischen Polysulfid-Lösung zugesetzt. Di-n-butylamin ist mit der wäßrigen Phase nicht mischbar und extrahiert Polysulfid auch ohne Zusatz organischer Lösungsmittel.

Aus Ammonium-thiocarbonat-Lösungen kann das Thiocarbonat-Ion durch Anionenaustauscher der basischen Form (Dowex I basisch) sorbiert werden. Die Extraktion von Thiocarbonat kann aus ammoniakalischer Nickel-thiocarbonat-Lösung (hergestellt durch Zusatz von Ammonium-Thiocarbonat-Lösung zu Nickel-salz-Lösung) erfolgen. Die praktisch quantitative Extraktion erreicht man durch Di-n-butylamin. Hier wie bei der Benutzung von n-Butylamin ist ein Zusatz organischer Solventien (z. B. Methylenchlorid) günstig. Die Extraktion erfolgt in Gestalt eines Nickel-thiocarbonat-Komplexes, wofür außer der guten Extrahierbarkeit seine praktisch quantitative Fällung durch Hexamethonium-Salze aus ammoniakalischer Lösung als kristalline, violettrote Verbindung spricht. Über die analytische Verwendung wird berichtet werden. Das Hexamethonium-nickel-thiocarbonat weist die Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_3\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{Ni}(\text{CS}_2)_2]$ auf; es ist bis 150 °C völlig beständig.

Die Sorption des Nickel-thiocarbonat-Komplexes erfolgt quantitativ an Dowex-I-thiocarbonat unter intensiver Rotfärbung; die Sorptionskapazität beträgt etwa 15 mg Ni/ml Austauscher.

Lösungen von Thio-molybdaten, z. B. von Ammonium-thio-molybdat, geben bei der Behandlung mit basischem Dowex-I oder neutral gewaschenem Dowex-I-Chlorid die Thiomolybdat-Ionen praktisch quantitativ unter intensiver Rotfärbung an den Austauscher ab. Tri-n-butylammonium-thiomolybdate lassen sich mit Methylenchlorid oder anderen Solventien gut extrahieren.

Die komplexen Anionen der Roussinschen Salze (etwa des schwarzen Roussinschen Salzes) können ebenfalls an Austauschern adsorbiert oder in Gestalt der Tri-n-butylammonium-Salze extrahiert werden.

Dem Bundesminister für Atomkern-Energie und Wasserwirtschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingegangen am 24. Juni 1959 [Z 796]

¹⁾ Z. analyt. Chem. 166, 241 [1959].

Reaktionen von Salzen der Übergangsmetalle mit Anionenaustauschern

Von Dr. MAX ZIEGLER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen

Gegenionen der Anionenaustauscher können in wäßriger Lösung mit Metall-Ionen unter Bildung schwerlöslicher Salze reagieren. Gegenüber Fällungen mit gelösten Reagenzien werden so Reagenzüberschüsse vermieden. Zuweilen muß man allerdings die quantitative Abscheidung durch Löslichkeitsvermindernde Zusätze verbessern. Hier wurde mit Salzen von Dowex-I (Korngröße 20–50 mesh) gearbeitet.

Dowex-I-Sulfat, bereitet aus Dowex-I-basisch durch Behandeln mit 5-proz. Schwefelsäure, reagiert in Säulen von 10 bis 15 cm Länge mit salpetersaurer Bleinitrat-Lösung ($p_H = 1$ bis 6) nur unvollständig. Wäscht man die Säule jedoch mit wenig 50-proz. Methanol, Äthanol oder Isopropanol und fügt zur Bleinitrat-Lösung etwa gleiche Volumina der Alkohole, so läßt sich im Durchlauf mit H_2S Blei nicht mehr nachweisen. Das abgeschiedene Bleisulfat kann mit Alkalilauge aus der Säule gelöst und mit Komplexon titriert werden.

Dowex-I-Chlorid setzt sich in Gegenwart von Alkoholen mit Bleisalz-Lösung quantitativ zu Bleichlorid um, das mit Al-

kalilauge gelöst werden kann. Ebenso reagiert Dowex-I-Bromid. Dowex-I-Jodid, bereitet aus Dowex-I-basisch mit jod-freier Jodwasserstoffsäure¹⁾, setzt sich mit Blei(II)-Salz-Lösung quantitativ zu PbJ_2 um, mit Quecksilber(II)-Lösung unter quantitativer Abscheidung von gelbem HgJ_2 und mit Kupfer(II)-Lösung unter vollständiger Fällung des Kupfers als Kupfer(I)-jodid. Dowex-I-Rhodanid, aus Dowex-I-basisch mit 10-proz. Kaliumrhodanid-Lösung erhalten, sorbiert Kupfer(II)-Ionen als braunes bis tief-schwarzes Dowex-Kupfer(II)-rhodanid. Fügt man Reduktionsmittel (z. B. Bisulfit) hinzu, so erfolgt quantitative Abscheidung als Kupfer(I)-rhodanid. Das Herauslösen von CuJ bzw. CuSCN mit Ammoniak verläuft sehr rasch, im Gegensatz zur Eluierung von Kationenaustauschern. Dowex-I-Azid, aus Dowex-I-basisch mit 10-proz. Natriumazid-Lösung bereitet, sorbiert Kupfer(II)-Salz als Dowex-Kupfer(II)-azid mit umbra- bis tiefschwarzer Farbe. Bei Gegenwart von Reduktionsmitteln wird Kupfer(I)-azid gefällt.

Eingegangen am 17. Juli 1959 [Z 807]

¹⁾ Max Ziegler, diese Ztschr. 71, 283 [1959].

Über die Biogenese des Leucopterins II. Mitteil.²⁾

Von Prof. Dr. F. WEYGAND¹⁾, Dr. H.-J. SCHLIEP, Dr. H. SIMON¹⁾ und Dipl.-Chem. G. DAHMS¹⁾

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Es wurde gezeigt²⁾, daß die Biogenese des Leucopterins im Kohlweißling (*Pieris brassicae*) weitgehend parallel zur Biogenese der Purine verläuft, und zwar hinsichtlich des ^{14}C -Verteilungsmusters nach Applikation markierter Vorläufer. Durch weitere Untersuchungen konnte bestätigt werden, daß das Glycin ein spezifischer Vorläufer der C-Atome 4 und 5 ist³⁾. Nach Applikation von Glycin-[2- ^{14}C] befinden sich 83 % der in das Leucopterin eingebauten Radioaktivität in C⁴ und C⁵. Davon entfallen nur 2 % auf C⁴, das nach den früheren Ergebnissen²⁾ aus der Carboxyl-Gruppe von Glycin stammt.

Während bei der Biogenese der Purine Ameisensäure der Vorläufer für C² und C⁸ ist, war bisher nicht bekannt, woher die Kohlenstoffatome von C⁶ + C⁷ des Leucopterins stammen. Versuche mit den beiden ^{14}C -markierten Essigsäuren zeigten, daß Acetat als unmittelbarer Vorläufer auszuschließen ist. Gefunden wurden nach Verabfolgung von Natriumacetat-[1- ^{14}C] nur ca. 10 % und von Natriumacetat-[2- ^{14}C] nur ca. 16 % der Aktivität in C⁶ + C⁷.

Ein Einbau von über 50 % der Aktivität in C⁶ + C⁷ wurde jedoch nach Injektion von D-Glucose-[1- ^{14}C] ermittelt. Demnach dürfte Glucose oder deren unmittelbare Folgeprodukte, wie z. B. Fructose oder Triosen, Vorläufer von C⁶ + C⁷ sein. Daneben findet sich die restliche Aktivität hauptsächlich in C² + C⁸, die gemeinsam bestimmt wurden. Es ist anzunehmen, daß der überwiegende Teil dieser Aktivität in C⁶ lokalisiert ist, da C⁸ aus Ameisensäure stammt²⁾.

Erfaßte C-Atome des Leucopterins	Essigsäure-[1- ^{14}C](*)	Essigsäure-[2- ^{14}C](**)	Puppen	Raupen	Glycin-[2- ^{14}C](***)	D-Glucose-[1- ^{14}C](***)
2,6,8,9	63,3	63,7			15,2	92,9
2,6	53,7	46,8				36,8
4,5	35,1	31,1	30,2	30,8	83,2	9,9
4		16,3	12,6	11,6	2,0	6,7
5		14,8	17,6	19,2	81,2	3,2
8,9	9,6	16,6	12,8	15,6	0	52,9
2,4,5,6	88,1	77,5	82,2	82,0	100,4	47,1

Tabelle 1. Prozentuale Verteilung der Radioaktivität im Leucopterin nach Gaben verschiedener ^{14}C -markierter Verbindungen

(*) 1956 ausgeführt. — (**) 1957 ausgeführt. — (***) 1958 ausgeführt.

Die Abbauergebnisse zeigt Tabelle 1. Die Prozentzahlen beziehen sich auf die molare Radioaktivität des Leucopterins (= 100 % gesetzt). Die ^{14}C -markierten Verbindungen wurden mit einer Ausnahme — vgl. Tabelle — in die 3 bis 4 Tage alten Puppen, und zwar in den ersten der beiden Schwanzmuskellringe in Richtung Schwanzspitze injiziert. Früher²⁾ war im Vorpuppenstadium in einen Raupenfuß gespritzt worden. Die Radioaktivität wurde im Proportionalgaszählrohr mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ gemessen.

Eingegangen am 14. Juli 1959 [Z 800]

¹⁾ Neue Anschrift: Organisch-chemisches Institut der T.H. München, München 2. — ²⁾ I. Mitteil., diese Ztschr. 67, 328 [1955]. — ³⁾ Deutsche Zählweise des Pteridingerüsts wie in der I. Mitteilung. — ⁴⁾ H. Simon, H. Daniel u. J. F. Klebe, diese Ztschr. 71, 303 [1959].