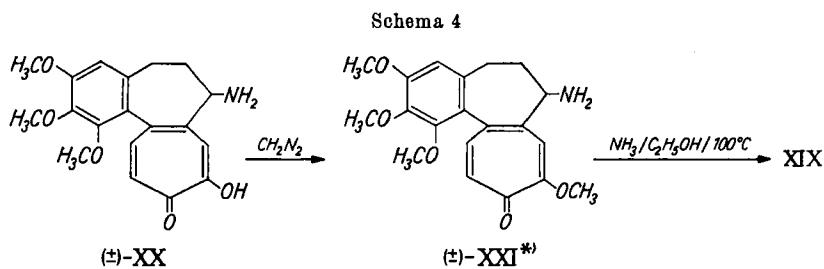


Bromierung des Methyläthers XVII ergab in rasch verlaufender Reaktion ein Gemisch, aus welchem sich chromatographisch neben nicht kristallisierten Reaktionsprodukten ein allylisches Monobromid (XVIII; Fp 165 °C; momentane Reaktion mit AgNO₃) und ein kernbromiertes Isomeres (Fp 212 °C; keine Reaktion mit AgNO₃) im ungefähr Verhältnis 2:3 isolieren ließen.

Demgegenüber verläuft die Bromierung des isomeren Methyläthers XVIIa deutlich langsamer und scheint überdies nach den bisherigen Anhaltspunkten praktisch ausschließlich zu kernbromierten Produkten zu führen. Aus dem allylischen Bromid (Fp 165 °C) entstand unter den bisher erprobten Bedingungen der Ammonolyse (NH₃ in C₂H₅OH bei 100 °C) vorwiegend eine Verbindung C₁₉H₁₉O₄N (Fp 235 °C), in welcher es sich um ein Eliminationsprodukt handelt, neben einer bei 260 °C schmelzenden Base C₁₉H₂₂O₄N₂. Letztere erwies sich als identisch mit dem aus (\pm)-Desacetyl-colchicein XX nach Schema 4 bereiteten, racemischen Desacetyl-isocolchicin-amid XIX: die Schmelzpunkte, die UV-Spektren, die in KBr aufgenommenen IR-Spektren (41 Banden), sowie das papierchromatographische Verhalten¹⁴⁾ in den Systemen Chloroform-Formamid und n-Butanol-Essigsäure 9:1¹⁵⁾ stimmen überein, und beide Verbindungen schmelzen bei der Mischprobe ohne Depression.



(\pm)-XXI*

Fp 157 °C
227(s), 246, 346 m μ (4,38/4,45/4,26)
1618^s, 1605(s)^s, 1570^s cm⁻¹
67,15/6,59 %/N 3,99 %
*) Isomerer Methyläther XXIa:
Fp 140 °C
232(s), 242, 355 m μ (4,40/4,41/4,16)
1620^m, 1597^s, 1570^s cm⁻¹
67,23/6,57 %/N 3,93 %

Das zur Gewinnung von authentischem XIX verwendete (\pm)-Desacetyl-colchicein XX ist durch Racemisierung von N-Benzyliden-($-$)-desacetyl-colchicein zugänglich¹⁶⁾. Das daraus bereitete (\pm)-Desacetyl-isocolchicin-amid ließ sich durch alkalische Hydrolyse wieder in (\pm)-Desacetyl-colchicein zurückführen. Da überdies letztere Verbindung bereits durch H. Corrodi und E. Hardegger¹⁶⁾ in ($-$)-Colchicin überführt worden war, liegt somit eine Totalsynthese des Colchicins vor¹⁷⁾.

Wir danken der CIBA Aktiengesellschaft in Basel für die Unterstützung dieser Arbeit.

Eingegangen am 23. September 1959 [A 995]

¹⁴⁾ Wir danken Dr. W. Keller-Schierlein für die papierchromatographischen Vergleiche.

¹⁵⁾ In diesem System zeigte das Papierchromatogramm der zu diesem Vergleich verwendeten synthetischen Probe die Anwesenheit von Spuren einer Beimengung mit dem Rf-Wert 0,88 an.

¹⁶⁾ H. Corrodi u. E. Hardegger, Helv. chim. Acta 40, 194 [1957].

¹⁷⁾ Prof. E. van Tamelen, University of Wisconsin, hat uns dieser Tage mitgeteilt, daß auch in seinem Laboratorium Desacetyl-amino-colchicein XIV totalsynthetisch erhalten worden ist.

Tritium und ¹⁴C

Direktmarkierung und Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometrie

Von Dr. H. W. SCHARPENSEEL

Institut für Bodenkunde der Universität Bonn

Die Herstellung ¹⁴C- oder ³H-markierter organischer Verbindungen durch chemische Synthese erfordert meist einen großen experimentellen Aufwand. Daher sind Verfahren zur direkten Markierung fertiger Substanzen von großem Interesse. — Die geringe Zerfallsenergie (18 keV) des ³H bringt Schwierigkeiten bei der quantitativen Bestimmung dieses Isotops mit sich. Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometer sind einfach zu handhaben und arbeiten mit guten Meßausbeuten, wodurch eine breitere Anwendung des ³H zu Markierungsversuchen möglich wird.

Die direkten Markierungsmethoden

Die Herstellung ¹⁴C- oder ³H-markierter organischer Substanzen durch chemische Synthese, Biosynthese oder katalytischen Austausch ist meist aufwendig, und die erzielbaren spezifischen Aktivitäten erweisen sich oft als unzureichend. Verfahren zur Markierung der fertigen Verbindung oder im Falle biologischer Substanzen eines direkten Vorfproduktes unter Vermeidung umständlicher Aufbereitungsmethoden sind daher von größtem Interesse. Sie beruhen im wesentlichen auf vier Prinzipien:

1. Neutronenbestrahlung im Reaktor¹⁾, bei der die zu markierende Substanz in Mischung mit Lithium-Verbindungen bei etwa 45 °C einem thermischen Neutronenfluß von etwa 2·10¹² n/cm²·sec ausgesetzt wird. Dabei entstehen nach ⁶Li(n,α)³H Tritium-Atome und Tritonen, die durch die Rückstoßenergie des α-Zerfalls (2,7 MeV für Tritonen,

2,1 MeV für α-Teilchen) in die Substanz geschleudert werden und nach Verlust der Rückstoßenergie durch Ionisation und Zusammenstoß einen Teil der H-Atome substituieren. Die Schädigung der Substanz durch Neutronen- und γ-Strahlung sowie durch die α-Teilchen und Tritonen ist meist sehr hoch, so daß die anschließende Reinigung als Hauptarbeit anzusehen ist. Die bestrahlte Probe, deren Menge in der Größenordnung kg liegen kann, sollte zur Vermeidung störender Radioaktivierungen Na-, P- und Cl-frei sein. Bei größeren Substanzmengen und längerer Bestrahlungsdauer muß berücksichtigt werden, daß je 1% Li₂CO₃ etwa 0,25 cal/min · g bei 2·10¹² n/cm² · sec entstehen²⁾. Die Bestrahlungsdauer kann zwischen 30 Sekunden und mehreren Tagen liegen.

Die spezifische Aktivität läßt sich nach Rowland und Wolfgang²⁾ ungefähr vorausberechnen mit Hilfe der Gleichung:

¹⁾ A. P. Wolf, diese Ztschr. 71, 237 [1959].

²⁾ F. S. Rowland u. R. Wolfgang, Nucleonics 14, 8, 58 [1956].

$$\text{Spez. Aktivität} = E \cdot P \cdot F \cdot T \cdot 10^3.$$

E = % Tritium, die von der bestrahlten Substanz ohne Strukturänderung aufgenommen wurden (5–50 %)
P = % Li₂CO₃, die der Substanz beigemischt sind
F = Neutronenfluß in 10¹² n/cm²·sec
T = Bestrahlungsdauer in Tagen.

Die erzielbaren spezifischen Aktivitäten betragen 10⁶ bis 10⁸ dpm/mg³) bei Verbindungen bis zum Molekulargewicht 600. Bei höheren Molekulargewichten ergibt sich ein progressiver Abfall der spezifischen Aktivität. Die Markierung ist nicht statistisch über das Molekül verteilt.

2. Die 1957 von Wilzbach⁴⁾ entwickelte „Tritium Gas Exposure“-Methode beruht teilweise auf demselben Prinzip, wie die Markierung durch Bestrahlung im Reaktor. Durch Lösung vom Reaktor wird jedoch die Strahlenschädigung durch Neutronen-, γ - und α -Strahlung vermieden. Das Tritium-Gas übernimmt hier zwei Funktionen: die der Strahlungsquelle und die des in die Substanz einzuführenden Isotops. In einem zweiatomigen Tritium-Molekül wird durch β -Zerfall ein Tritium-Atom in sein Isobar, ³He, überführt, das die beiden Bindungselektronen behält. Das verbleibende Tritium-Ion wird durch die Rückstoßenergie des β -Zerfalls (2,7 MeV) fortgeschleudert, durch Zusammenstoß mit den umgebenden Molekülen und durch Ionisationsvorgänge verliert es seine kinetische Energie bis auf einige eV und substituiert dann ein Wasserstoff-Atom in der bestrahlten Verbindung.

Tritium ist nicht statistisch über das Molekül verteilt. Hat man z. B. Toluol mit ³H markiert, so verbleiben nach Oxydation 95 % des Tritiums bei der Benzoësäure, d. h. die drei H-Atome der Methylgruppe enthalten nur 5 % der Aktivität. Dies zeigt deutlich eine starke Vorliebe des Tritiums für die kernständigen H-Atome⁵⁾.

Pro Curie und Tag werden etwa 0,02 bis 2,2 mc in das gereinigte Reaktionsprodukt inkorporiert. Zur Reaktion benötigt man spezielle Gefäße, über deren innere Oberfläche man die zu markierende Substanz möglichst gleichmäßig verteilt, und die im Hochvakuum mit 3 bis 5 Curie Tritium gefüllt werden.

Gefäße zur Tritierung zeigt Abb. 1. Da Tritium eine Eindringtiefe von 0,7 mg Al/cm² (ungefähr 0,1 μ) besitzt, benutzt man für feste Stoffe ein Röhrchen von 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser (Abb. 1, Mitte), in welchem 1 g Substanz durch Rotations-Verdampfung gleichmäßig über die innere Oberfläche verteilt wird. Links in Abb. 1 befindet sich der Behälter für flüssige Proben. Die Flüssigkeit wird während des Tritium-Einpumpens durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und das Röhrchen anschließend zugeschmolzen. Das restliche Tritium-Gas kann am Ende der Inkubationszeit nach Zerstörung des Brechsiegs ausgepumpt werden. Zur ständigen Änderung der Grenzflächen zwischen Flüssigkeit und Tritium-Gas wird das Röhrchen während der 1- bis 2-wöchigen Einwirkungsperiode in langsamer, rotierender Bewegung gehalten. Die rechte Seite von Abb. 1 zeigt einen Behälter für gasförmige Proben, die ebenfalls vor Einleiten

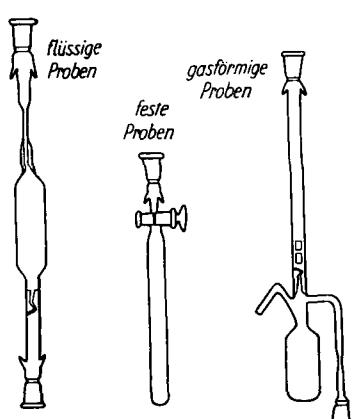


Abb. 1. Probengefäße für Tritium-Markierung nach Wilzbach

während der 1- bis 2-wöchigen Einwirkungsperiode in langsamer, rotierender Bewegung gehalten. Die rechte Seite von Abb. 1 zeigt einen Behälter für gasförmige Proben, die ebenfalls vor Einleiten

⁴⁾ dpm = disintegrations per minute = Zahl der radioaktiven Zerfälle pro Minute.

⁵⁾ K. E. Wilzbach, J. Amer. chem. Soc. 79, 1013 [1957].

⁶⁾ Symposium on Tritium in Tracer Applications, Nucleonics 16, 3, 62 [1958].

des Tritium-Gases mit flüssigem Stickstoff im Nippel auskondensiert werden müssen. Das spätere Abpumpen des unverbrauchten Tritiums geschieht wiederum nach Zerstörung des Brechsiegs.

Die mit Tritium gefüllten Gefäße werden während der 1- bis 2-wöchigen Inkubationszeit in einem mit CO₂ gefüllten Lagerungsbehälter (Abb. 2) aufgehoben. Durch die leichte Kondensierbarkeit der Kohlensäure in flüssigem Stickstoff läßt sich eventuell entwickeltes Tritium einfach zurückpumpen und dadurch der Verseuchung des Laboratoriums vorbeugen.

Nach der Inkubation der Substanz mit Tritium-Gas muß sie gereinigt und durch Waschen von austauschbarem ³H befreit werden. Nach Waschen eines tritierten Vitamin-A-Präparates (26 mal mit 10 cm³ 90 proz. Äthanol, 13 mal mit 10 cm³ 90 proz. Essigsäure) war die austauschbare Aktivität fast Null⁶⁾. Anschließend wurde die Substanz noch chromatographisch gereinigt. Die spezifischen Aktivitäten so oder ähnlich behandelter Proben liegen zwischen 0,5 und 1,5 Curie pro Millimol.

Dutton und Mitarbeiter⁷⁾ fanden kürzlich, daß bei der Tritierung ungesättigter Fettsäuren oder von Hexen eine Addition von Tritium an die Doppelbindungen anstelle der erwarteten Substitution von H-Atomen stattfindet. Diese Ergebnisse drohen, bereits veröffentlichte Untersuchungen mit Substanzen, die nach der Wilzbach-Methode markiert wurden, nachträglich in Frage zu stellen. Oxydative Abbauversuche z. B. mit Ozon zur Feststellung der Bindungsart des Tritiums sind daher vor der Verwendung des tritierten Präparates stets anzuraten.

3. Es sei nur kurz auf die Markierungsmethoden durch Ionenbeschleunigung eingegangen^{8–10)}, die ursprünglich ausgearbeitet wurden, um auch noch die Strahlenschäden durch die Rückstoßenergie des ³H- oder ¹⁴C-Kernes auf ein Minimum zu beschränken, und da zum Einfang der Isotopen in Substanzmoleküle nur eine Beschleunigung der Kerne auf weniger als 100 eV erforderlich ist. Es ergab sich aber⁸⁾, daß der Einfang von Tritium durch die auf der Kathode ausgebreitete Substanz bei 500 Volt und etwa 100 μ Ampere zwar zu spezifischen Aktivitäten bis 0,1 mc/mg organisch gebundenen Tritiums führt, daß jedoch mehr als 90 % der markierten Moleküle Zersetzungsprodukte der bestrahlten Verbindung sind.

Da auch die ¹⁴C-Markierung im Reaktor sehr verlustreich verläuft, wurde CO₂ mit 23 % ¹⁴C in die Ionenquelle eines Massenspektrometers eingeführt⁹⁾. Es bildete sich ein Strahlenbündel aus einfach geladenen C-Atomen, das gegen die Oberfläche einer auf -155 °C gekühlten Falle gerichtet war, die von einem langsamem Strom der zu markierenden, verdampften Substanz (Benzol) umspült wurde. Das gas-chromatographisch gereinigte Benzol hatte etwa 2 % der auftreffenden ¹⁴C-Ionen aufgenommen und kann nach ein-tägiger Bestrahlung eine spezifische Aktivität von 1 μ c ¹⁴C pro einige mg enthalten. Daneben entstanden markierte, methylierte Homologe, die ein weiteres % der auftreffenden ¹⁴C-Ionen inkorporiert hatten.

4. Ein Verfahren, bei dem durch Strahlungswirkung chemische Bindungen aufgebrochen und radioaktive Gruppen

⁶⁾ H. W. Scharpenseel u. G. Wolf, Fed. Proc. 17, 1928 [1958]; Landwirtsch. Forsch. [1959], im Druck.

⁷⁾ H. J. Dutton, E. P. Jones, L. H. Mason u. R. F. Nystrom, Intern. Abstr. of Biol. Sci. (Suppl. IV. Intern. Kongr. f. Biochemie, Wien) 18–1 [1958].

⁸⁾ R. Wolfgang, T. Pratt u. F. S. Rowland, J. Amer. chem. Soc. 78, 5132 [1956].

⁹⁾ R. M. Lemmon, F. Mazzetti, F. L. Reynolds u. M. Calvin, ebenda 78, 6414 [1956].

¹⁰⁾ B. Aliprandi u. F. Cacace, Ann. Chimie 46, 1204 [1956].

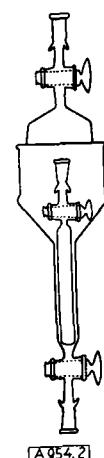


Abb. 2
Lagerungsbehälter für die Inkubation von Proben mit Tritium-Gas

Zink-Ammonium-Halogenid zurückgehalten wird. Der „Memory-Effekt“ in den Ionisationskammern ist sehr niedrig (0,2%), wenn sie anschließend an die Messung gleich wieder ausgepumpt werden. Die gemessenen Aktivitäten ergeben sich nach folgenden Gleichungen, wobei Proben zwischen 10^{-4} und 10^{-2} μc durch Driftmessung (Aufladung in Millivolt/sec, gemessen über mehrere min), solche von 10^{-2} μc bis zu mehreren mc durch statische Messung des Ionisationsstromes bei Einschalten eines der austauschbaren hochohmigen Widerstände bestimmt werden.

$$\text{Driftmessung: } {}^{14}\text{C-Aktivität} = \frac{C \cdot V}{t \cdot (1,39 \cdot 10^{-16}) \cdot (3,7 \cdot 10^4)} \mu\text{c}$$

$${}^3\text{H-Aktivität} = \frac{C \cdot V}{t \cdot (3,09 \cdot 10^{-17}) \cdot (3,7 \cdot 10^4)} \mu\text{c}$$

$$\text{Statische Messung: } {}^{14}\text{C-Aktivität} = \frac{V}{R \cdot (1,39 \cdot 10^{-16}) \cdot (3,7 \cdot 10^4)} \mu\text{c}$$

$${}^3\text{H-Aktivität} = \frac{V}{R \cdot (3,09 \cdot 10^{-17}) \cdot (3,7 \cdot 10^4)} \mu\text{c}$$

C = Kapazität der Ionisationskammer

V = gemessene Spannung, bzw. Spannungsanstieg bei Driftmessung

t = Zeit, in der der Spannungsanstieg gemessen wird [sec]

R = Widerstand in Ohm bei statischer Messung

$3,7 \cdot 10^4$ = Umrechnung von Zerfallszahlen auf μc ($1 \mu\text{c} = 3,7 \cdot 10^4$ dps)

$1,39 \cdot 10^{-16}$ Amp entspr. 1 dps ${}^{14}\text{C}$

$3,09 \cdot 10^{-17}$ Amp entspr. 1 dps ${}^3\text{H}$

dps = disintegrations per second = Zahl der Zerfälle/sec

Die Bestimmung von Tritium ist auch nach Verbrennung der Probe nach dem Pregl-Verfahren möglich, wenn durch Vakuumdestillation das CO_2 -Gas, mit dem das gebildete Tritiumwasser zunächst gemeinsam in flüssigem Stickstoff eingefroren war, entfernt wird, mit Zinkgrieß zu H_2 -Gas reduziert und dieses in die Ionisationskammer überführt wird. Man kann das gebildete Tritium-Wasser auch in einer Falle sammeln, aus dieser in ein Meßfläschchen mit Dioxan + Anisol + Diäthoxyäthan + H_2O oder Toluol + Äthanol geben und mit dem Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometer messen.

Die Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometrie

Als schlechthin ideale Methode zur Tritium-Messung nicht fluoreszenzlöschender Verbindungen muß die Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometrie angesehen werden, die bei einer Geräte-Fehlerbreite von etwa 0,1% in der Erfassbarkeit geringer Aktivitäten eine volle Dekade tiefer geht, als es bei Driftmessung mit dem Vibrating Reed Elektrometer (Ionisationskammer) möglich ist.

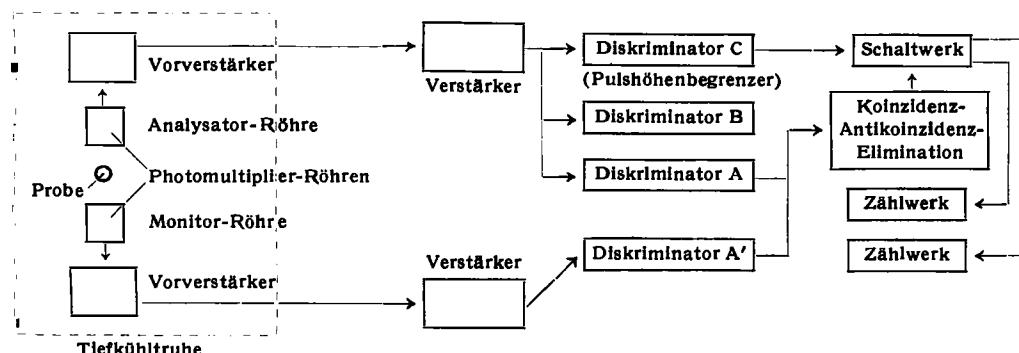


Abb. 5. Schema eines Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometers

Abb. 5 zeigt das Schema eines Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometers, das durch Koinzidenzschaltung, in welcher die thermionischen Pulse durch Abgleichen von Diskriminatoren A und A' eliminiert werden, den Nulleffekt für Tritium-Messungen bis auf etwa 35 ipm herunterbringt. Bei ${}^{14}\text{C}$ kann der Nulleffekt in ${}^{40}\text{K}$ -freien Glasbehältern und mit zusätzlicher Quecksilber-Abschirmung auf etwa 4, bei Verwendung von Plexiglas-Behältern sogar auf 2 ipm erniedrigt werden, die im wesentlichen auf Tscherenkow-Strahlung zurückzuführen sind. Zwei beliebige Diskriminatoren-

ster gestatten die gleichzeitige Messung verschiedener Pulshöhenbereiche, oder verschiedener sich mit ihren Energiespektrum und ihrer Reichweite überschneidender Isotope, wie z. B. gleichzeitig ${}^{14}\text{C}$ und ${}^{14}\text{N}$, oder ${}^3\text{H}$ und ${}^{36}\text{S}$. Wie bei allen mit Photomultipliern ausgerüsteten Geräten ist die Arbeitsweise des Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometers temperaturabhängig, in dem Sinne, daß tiefe Temperaturen die Bildung thermionischer Pulse und damit den Nulleffekt herabsetzen. Während bei der Messung von ${}^{14}\text{C}$ eine Tieftkühlung der Photomultiplier vorteilhaft aber nicht unbedingt ist, muß sie für die Messung von Tritium als obligatorisch angesehen werden, da die Strahlung des Tritiums sich in ihrer Reichweite mit der thermischen Störungen überschneidet und schlecht davon zu trennen ist. Eine Kühlung unter -8°C verspricht keine weiteren Vorteile und führt im Gegenteil zu Löslichkeitsproblemen bei einigen Lösungsmitteln. Man versucht die Probe daher im allgemeinen über einen lichtdichten, mehrstufigen Aufzug zwischen die auf -8°C gekühlten Photomultiplier und Vorverstärker.

Zur Messung löst man die Probe (möglichst in einem kalium-freien Fläschchen) in Toluol oder Xylol, setzt einen primären Szintillator, der über ein Stadium der Anregung eine der Strahlungsenergie proportionale Menge an Licht emittiert, hinzu und bei Tritium außerdem einen sekundären Szintillator als Wellenlängen-„shifter“, um das Licht durch ein Stadium der Anregung in Richtung höherer

Lösungsmittel	Gefrierpunkt	Rel. Ausbeute (Toluol = 100)
Toluol	- 95	100
Methoxybenzol (Anisol)	- 37	100
Xylol-Gemisch der drei Isomeren ..	< - 20	97
1,3-Dimethoxybenzol	- 52	81
n-Heptan	- 90	70
1,4-Dioxan	+ 12	70
1,2-Dimethoxyäthan	- 71	60
Benzyl-alkohol	- 15	38
Diäthylenglykol-diäthyl-äther	- 44	32
Aceton	- 94	12
Tetrahydropyran	- 81	6
Athyläther	- 116	4
1,1-Diäthoxyäthan	- 100	3
Tetrahydrofuran	- 65	2
1,3-Dioxolan	< - 10	0

Tabelle 1
Lösungsmittel zur Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometrie

Wellenlängen und des Betrieboptimums der Photomultiplier zu modifizieren und darüber hinaus der Löschwirkung des — wenn auch in geringer Menge — gelösten Sauerstoffs entgegen zu arbeiten³¹⁾.

Aus einer großen Zahl untersuchter Verbindungen erwiesen sich nur die in Tabelle 1 aufgeführten organischen Lösungsmittel und von diesen vor allem die Alkylbenzole als brauchbar³²⁾.

Dioxan bildet beim Stehen Peroxyde, die zu den Fluoreszenzlöschen gehören, und erfordert daher eine besondere Überwachung. p-Cymol ergibt als Holzdestillationsprodukt einen erhöhten Nulleffekt. Überhaupt sollte ausschließlich auf die ${}^{14}\text{C}$ -freien Lösungsmittel aus der Produktion der Petroleumindustrie zurückgegriffen werden. Toluol, Anisol, Xylol, Dimethoxybenzol, n-Heptan und Dioxan sind die Lösungsmittel der Wahl. Durch Mischung mit Wasser, Anisol und Dimethoxyäthan kann verhindert werden, daß Dioxan bei -8°C schon gefriert.

³¹⁾ C. A. Ziegler, H. H. Seliger u. J. Jaffe, Physic. Rev. 99, 663 [1955].

³²⁾ J. D. Davidson u. P. Feigelson, Int. J. Appl. Radiation Isotopes 2, 1 [1957].

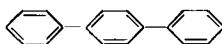
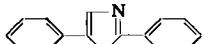
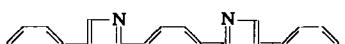
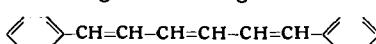
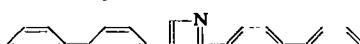
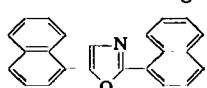
p-Terphenyl	
2,5-Diphenyl-oxazol	
2-Phenyl-5-(biphenyl-4'-yl)-1,3,4-oxadiazol	
Gute sekundäre Szintillatoren sind:	
1,4-Di-(5'-phenyl-oxazol-2'-yl)-benzol	
1,6-Diphenyl-hexa-1,3,5-trien	
2-Naphthyl-5-phenyl-oxazol	
2,5-Bis-(biphenyl-4'-yl)-oxazol	
2,5-Dinaphthyl-oxazol	

Tabelle 2. Die wichtigsten primären und sekundären Szintillatoren

Die Weitergabe der Anregungsenergie vom Lösungsmittel zum fluoreszierenden Szintillator ist kein Ionisationsvorgang. Die Energie wandert vielmehr von einem Lösungsmittelmolekül zum andern, bis sie an ein Szintillatormolekül trifft, doch dürfen die Entfernungen zwischen den Molekülen nicht mehr als drei Atomdistanzen betragen.

Tabelle 2 zeigt die wirksamsten der besonders von Hayes und Mitarbb.³³⁻³⁷ geprüften Szintillatoren.

Am meisten werden 2-Phenyl-5-(biphenyl-4'-yl)-1,3,4-oxadiazol und 2,5-Diphenyl-oxazol verwendet. Primäre Szintillatoren müssen hochkonjugierte Strukturen, hohe Molekülsymmetrie und ein Emissionsmaximum bei etwa 4000 Å besitzen. Sie müssen weiterhin frei von sterischen

³³) F. N. Hayes, F. G. Ott, V. N. Kerr u. B. S. Rogers, Nucleonics 13, 12, 38 [1955].

³⁴) F. N. Hayes, R. D. Hiebert u. R. L. Schuch, Science [Washington] 116, 140 [1952].

³⁵) F. N. Hayes u. R. G. Gould, Science [Washington] 117, 480 [1953].

³⁶) F. N. Hayes, D. L. Williams u. B. Rogers, Physic. Rev. 92, 512 [1953].

³⁷) F. N. Hayes, Int. J. Appl. Radiation Isotopes 1, 46 [1956].

Spannungen sein und dürfen keine Halogen-, Carboxyl- und Nitrogruppen enthalten. Arnold³⁸) entdeckte kürzlich, daß einige Substanzen, die normalerweise als Bleichmittel in Wäschereien verwendet werden, als primäre Szintillatoren den Oxazolen gleichwertig sind.

Als sekundäre Szintillatoren kommen von den in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen praktisch nur 1,4-Di-(5'-phenyl-oxazol-2'-yl)-benzol und in geringem Maße 2,5-Bis-(biphenyl-4'-yl)-oxazol in Konzentrationen von 50 mg/100 ml zur Anwendung³⁹). Bei Benutzung von 2,5-Diphenyl-oxazol als primärem und 1,4-Di-(5'-phenyl-oxazol-2'-yl)-benzol als sekundärem Szintillator ergibt sich für Tritium eine Meßausbeute von 14 bis 16%, die letztlich von der Güte der Photomultiplier des Szintillations-Spektrometers abhängt.

Probepreparation

Es gibt verschiedene Methoden der Probepreparation für die Flüssigkeits-Szintillationsmessung, je nachdem ob die Probe in Toluol löslich ist oder vorher in ein toluol-lösliches Derivat überführt werden muß, z. B. mit Hilfe quaternärer Ammoniumbasen^{40, 41}), ob sie in Suspension mit einem nicht löschen Thixotropen Gel gemessen wird⁴²) oder ob völlig unlösliche Substanzen aus ätherischer Suspension durch Verdampfen des Äthers auf der inneren Oberfläche eines Meßfläschchens in einem dünnen Film niedergeschlagen werden^{32, 43}) (Tabelle 3).

Unter den Szintillations-Lösungen für toluol-lösliche Verbindungen besitzt eine Mischung aus Toluol, 0,3% Diphenyl-oxazol und 0,05% Di-(phenyloxazolyl)-benzol zweifellos die größte Bedeutung. Toluol-Alkohol oder Toluol-Alkohol-Wasser können unter Verlust an Ausbeute für in Toluol unlösliche Verbindungen verwendet werden.

Um Substanzen durch quaternäre Ammoniumbasen wie [p-Diisobutyl-kresoxy-äthoxy-äthyl]-dimethyl-benzyl-ammonium-hydroxyd ("Hyamin-Hydroxyd") in toluol-lösliche Derivate zu überführen, stellt man sich folgende Lösung her:

³⁸) I. R. Arnold, Science [Washington] 122, 1139 [1955].

³⁹) F. N. Hayes, D. G. Ott u. V. N. Kerr, Nucleonics 14, 1, 42 [1956].

⁴⁰) M. Vaughan, D. Steinberg u. J. Logan, Science [Washington] 126, 446 [1957].

⁴¹) I. M. Passmann, N. S. Radin u. J. A. D. Cooper, Analytic. Chem. 28, 484 [1956].

⁴²) C. G. White u. S. Helf, Nucleonics 14, 10, 46 [1956].

⁴³) H. W. Scharpenseel, Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 83, (128), 1, 27 [1958].

	Szintillations-System	Ungefähr Ausbeute	
		¹⁴ C	³ H
Verbindung löst sich im Szintillations-System bei -8 °C	a) p-Terphenyl in Xylool (o,m,p) + Di-(phenyloxazolyl)-benzol b) 0,3 % Diphenyloxazol in Toluol + Di-(phenyloxazolyl)-benzol c) 0,3 % Diphenyloxazol in Toluol + Äthanol oder Methanol + Di-(phenyloxazolyl)-benzol d) 0,3 % Diphenyloxazol in Toluol + Äthanol + H ₂ O + Di-(phenyloxazolyl)-benzol e) 0,3 % Diphenyloxazol + 1 ml Hyamin-Hydroxyd + Di-(phenyloxazolyl)-benzol*) f) zuerst mlt 2-Äthylhexancarbonsäure lösliches Salz bilden. Dann + 0,6 % Diphenyloxazol in Toluol + Di-(phenyloxazolyl)-benzol**)	70–90 % 70–90 % 40–50 % 40–50 % 60–70 % 60–70 %	14–18 % 14–18 % 4–6 % 3–5 % 10–13 % hängt stark vom Teilchen-Durchmesser ab
Verbindung ist im Szintillations-System bei -8 °C unlöslich, läßt sich aber in ein lösliches Derivat überführen	0,3 % Diphenyloxazol (+ 0,5 % Di-(phenyloxazolyl)-benzol) + 5 % Thixcin*** in Toluol	50–80 %	
Verbindung ist im Szintillations-System bei -8 °C unlöslich und wird in Gel-Suspension gemessen	Probe in Äther suspendieren, durch Verdampfen gleichm. über d. innere Oberfl. d. Meßgefäßes verteilen, dann füllen mit 0,3 % Diphenyloxazol (+ 0,05 % Di-(phenyloxazolyl)-benzol) in Toluol	35–70 %	hängt stark vom Teilchen-Durchmesser ab
Verbindung ist im Szintillations-System bei -8 °C unlöslich und wird auf der inneren Oberfläche des Meßgefäßes niedergeschlagen			

*) Für CO₂, freie Aminosäuren außer Arginin und Asparaginsäure, für Proteine, Hydroxy- und Ketosäuren, Purine, Nucleotide.

**) Für stark basische Purine.

***) Thixcin = thixotropes Gel der Baker Castor Oil Company, New York 5, N.Y., USA.

Tabelle 3. Herstellung der Proben zur Messung im Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometer

Hyamin-Chlorid⁴⁴) wird aus Toluol umkristallisiert. 252 g (500 mMol) der umkristallisierten Verbindung löst man in 750 ml p. a. Methanol + 9 ml H₂O, gibt 63,3 g reines Silberoxyd hinzu und schüttelt 10 min sehr kräftig. Nach Filtration wird die Lösung gut verschlossen 3 bis 5 Tage am Sonnenlicht aufbewahrt. Es bildet sich ein Metallniederschlag, von dem man dekantiert. Ist die überstehende Lösung noch nicht klar, so läßt man sie weitere 5 Tage am Tageslicht stehen, dekantiert und filtriert abermals. Den Gehalt der Lösung an Hyamin-Hydroxyd bestimmt man durch Titration mit n/10 HCl gegen Phenolphthalein. Die Lösung ist meist 0,7 bis 1 n. Pro Szintillations-Fläschchen sollte nicht mehr als 1 ml der Lösung verwendet werden.

Das zur Suspensionsmessung verwendete thixotrope Gel zeigt kaum eine Löschwirkung. Ein geringer Abfall in der Strahlungsausbeute gegenüber dem reinen Toluol/Diphenyl-oxazol-System ist verursacht durch Selbstabsorptionsverluste und stark von der Teilchengröße abhängig. Bei schwer in Suspension zu haltenden Teilchen ist eine Konzentrationserhöhung des Gels bis zu 10% ohne weiteres möglich bei nur unwesentlich abfallenden Strahlungsausbeuten. Die ursprünglich für die Messung toluol-unlöslicher Purine ausgearbeitete Plattierungsmethode⁴⁵) liefert bei gleichmäßiger Substanzauflage ebenfalls gute Ergebnisse. Suspensionsmessung und Plattierungsmethode eignen sich auch zur Direktmessung radioaktiver Boden- und Mineralproben⁴⁶). Solche Proben können auch in eine mit Toluol und Diphenyl-oxazol verdünnte, schnell polymerisierende Plastik eingebettet und nach Verhärtung gemessen werden.

Bei einem Vergleich zwischen verschiedenen Meßgeräten und Isotopen ergibt sich folgende Beziehung zwischen den vom Nulleffekt abhängigen minimalen Isotopenkonzentrationen und den Strahlungsmengen, die gerade noch in statistisch gesicherter Form gemessen werden können:

Isotop	Meßausb.	Nulleff. [ipm]*)	minim. Isot.-menge [ipm]*)	minim. Strahlungs- betr. [10 ⁻⁵ µc]
³ H	25 %	200	153	6,9 · 10 ⁻⁵
¹⁴ C oder ³⁵ S	75 %	150	44	2,0 · 10 ⁻⁵
³⁶ Cl	85 %	125	36	1,6 · 10 ⁻⁵
³² P	95 %	100	29	1,3 · 10 ⁻⁵

* ipm = Impulse pro Minute.

Ein Vergleich verschiedener Meßmethoden zeigt (Tabelle 4), daß die Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometrie alle Gas-Zählverfahren um mindestens das Zehnfache an Empfindlichkeit übertrifft. Die bestimmten Standardfehlern zugeordneten Meßzeiten für Nulleffekt und Aktivität der Probe in Abhängigkeit vom Quotienten zwischen Probe-Aktivität und Nulleffekt sind von Calvin und Mitarb.⁴⁸) dargestellt worden.

Meßmethode	Isotop	dpm/ml*)	µc/ml
Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometer	³ H	7,1	10 ⁻⁶
Fensterloser Geiger-Müller-Durchflußzähler	¹⁴ C	1,5	10 ⁻⁶
Ionisationskammer + Vibrating Reed Elektrometer	³ H	5,54 · 10 ⁶	10 ⁻²
	¹⁴ C	1,48 · 10 ⁸	10 ⁻⁴
	³ H	60	10 ⁻⁵
	¹⁴ C	60	10 ⁻⁵

*) dpm = disintegrations per minute = Zahl der Zerfälle pro Minute.

Tabelle 4. Vergleich der Empfindlichkeit verschiedener Meßmethoden (40 ml; 30 min; Fehler: ± 10 %)

Kontrolle der Fluoreszenz-Lösung

Die Hauptschwierigkeit bei der Verwendung der Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometrie liegt in der Kontrolle der Fluoreszenz-Lösung⁴⁶⁻⁵²). Die Löschwirkung eines Lösungsmittels besteht in der Umwandlung von Strahlungs-

⁴⁴) Rohm und Haas, Philadelphia, Pa., USA.

⁴⁵) M. Calvin u. C. Heidelberger: Isotopic Carbon, J. Wiley u. Sons, New York 1949, S. 288.

⁴⁶) V. N. Kerr, F. N. Hayes u. D. G. Ott, Int. J. Appl. Radiation Isotopes 2, 184 [1957].

in Wärmeenergie. Fluoreszenz-Lösung durch den gelösten Stoff tritt ab Konzentrationen von 1 mmol/l auf. Außerdem kann der Szintillator durch „interne Fluoreszenz-Lösung“ Energie an das Lösungsmittel verlieren. Ob ein Stoff die Fluoreszenz löscht, läßt sich leicht mit einer Standard-Substanz feststellen. Im Falle des Tritiums ist die Löschgefahr wesentlich größer als beim ¹⁴C. Einen nur geringen Löscheffekt kann man oft durch einfaches Verdünnen der Probelösung eliminieren, zuweilen ist auch die Herstellung eines nicht-löschenen Derivates möglich. In jedem Falle ist es notwendig, eine Eichkurve mit steigenden Mengen des Probematerials anzulegen. Die Löschwirkung organischer Verbindungen ist von den in ihnen enthaltenen Gruppen abhängig. Sie steigt in der Reihenfolge: Äther < Carboxyl < Nitril < Halogen < Hydroxyl < Keton < Aldehyd < Peroxyd. Auch Nitro- und Mercapto-Gruppen lösen erheblich. Auf die Löschwirkung sind weiterhin p_H , Konzentration der Probesubstanz (die 1 mg/ml nicht überschreiten sollte) und Eigenfärbung, bei der vor allem gelbe Farbtöne durch ihre starke Absorption des bläulichen Fluoreszenzlichtes verheerend wirken, von Einfluß. Im Falle solcher Eigenfärbungen ist es ratsam, die Tritium-Bestimmung nach der Wilzbachschen Verbrennungsmethode mit anschließender Messung in der Ionisationskammer durchzuführen. Gelbe Partikel haben eine geringere Löschwirkung als gelbe Flüssigkeiten oder Lösungen.

Mehrachmarkierung

Da sich die Aktivitätskurven zweier β-Strahler, wie ¹⁴C und ³H, in Abhängigkeit von der Betriebsspannung selbst bei günstig gewählten Diskrimatorfenstern teilweise überschneiden, müssen die Aktivitätsanteile der beiden Isotope in diesem Überlappungsbereich rechnerisch bestimmt werden⁵³).

Um in einem für beide Isotope optimalen Hochspannungsbereich zu messen, wird im allgemeinen mit 1100 bis 1200 V Photomultiplier-Spannung gearbeitet. Wesentlich niedrigere Spannungen würden die Messung des Tritiums in Frage stellen, dessen schwache Lichtausbeute eine höhere Verstärkung erfordert, als sie beim ¹⁴C notwendig ist. Spannungen weit über 1200 V würden andererseits die Messung von ¹⁴C durch Überpulse des obersten, durch den Diskriminatoren festgelegten Pulshöhen-Niveaus (100 V) stören. Okita und Mitarb.⁵³) haben drei Berechnungsmethoden zur Ermittlung der Aktivitäts-Anteile der verschiedenen Isotope vorgeschlagen, von denen die „Discriminator Ratio“-Methode wegen ihres besonders niedrigen Standard-Fehlers und ihrer Unabhängigkeit von den selbst nicht immer exakten Standard-Proben einen gewissen Vorzug genießt.

a) Screening Methode (Standard Fehler ³H: 7,6%; ¹⁴C: 6,7%)

Bei gegebener Photomultiplier-Spannung und Diskriminatorenstellung einmal Messung von ¹⁴C und ³H gemeinsam, einmal zum Ausfiltern des ³H Messung von ¹⁴C allein bei niedrigerer Spannung. Messung der Ausbeute von ¹⁴C- und ³H-Standards bei beiden Spannungen.

$$^{14}\text{C} = \text{N}_1/c_1 \text{ [dpm]}$$

$$^{3}\text{H} = (\text{N}_2 - c_2 \text{N}_1/c_1)/h_2 \text{ [dpm]}$$

N_1 = Netto-Aktivität (¹⁴C + ³H) bei niedriger Spannung

N_2 = Netto-Aktivität (¹⁴C + ³H) bei hoher Spannung

c_1 = ¹⁴C-Standard-Ausbeute in % bei niedriger Spannung

c_2 = ¹⁴C-Standard-Ausbeute in % bei hoher Spannung

h_2 = ³H-Standard-Ausbeute in % bei hoher Spannung

⁴⁷) D. L. Williams, F. N. Hayes, R. J. Kandel u. W. H. Regers, Nucleonics 14, 1, 62 [1956].

⁴⁸) C. A. Ziegler, H. H. Seliger u. J. Jaffe, Nucleonics 14, 5, 84 [1956].

⁴⁹) C. A. Ziegler, H. H. Seliger u. J. Jaffe, Physic. Rev. 101, 998 [1956].

⁵⁰) R. W. Pringle, L. D. Blach, B. L. Funt u. S. Sobering, Physic. Rev. 92, 1582 [1953].

⁵¹) H. H. Seliger u. C. A. Ziegler, Nucleonics 14, 4, 49 [1956].

⁵²) S. H. Liebson, ebenda 10, 7, 41 [1952].

⁵³) G. T. Okita, J. J. Kabara, F. Richardson u. G. V. Leroy, ebenda 15, 6, 111 [1957].

b) Simultaneous Equation Methode (Standard-Fehler ^3H : 4,7%; ^{14}C : 8,4%)

Bei konstanter Spannung und mittlerem Diskriminator-Fenster A-B die Aktivitäten der Diskriminator-Bereiche A-B und A-C messen. Durch Standards die Ausbeute in % für ^{14}C und ^3H in den beiden Bereichen festlegen.

$$^{14}\text{C} = (\text{N}_1\text{h}_2 - \text{N}_2\text{h}_1) / (\text{c}_1\text{h}_2 - \text{c}_2\text{h}_1) \text{ [dpm]}$$

$$^3\text{H} = (\text{N}_1\text{c}_2 - \text{N}_2\text{c}_1) / (\text{c}_2\text{h}_1 - \text{c}_1\text{h}_2) \text{ [dpm]}$$

N_1 = Netto-Aktivität in Kanal 1

N_2 = Netto-Aktivität in Kanal 2

h_1 = ^3H -Standard-Ausbeute in % in Kanal 1

h_2 = ^3H -Standard-Ausbeute in % in Kanal 2

c_1 = ^{14}C -Standard-Ausbeute in % in Kanal 1

c_2 = ^{14}C -Standard-Ausbeute in % in Kanal 2

c) Discriminator-Ratio Methode (Standard-Fehler ^3H : 3,7%; ^{14}C : 4,6%)

Spannung und Diskriminator-Fenster wie unter b). Für je eine ^{14}C - und ^3H -Probe den Quotienten der Aktivitäten in den Diskriminator-Bereichen A-B und A-C feststellen.

$$^{14}\text{C} = \text{C}_2 / (^{14}\text{C}-\text{Ausbeute-Koeff. in Kanal 2}) \text{ [dpm]}$$

$$^3\text{H} = \text{H}_1 / (^3\text{H}-\text{Ausbeute-Koeff. in Kanal 1}) \text{ [dpm]}$$

$$\text{H}_1 = (\text{bN}_1 - \text{N}_2) / (\text{b} - \text{a}) \quad \text{C}_2 = \text{b}(\text{N}_2 - \text{aN}_1) / (\text{b} - \text{a})$$

$$\text{N}_1 = \text{H}_1 + \text{C}_1 \quad \text{a} = \text{H}_2 / \text{H}_1$$

$$\text{N}_2 = \text{H}_1 + \text{C}_2 \quad \text{b} = \text{C}_2 / \text{C}_1$$

N_1 = Netto-Aktivität in Kanal 1 (gemischte ^{14}C + ^3H -Probe)

N_2 = Netto-Aktivität in Kanal 2 (gemischte ^{14}C + ^3H -Probe)

H_1 = Netto-Aktivität von ^3H in Kanal 1 (^3H -Probe)

H_2 = Netto-Aktivität von ^3H in Kanal 2 (^3H -Probe)

C_1 = Netto-Aktivität von ^{14}C in Kanal 1 (^{14}C -Probe)

C_2 = Netto-Aktivität von ^{14}C in Kanal 2 (^{14}C -Probe)

Von den zwei negativen Begleiterscheinungen der Tritium-Verwendung, nämlich hohem Memory-Effekt der Messungen und ausgeprägtem Isotopen-Effekt der chemischen Reaktionen, entfällt der Memory-Effekt im Falle der Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometrie durch die Verwendung eines neuen Meßfläschchens für jede Probe. Auf den sehr ausgeprägten Isotopen-Effekt des Tritiums, der bei unvollständigem Reaktionsablauf das isotopische Verhältnis zwischen ^1H und ^3H empfindlich beeinflußt, wurde von Melander⁵⁴⁾ sowie Simon und Mitarb.¹⁴⁾ näher eingegangen.

Die hohen Aktivitäten, mit denen bei der Tritium-Markierung operiert wird, und die Schwierigkeit des Tritium-Nachweises erfordern verstärkte Vorsichtsmaßregeln. Alle Synthese-, Abbau- und Übertragungsreaktionen sollte man in geschlossenen Hochvakuumssystemen durchführen, unter allen Umständen in einem gut ventilirten Abzug. Wegen des hohen Durchdringungsvermögens des Tritiums sind beim Präparieren von Organen und Geweben die Gummihandschuhe ständig zu wechseln. Sämtliche beim Arbeiten mit Tritium benutzten Glassachen, Pumpen und Geräte sollten auch nach der Dekontamination in Chromschwefelsäure nicht für andersartige Arbeiten verwendet werden.

Eingegangen am 23. März 1959 [A 954]

⁵⁴⁾ L. Melander: The use of nuclides in the determination of organic reaction mechanism, Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, Indiana 1955.

Anwendung von Redoxharzen (Elektronenaustauschern)

Von Prof. Dr. G. MANECKE, Dr. CH. BAHR und Dipl.-Chem. CH. REICH

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

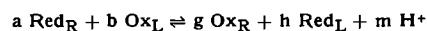
Es wird die Verwendung eines Hydrochinon-Phenol-Formaldehyd-Harzes in der oxydierten Form (Chinon-Form) bei der Dehydrierung von Hydrazobenzol, Cystein, Ascorbinsäure, Tetralin sowie der reduzierten Cozymase (DPNH) beschrieben. Die Anreicherung an H_2O_2 beim Durchfluß einer sauerstoff-haltigen Lösung durch eine Redoxharzkolonne, die das Redoxharz in der reduzierten Form (Hydrochinon-Form) enthält, wurde untersucht.

Grundlagen

Redoxharze sind unlösliche, quellbare Hochpolymere, die reversible Redoxsysteme aufweisen¹⁾.

Der Vorteil der Redoxharze als Oxydations- bzw. als Reduktionsmittel besteht vor allem darin, daß bei der chemischen Umsetzung die Lösungen, die oxydiert bzw. reduziert werden sollen, durch das Oxydations- bzw. Reduktionsmittel nicht verunreinigt werden, so daß die reduzierte bzw. oxydierte Verbindung rein in Lösung vorliegt und vom Harz leicht abgetrennt werden kann.

Bei der Umsetzung eines gelösten Redoxsystems mit einem Redoxharz wird sich bei Reversibilität der Reaktion ein Gleichgewicht einstellen, das mit folgender Gleichung beschrieben werden kann:



R und L sind Indizes für das Redoxharz und das gelöste System. Im Falle der Anreicherung von Protonen bezeichnet m die Anzahl der angereicherten Protonen.

Die Gleichgewichtskonstante für diese Bruttoreaktionsgleichung ist

$$K = \frac{[\text{Ox}_R]^g [\text{Red}_L]^h [\text{H}^+]^m}{[\text{Red}_R]^a [\text{Ox}_L]^b}$$

Sie läßt sich aus den Redoxnormalpotentialen des gelösten Redoxsystems $E_{\theta,L}$ und des Redoxharzes $E_{\theta,R}$ errechnen.

$$\ln K = \frac{nF}{RT} (E_{\theta,L} - E_{\theta,R})$$

¹⁾ G. Manecke in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1958, S. 605; F. Helfferich: Ionenaustauscher, Verlag Chemie, Weinheim 1959, Bd. I, S. 470; B. Sansoni, Dissertation, München 1956.

Obige Reaktion wird im einfachsten Falle, wenn m = 0, um so vollständiger von rechts nach links bzw. von links nach rechts verlaufen je mehr sich die beiden Redoxnormalpotentiale voneinander unterscheiden. Somit sind die Redoxnormalpotentiale des Harzes sowie der zu reduzierenden bzw. zu oxydierenden Substanz ausschlaggebend für die Brauchbarkeit der Redoxharze als Reduktions- bzw. als Oxydationsmittel.

Oft wird es sich aber bei diesen Umsetzungen um gelöste Stoffe handeln, die irreversibel oxydierbar bzw. reduzierbar sind, so daß man es in vielen Fällen, besonders beim Arbeiten mit organischen Verbindungen, auf einen praktischen Versuch ankommen lassen muß.

Auch wenn die thermodynamische Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion gegeben ist, ist in jedem Fall die Geschwindigkeit des Reaktionsablaufes für die Verwendung der Redoxharze in dem speziellen Fall ausschlaggebend. Bei diesen Umsetzungen sind die Einzelvorgänge recht kompliziert. Es geht nicht nur die Geschwindigkeit der Redoxreaktion selbst, sondern z. B. auch die Diffusion des gelösten Stoffes im Redoxharz in die gemessene zeitliche Abhängigkeit der Reaktion ein. So können das Heranführen der Reaktionsteilnehmer in die Reaktionszone und der Abtransport der Reaktionsprodukte aus der Reaktionszone maßgebend sein. Der langsamste Teilvorgang ist für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmd. Nur wenn er genügend groß ist, wird man das Redoxharz anwenden können.

Bei den Umsetzungen benutzt man körnige Redoxharze. Sie können entweder mit den Lösungen vermischt werden,