

[14] SCHNAIDERMAN, S. J.A.: Isv. Vyssh. Utsch. Sav., Chim. i Chim. Techn. **3**, 258 (1960). — [15] SCHNAIDERMAN, S. J.A., u. N. TSCHERNAJA: Isv. Vyssh. Utsch. Sav., Chim. i Chim. Techn. **7**, 515 (1964). — [16] SOMMER, L.: diese Z. **164**, 299 (1958). — [17] SOMMER, L.: Collection Czech. Chem. Commun. **27**, 439 (1962). — [18] SOMMER, L.: Collection Czech. Chem. Commun. **27**, 2212 (1962); vgl. diese Z. **197**, 445 (1963). — [19] SOMMER, L.: Collection Czech. Chem. Commun. **28**, 2393 (1963). — [20] SOMMER, L.: Z. Anorg. Allg. Chem. **321**, 191 (1963). — [21] SOMMER, L., u. J. HAKL: Mikrochim. Acta **1963**, 260. — [22] WIEDMANN, H.: Z. Metallk. **48**, 410 (1957); vgl. diese Z. **161**, 59 (1958).

Prof. Dr. E. ASMUS
Lehrstuhl für Analytische Chemie der TU Berlin
1 Berlin 12, Hardenbergstr. 34

Amphotere Ionenaustauscherharze*

II. Einfache Trennverfahren für Kationen am N-Methyl- β -aminopropionsäure-Harz

G. KÜHN und E. HOYER

Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

Eingegangen am 26. Oktober 1966

Summary. N-Methyl- β -aminopropionic acid (MAP) containing resin binds Cu^{2+} , UO_2^{2+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} and Fe^{3+} due to its coordinating tendencies, whereas Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Be^{2+} , Tl^+ , NH_4^+ , alkalines, alkaline earths and rare earths are not retained. The selectivity can be increased by variation of pH, temperature and inert-salt background. Analytical applications have been shown by separations of binary mixtures. Sometimes these separations are simple and rapid filtration operations.

Zur Trennung von Kationen mittels Ionenaustauscherharzen ist häufig versucht worden, den Austauscher durch Einbau spezieller Gruppen selektiver zu gestalten. Besonders bekannt sind Substanzen, die Chelengruppierungen wie Iminodiessigsäure (IDE) [2,10] oder Carboxymethylierungsprodukte höherer aliphatischer Polyamine [1,7] enthalten. Daneben gibt es eine Vielzahl Formaldehyd-Phenol-Polykondensate, in die spezifische analytische Nachweisreagentien eingebaut sind [4,8]. Am eingehendsten wurde bis jetzt das IDE-Harz von HERING u. Mitarb. untersucht, da es von den stark chelatbildenden Harzen als bisher einziges streng monofunktionellen Charakter besitzt. Das Hauptanwendungsgebiet ist neben der Trennung von Metallionen die Spurenanreicherung aus extrem verdünnten Lösungen [3].

* 1. Mitteilung: KÜHN, G., u. E. HOYER: J. prakt. Chem. (im Druck).

Auch bei schwachen Komplexbildnern sind in monomerem Zustand Unterschiede im Komplexbildungsvermögen vorhanden, so daß deren Verwendung als Ankergruppe erfolgversprechend ist. So bildet das N-Methylaminoessigsäureharz z.B. mit Cu^{2+} , Ni^{2+} und Co^{2+} relativ stabile Komplexe, während andere Ionen wie Erdalkalien, Cd^{2+} und Mn^{2+} nicht oder nur mit sehr geringer Kapazität gebunden werden [5]. Bei Einführung von N-Methyl- β -aminopropionsäuregruppen (MAP-Harz) wird die Zahl der komplexgebundenen Ionen weiter eingeschränkt und eine hohe Selektivität erreicht.

Der Elutions-pH-Wert liegt für die zweiwertigen Kationen Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Be^{2+} und Erdalkalitionen über sechs, d.h. Wasser wirkt als Elutionsmittel. Einwertige Ionen, wie Tl^+ , NH_4^+ und Alkalien, sowie leichte Seltenerdionen werden ebenfalls durch Wasser vom Harz gewaschen. Kupfer- und Uranylionen werden dagegen an der Neutralform des MAP-Harzes gebunden. Jedoch ist nur die quantitative Abtrennung des Urans von den anderen Ionen durch Elution mit Wasser möglich. Im Washwasser der Kupferform sind bereits Metallspuren nachweisbar. Durch Erhöhung des pH-Wertes mit Natriumacetat wird die Hydrolyse der Kupferform zurückgedrängt und eine vollständige Komplexbildung erreicht. Die für die Trennung notwendige Harzmenge richtet sich nur nach dem Kupfergehalt der Probe, da unter diesen Bedingungen die oben aufgeführten Ionen nicht mit den Ankergruppen reagieren können.

Dreiwertige Metallionen werden von der Neutralform des MAP-Harzes nicht quantitativ festgehalten. Durch das starke Säurebindungsvermögen der Ankergruppe entstehen Hydroxokomplexe, die sofort die Harz-

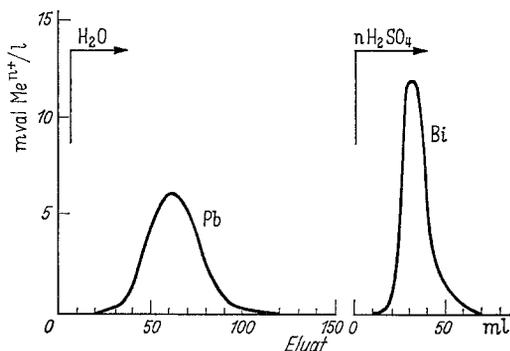


Abb. 1. Trennung $\text{Pb}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$. 25 ml MAP-Harz, Nitratform, pH 2

packung passieren. Verwendet man die hydroacide Form des Harzes, so ist zwar die Kapazität etwas geringer, die Bindung aber vollständig. Für die Abtrennung von Wismut(III)- und Chrom(III)-ionen ist die Nitratform vom pH 2 gut geeignet (Abb.1). Da letztere Ionen inerte

Aquokomplexe bilden, ist es erforderlich, die Beladung und Elution bei erhöhter Temperatur durchzuführen. Unter diesen Versuchsbedingungen wird außer den ein- und zweiwertigen Metallen auch Kupfer eluiert. Lediglich Mangan(II)-Ionen werden erst durch Spülen mit wenigen Millilitern 1%iger Essigsäure quantitativ entfernt, da geringe Mengen höherer Oxydationsstufen auftreten, die fester haften.

Bei Zimmertemperatur erfolgt eine vollständige Adsorption von Eisen(III)-Ionen, wenn Harz und Probelösung mit 0,6 m Natriumsulfatlösung versetzt werden. Offenbar ist die Bindung des Eisens durch die Bildung von Komplexen, wie FeSO_4^+ und $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ [6, 9] anionischer und kationischer Natur. Bei diesem Verfahren stören Blei- und Erdalkaliumionen. Natriumchlorid und -nitrat sind als Salzzusatz ungeeignet.

Über Trennungen binärer Gemische unterrichtet die Tabelle.

Tabelle. *Trennung von Kationen am MAP-Harz*

Lfd. Nr.	Me ⁿ⁺	aufgeg. (mg)	gef. (mg)	Abweichg. in %	Lfd. Nr.	Me ⁿ⁺	aufgeg. (mg)	gef. (mg)	Abweichg. in %
1	Cu ²⁺	12,50	12,58	0,7	2	Cu ²⁺	12,50	12,60	0,7
	Zn ²⁺	16,58	16,63	0,3		Co ²⁺	14,74	14,64	0,6
3	UO ²⁺	58,60	59,19	1,0	4*	Bi ³⁺	20,82	20,89	0,3
	Nd ³⁺	15,76	15,76	0,0		Pb ²⁺	21,76	21,62	0,6
5*	Bi ³⁺	20,82	20,73	0,4	6	Cr ³⁺	12,85	12,90	0,4
	Cu ²⁺	14,16	14,08	0,6		Cu ²⁺	13,83	13,73	0,7
7	Cr ³⁺	12,85	12,87	0,2	8	Fe ³⁺	27,01	27,06	0,2
	Mn ²⁺	21,62	21,48	0,6		Mn ²⁺	21,80	21,79	0,1
9	Fe ³⁺	27,00	27,23	0,8	10	Fe ³⁺	27,01	26,90	0,4
	Cu ²⁺	13,93	13,83	0,7		Ni ²⁺	2,62	2,64	0,8
11	Fe ³⁺	26,90	26,76	0,5	12	Fe ³⁺	26,90	26,90	0,0
	Cd ²⁺	22,47	22,56	0,5		Nd ³⁺	13,86	13,92	0,4

* Harzmenge 25 ml.

Arbeitsvorschriften

Alle Trennungen erfolgen, wenn nicht anders angegeben, mit 12,5 ml MAP-Harz (4% Diisopropenylbenzol vernetzt, Korngröße 0,16–0,25 mm), der Säulendurchmesser beträgt 0,9 cm. Die neutrale Form des Harzes wird mit 1 n Ammoniumacetatlösung oder 1 n Natriumacetatlösung und anschließendem Waschen mit Wasser erhalten. Zur Herstellung der Nitratform bringt man das Harz mit verd. Salpetersäure ins Gleichgewicht und wäscht, bis die abfließende Lösung den pH-Wert 2 erreicht hat.

Der qualitative Nachweis der einzelnen Ionen erfolgt durch Tüpfelreaktionen. Uran wird quantitativ mit Oxin, Chrom jodometrisch und alle anderen Ionen durch komplexometrische Titration bestimmt. Hierbei stört Natriumacetat nicht. Zur Bestimmung von Neodym in Gegenwart von Sulfationen wird vorher als Oxalat gefällt.

1. *Abtrennung von Kupfer*

Das Harz wird in der Säule oder im Becherglas mit 0,1 n Natriumacetatlösung ins Gleichgewicht gebracht. 10 ml Probelösung, deren Gehalt 15 mg Kupfer nicht überschreiten darf, werden mit ca. 15 ml 0,1 n Natriumacetatlösung versetzt und langsam am Säulenkopf adsorbiert. Tl^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Be^{2+} , Erdalkali- und Seltenerdionen erscheinen beim Nachwaschen mit ca. 20–30 ml 0,1 n Natriumacetatlösung im Filtrat. Kupfer wird mit wenig verd. Essigsäure eluiert. Da letztere mit den Ankergruppen keine stabile hydroacide Form bildet, kann das Harz durch Waschen mit Wasser wieder in die Neutralform überführt und zu weiteren Trennoperationen benutzt werden.

Die Durchflußgeschwindigkeit kann in weiten Bereichen variiert werden.

2. *Abtrennung von Uran*

Auf das neutrale MAP-Harz werden 5–10 ml Probelösung, die höchstens 50–60 mg Uranylonen enthalten dürfen, bei einer Flußrate von 0,3 ml/min aufgegeben. Überschüssige Mineralsäure wird vom Harz gebunden. Jedoch steigt mit der Säurekonzentration die erforderliche Harzmenge an, weil die hydroacide Form der Ankergruppe nicht zur Komplexbildung befähigt ist. Durch ca. 100 ml Wasser wird Uran von allen Ionen abgetrennt, die vom Harz nicht gebunden werden. Uran wird mit 0,1 n Salpetersäure eluiert.

Elutionsgeschwindigkeit 0,8 ml/min.

3. *Abtrennung von Wismut*

Die saure Probelösung, die ca. 20 mg Wismut enthalten kann und möglichst konzentriert sein muß, wird sehr langsam (0,3 ml/min) an der Nitratform bei pH 2 adsorbiert. Beim Waschen mit 120–130 ml Wasser befinden sich Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Be^{2+} , NH_4^+ , Tl^+ , Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdionen im Eluat. Wismut wird mit 1 n Schwefelsäure entfernt.

Elutionsgeschwindigkeit 0,7 ml/min.

4. *Abtrennung von Eisen(III)*

Neutrales MAP-Harz wird mit 0,6 m Natriumsulfatlösung behandelt. Die Probelösung soll auch ca. 0,4 m an Natriumsulfat sein, ein möglichst kleines Volumen besitzen und nicht mehr als 25 mg Eisen(III)-ionen enthalten. Mit 0,1 n Natriumsulfatlösung werden Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} und einige Seltenerdionen ausgewaschen und Eisen mit 1 n Salzsäure eluiert.

Elutionsgeschwindigkeit 0,7 ml/min.

5. *Abtrennung von Chrom(III)*

Die Nitratform wird unter Verwendung einer thermostatierten Säule bei 70°C mit einer Mischung, die ca. 10 mg Chrom(III)-ionen enthalten darf, bei einer Flußrate von 0,3 ml/min beladen.

Nach Elution von Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Alkali- und Erdalkalitionen wird Chrom bei 90°C mit 2 n Schwefelsäure entfernt. Zur Kontrolle ist in jedem Fall eine Prüfung auf Chrom erforderlich.

Elutionsgeschwindigkeit 0,5 ml/min.

Zusammenfassung

N-Methyl- β -aminopropionsäure-Harz bindet infolge Komplexbildung Cu^{2+} , UO_2^{2+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} und Fe^{3+} , während Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Be^{2+} , Tl^+ , NH_4^+ , Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdionen keine

Kapazität zeigen. Durch Variation des pH-Wertes, der Temperatur und Neutralsalzzusatz kann die Selektivität noch erhöht werden. Die analytische Anwendbarkeit wird an Hand von Trennungen binärer Gemische belegt, die oft als Filtrationsverfahren mit geringem Arbeits- und Zeitaufwand durchgeführt werden können.

Dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie, Herrn Prof. Dr. H. HOLZAPFEL, gilt unser Dank für das entgegengebrachte Interesse und die Überlassung von Institutsmitteln.

Herrn Doz. Dr. R. HERING, Güstrow, danken wir für wertvolle Hinweise.

Literatur

[1] BLASIUS, E., u. I. BOCK: J. Chromatog. **14**, 244 (1964). — [2] Dowex Chelating Resin A-1: Technical Bulletin, The Dow Chemical Comp., Midland, Michigan (1959). — [3] KÜHN, G., u. R. HERING: Z. Chem. **5**, 316 (1965). — [4] LEWANDOWSKI, A., u. W. SZCZEPANIAK: diese Z. **202**, 321 (1964). — [5] NESKE, P.: Diplomarbeit, Leipzig 1964. — [6] SYKES, K. W.: J. Chem. Soc. **1952**, 124. — [7] TAKAGI, T., and H. IMOTO: Japan Analyst **7**, 565 (1958); vgl. diese Z. **168**, 461 (1959). — [8] VERUOIĆ, B.: Chem. Průmysl **14/39**, 4, 189 (1964). — [9] WHITEKER, R. A., and N. DAVIDSON: J. Am. Chem. Soc. **75**, 3081 (1953). — [10] WOLF, L., u. R. HERING: Chem. Techn. **10**, 661 (1958).

Dr. G. KÜHN

Institut für Mineralogie und Petrographie der Karl-Marx-Universität
X703 Leipzig, Scharnhorststr. 20

Dozent Dr. E. HOYER

Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität
X701 Leipzig, Liebigstr. 18

Gaschromatographischer Vergleich verschiedener Branntweine

F. DRAWERT, W. HEIMANN und G. TSANTALIS

Forschungs-Institut für Rebenzüchtung Geilweilerhof, Abteilung Biochemie und Physiologie, Siebeldingen/Pfalz, und Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Eingegangen am 24. Dezember 1966

Summary. By direct injection of 5–20 μ l of various spirits the following compounds can be separated and determined on gas-chromatographic columns using flame-ionization detectors: acetaldehyde, methyl acetate, ethyl acetate, methanol, butanol-2, propanol-1, 2-methyl-propanol-1, butanol-1, 2-methyl-butanol-1, 3-methyl-butanol-1 and hexanol-1. A comparison of the analytical results reveals distinct differences between spirits from fruit, wine and grain. Moreover, different analytical results are obtained for cognacs and (German) brandies, and for Scotch, American and Canadian whiskies.