

KFK-246

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

September 1964

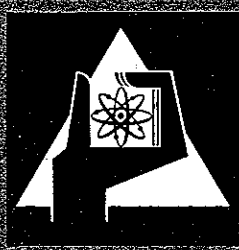
KFK 246

Institut für Radiochemie

Zum Isotopenaustausch zwischen Eisenphosphat (P-32)
und einigen einfachen Phosphorsäureestern

L. Termens

*Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
Zentralbibliothek
14. Dez. 1964*



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1964

KFK 246

Institut für Radiochemie

Zum Isotopenaustausch zwischen Eisenphosphat (P-32)
und einigen einfachen Phosphorsäureestern

L. Termens

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H. KARLSRUHE

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|--|-------|
| Theoretischer Teil | |
| I Einleitung | 1 |
| II Zur Kinetik der Isotopenaustauschreaktionen | 12 |
| III Ziel der Arbeit | 15 |
| IV Darstellung des Eisenphosphates-(P-32) | 16 |
| V Aktivitätsmessung | 18 |
| VI Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributylphosphat | 20 |
| 1. unter trockener Stickstoffatmosphäre | 20 |
| 2. Aktivitätsverlust des Eisenphosphates durch den Austausch | 21 |
| 3. Berechnung der Verluste an Tributylphosphat während des Austauschversuches | 22 |
| 4. Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributylphosphat in Gegenwart von Wasser | 24 |
| 5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Austausch- versuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributylphosphat | 26 |
| 5.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie | 28 |
| 5.2 Bestimmung der Halbwertszeit | 30 |
| VII Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Triäthylphosphat | 32 |
| 1. Berechnung der Verluste an Triäthylphosphat während des Austauschversuches | 32 |
| 2. Zusammenfassung der Ergebnisse der Austausch- versuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Triäthylphosphat | 34 |
| 2.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie und der Halbwerts- zeit der Austauschreaktion | 36 |
| 3. Zum Reaktionsmechanismus des Phosphoraustausches zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributyl- sowie Triäthylphosphat | 37 |
| VIII Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Triphenylphosphat | 40 |

| | | |
|----------------------|---|----|
| | 1. Zusammenfassung der Ergebnisse der Austauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Triphenylphosphat | 41 |
| IX | Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Eisen- α -Glycerinphosphat | 42 |
| | 1. in wäßriger Phase | 42 |
| | 2. Trennung von Eisenphosphat und Eisen- α -Glycerinphosphat durch Ionenaustausch | 43 |
| | 3. Trennung der Phosphate durch Ionenaustausch unter Zusatz von Maleinsäure | 46 |
| | 4. Identifizierung der Phosphate durch Papierchromatographie | 47 |
| | 5. Colorimetrische Phosphorbestimmung | 48 |
| | 6. Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Eisen- α -Glycerinphosphat in organischer Phase | 52 |
| | 7. Zusammenfassung der Ergebnisse der Austauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Eisen- α -Glycerinphosphat | 61 |
| | 8. Zum Reaktionsmechanismus des Phosphoraustausches zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Eisen- α -Glycerinphosphat | 62 |
| Experimenteller Teil | | |
| I | Darstellung von Eisenphosphat-(P-32) | 63 |
| | 1. Analyse des Eisenphosphates | 63 |
| II | Aktivitätsmessung | 66 |
| | 1. Einfluß der Dichte auf die Zählrate | 67 |
| III | Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributylphosphat | 68 |
| | 1. Prüfung der Phosphattrennung durch Destillation | 80 |
| | 2. Bestimmung des Aktivitätsverlustes des Eisenphosphates durch den Austausch | 81 |

III

| | | Seite |
|------|---|-------|
| IV | Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Triäthylphosphat | 83 |
| V | Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Triphenylphosphat | 88 |
| VI | Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Eisen- α -Glycerinphosphat | 90 |
| | 1. Darstellung von Eisen- α -Glycerinphosphat | 90 |
| | 2. Durchführung der Isotopenaustauschversuche | 90 |
| | 3. Trennung von Eisenphosphat und Eisen- α -Glycerinphosphat durch Ionenaustausch | 92 |
| | 4. Identifizierung der Phosphate durch Papierchromatographie | 94 |
| | 5. Colorimetrische Phosphorbestimmung | 95 |
| VII | Zusammenfassung | 98 |
| VIII | Literaturverzeichnis | 99 |

I. Einleitung

Als Isotopenaustausch¹⁾ bezeichnet man eine Austauschreaktion zwischen Reaktionspartnern, die ein gemeinsames Element besitzen. Bedeutet A* in den Molekülen RA und R'A* ein Isotop von A, so kann die Austauschreaktion wie folgt beschrieben werden:



Da es sich bei den Atomen A und A* um Isotope des gleichen Elementes handelt, ist die Reaktion mit chemischen Methoden nicht zu verfolgen. Für die Beobachtung des Austausches müssen daher solche Verfahren herangezogen werden, die auf nachweisbaren Unterschieden der Isotope beruhen. Handelt es sich bei A* um ein stabiles Isotop, so kann die Reaktion auf Grund der verschiedenen Massen von A und A* verfolgt werden, eine Methode, die z.B. bei Sauerstoff und Stickstoff Anwendung findet. Ist A* dagegen ein radioaktives Isotop, so läßt sich der Austausch durch Messung der Radioaktivität der entsprechenden Reaktionspartner bestimmen. Durch den Isotopenaustausch wurde ein gerader und direkter Weg zur Einführung radioaktiver Atome in ein Molekül gefunden. Auf diese Weise kann die chemische Darstellung mancher markierter Verbindungen, deren Synthese oftmals viele Stufen umfaßt, erheblich verkürzt werden.

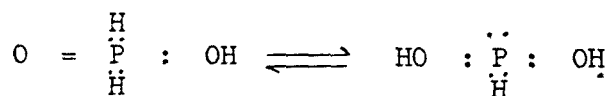
Sehr wichtig sind Isotopenaustauschreaktionen für die technische Darstellung von schwerem Wasser, sowie die Gewinnung von stabilen Isotopen der leichteren Elemente. Die Trennung erfolgt auf Grund der Massendifferenz.

Im Falle des Szilard-Chalmer-Prozesses ist der Isotopenaustausch unerwünscht. Den bei der Erzeugung hoher spezifischer Aktivitäten abgespaltenen Atomen muß neben der Möglichkeit der Rekombination auch die des Austausches mit den inaktiven Atomen der Targetmoleküle genommen werden.

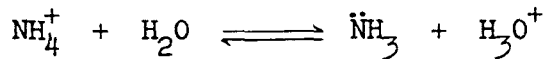
Die ersten Isotopenaustauschversuche sind um 1920 von Hevesy²⁾ zwischen Bleinitrat und Bleichlorid unter Einsatz von ThB gemacht worden. Neben den Ionen des $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ liegen in wäßriger Lösung auch geringe Mengen des praktisch unlöslichen PbCl_2 in Ionenform vor. Während einer Kristallisation des Chlorids aus dieser Mischung findet ein schneller Austausch statt.

Später sind zahlreiche Isotopenaustauschversuche mit den verschiedensten Elementen z.B. Chlor, Jod, Phosphor, Arsen usw. gemacht worden, die oft nicht zum Erfolg führten und deren Austauschmechanismus im positiven Fall weitaus schwieriger zu erklären war, als der des von Hevesy zwischen Pb und Pb-212 gefundenen Austausches. Brodsky³⁾ beschreibt in seinem Werk ausführlich die möglichen Austauschmechanismen, die ionische und die radikalische Substitution, mit zahlreichen Beispielen. Reaktionsmechanismen, bei denen Bindungen heterolytisch abgespalten werden, nennt man Ionenmechanismen, während solche, die homolytisch verlaufen, Radikalmechanismen heißen.

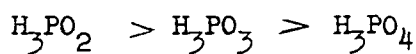
Die von Brodsky und Suliman⁴⁾ durchgeführten Experimente zwischen D_2O und P-H-Bindungen der phosphorigen Säure bzw. der Phosphite ergaben keinen Austausch. Dagegen wurde an Hypophosphiten bei 100°C und sehr langer Reaktionsdauer ein äußerst geringer Austausch festgestellt. Für die unterphosphorige Säure belief sich dieser bei 25°C schon auf 50 %. Dieser Austausch wird durch elektrophile Substitution zu erklären versucht. Das ist jedoch nur möglich, wenn man voraussetzt, daß sich durch Tautomerieerscheinung eine Form mit dreiwertigem Phosphor bildet, der ein freies Elektronenpaar besitzt.



Während der Isotopenaustausch an Atomen, die freie Elektronenpaare besitzen, wie z.B. Sauerstoff, Schwefel, Halogene usw. unmeßbar schnell abläuft, wird er stark verzögert oder findet überhaupt nicht statt, wenn alle Elektronenpaare besetzt sind. Das ist z.B. in Kohlenstoff- und Si-organischen Verbindungen der Fall. Die Erklärung für die hohe Austauschgeschwindigkeit ist in der geringen Aktivierungsenergie zu suchen. Als deutliches Beispiel diene der Isotopenaustausch des Wasserstoffs am Ammoniak. Durch Vermittlung eines freien Elektronenpaares verläuft der Austausch unmeßbar schnell. Bei Ammoniumsalzen, die ein solches freies Elektronenpaar nicht mehr aufweisen, ist die Reaktion dagegen stark verzögert, da primär eine Hydrolyse der Salze stattfindet.



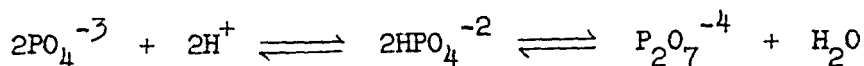
Auch der an Phosphoranionen durchgeführte Isotopenaustausch des Sauerstoffs verlief zumeist erfolglos. Für Phosphate, Phosphite, Monohydrogenphosphate sowie Pyrophosphate konnte er nicht mit Sicherheit festgestellt werden. An Hypophosphiten sowie den freien Säuren H_3PO_2 , H_3PO_3 und H_3PO_4 wurde ein geringer Austausch gefunden, dessen Geschwindigkeit mit zunehmender Zahl der Sauerstoffatome, die mit dem Zentralatom verbunden sind, kleiner wird.



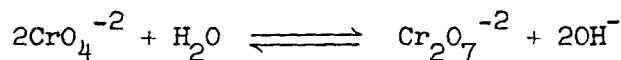
Ebenso wird die Austauschgeschwindigkeit durch zunehmende Substitution der H-Atome der Säure durch Metallatome⁵⁾ verringert. Diese Beobachtung trifft nicht nur auf den Phosphor zu, sondern hat allgemeine Gültigkeit. Das bedeutet, daß die Halbwertszeit^(*) der Reaktion zunimmt.

(*) Unter der Halbwertszeit versteht man diejenige Zeit, in der unter vorgegebenen Reaktionsbedingungen die Hälfte des Isotopenaustauschgleichgewichtes erreicht ist.

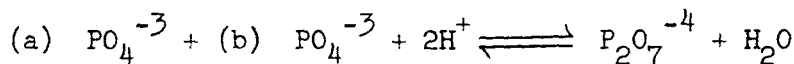
Für den Sauerstoffaustausch zwischen Wasser und der Orthophosphorsäure nehmen Datta⁶⁾ sowie Winter und Mitarbeiter⁷⁾ folgenden Reaktionsmechanismus als möglich an:



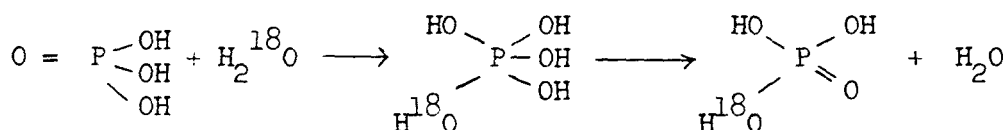
Dieser ist höchstwahrscheinlich für Silicate, Borate und Chromate ebenfalls zutreffend:



Dieses hydrolytische Gleichgewicht erklärt zufriedenstellend die Neuverteilung der Sauerstoffatome. Es könnte ebenfalls zur Erklärung eines Isotopenaustausches des Phosphors dienen, vorausgesetzt, die beiden Reaktionsanionen a und b sind zu unterscheiden.



Auf diese Weise könnte z.B. auch der in dieser Arbeit gefundene Isotopenaustausch des Phosphors gedeutet werden. Von Blumenthal und Herbert⁸⁾ wird dieser Mechanismus in ihren Austauschversuchen zwischen K_3PO_4 und H_2^{18}O ausgeschlossen. Das in alkalischer Lösung vorliegende Pyrophosphat zeigte auch nach sehr langer Versuchsdauer keine Hydrolyse. Die Verfasser schlagen als Reaktionsmechanismus die Bildung einer Pentahydroxyl-Verbindung vor.



Voraussetzung ist jedoch, daß das Zentralatom die Fähigkeit hat, seine Koordinationszahl zu vergrößern oder durch Polarisierung der Bindungen am Zentralatom eine positive Ladung aufzubauen, um auf diese Weise die Aufnahme einer OH-Gruppe aus dem Wasser zu ermöglichen.

Bei der Untersuchung des Schwefelaustausches wurde festgestellt, daß zwischen elementarem Schwefel und verschiedenen Thiophosphorsäuren sowie ihren Salzen und Estern z.B. $(C_2H_5O)_2PS \cdot SH$, $(C_2H_5O)_2PS \cdot SK$, $(C_2H_5O)_2PS \cdot SC_2H_5$ und $(i - C_4H_9O)_2PS$ keine Reaktion stattfindet. Der Austausch an P=S - Bindungen ist weitaus schwieriger durchzuführen als an C=S - Bindungen³⁾.

Bei dem bisher untersuchten Halogenaustausch an Phosphorhalogenverbindungen handelt es sich hauptsächlich um Moleküle der Typen PX_3 , PX_5 und POX_3 . Kolkowski und Fowler⁹⁾ verwendeten für ihre Experimente PBr_3 , PCl_3 und PCl_5 . Die Austauschreaktionen wurden bei Raumtemperatur in CCl_4 mit elementarem Halogen durchgeführt. Das Austauschgleichgewicht war nach 3 Min. erreicht, die Geschwindigkeit nicht meßbar. Daraus schließen die Verfasser, daß alle Halogenatome gleich reaktionsfähig sind, eine Annahme, die jedoch von Downs¹⁰⁾ und Johnson¹¹⁾ widerlegt wurde. Der Austausch des PCl_5 verläuft z.B. in zwei Stufen; primär werden unmeßbar schnell drei Chloratome ersetzt, etwas langsamer die restlichen zwei.

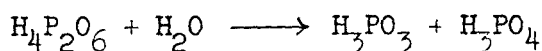
Becker und Johnson¹²⁾ untersuchten den Isotopenaustausch zwischen Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid mit Cl - 36 und P-32.

Es handelt sich um eine homogene Reaktion erster Ordnung in Bezug auf PCl_5 , 0. Ordnung, bezogen auf PCl_3 . Die experimentelle Aktivierungsenergie wird mit $15,9 \pm 0,1$ kcal/Mol angegeben.

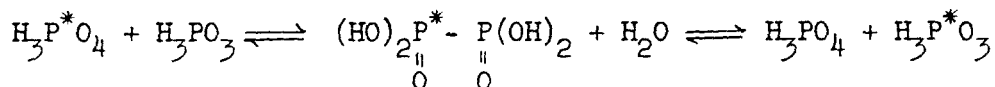
Clusius und Heimler¹³⁾ sowie Lewis und Sowerby¹⁴⁾ fanden in verschiedenen Lösungsmitteln einen 100 %igen (*) Chloraustausch zwischen $POCl_3$ und freien Chlorionen.

(*) Unter 100 %igem Austausch wird der bis zur Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes mögliche Austausch verstanden.

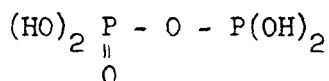
Für den Isotopenaustausch des Phosphors wurde im allgemeinen das Nuklid P - 32 benutzt, das ein reiner β -Strahler ist. Vorwiegend wurde auf diesem Gebiet mit anorganischen Phosphorverbindungen gearbeitet. Die erste Arbeit über einen Isotopenaustausch des Phosphors wurde von Wilson¹⁵⁾ durchgeführt. Dieser befaßte sich mit der Hydrolyse der Hypophosphorsäure bzw. mit der Bildung derselben aus H_3PO_3 und H_3PO_4 nach der Gleichung



Van Name und Huff¹⁶⁾ sehen diese Gleichung als irreversibel an. Nach Wilson müßte die Bildung der Hypophosphorsäure aus markierter H_3PO_4 und inaktiver H_3PO_3 einen Austausch verursachen, falls das Molekül $H_4P_2O_6$ symmetrisch gebaut wäre und somit die beiden P-Atome äquivalent wären.



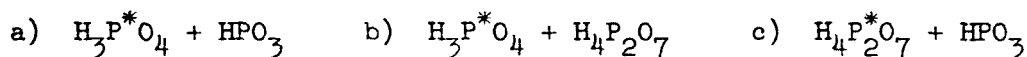
Dadurch wäre nach Abtrennung der Orthophosphorsäure durch Fällung die aktive Metaphosphorsäure in der Lösung zu finden. Die negativen Ergebnisse lassen zwei Deutungen zu: Die Hypophosphorsäure ist unsymmetrisch,



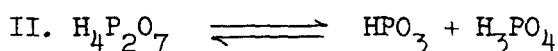
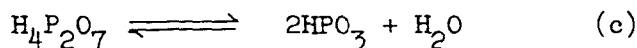
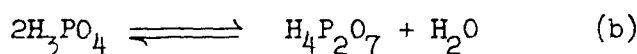
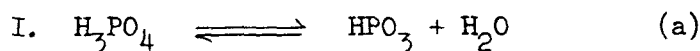
oder die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von $H_4P_2O_6$ aus H_3PO_4 und H_3PO_3 ist kleiner als $8 \cdot 10^{-5} \text{ Mol}^{-1} \text{ l}$ bei 25°C in 5,6 n-HCl.

Ähnliche Versuche wurden von Perrier und Segré¹⁷⁾ in wäßriger Lösung zwischen markiertem $NaNH_4HPO_4$ und inaktivem Na_3PO_2 mit ebenfalls negativem Resultat durchgeführt. Auch als sie das aktive anorganische Phosphat durch markiertes Glycerinphosphat ersetzten, konnten sie keinen Austausch nachweisen.

Eine interessante Arbeit von Hull¹⁸⁾ befaßt sich mit dem Phosphor-
austausch zwischen den drei wichtigsten Phosphor-V-Säuren, Ortho-,
Meta- und Pyrophosphorsäure. Die Versuche wurden in wäßriger Phase
bei unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen durchgeführt.
In wäßriger Phase ist allein die Ortho-Form stabil. Die Meta-Säure
benötigt zur Umwandlung in die Ortho-Form bei Raumtemperatur einen
Tag¹⁹⁾, die Pyro-Form vier Tage. Aus diesem Grunde wurde die was-
serhaltigere Form als Aktivitätsträger eingesetzt. Bei den in dieser
Arbeit durchgeführten Versuchen handelt es sich um folgende Kombi-
nationen



für die sie die folgenden Reaktionsmechanismen annahmen. Einen Aus-
tausch konnten sie jedoch nicht beobachten.



Vorausgesetzt, daß die Pyro-Form symmetrische Struktur aufweist, wie
es für den Fall ihrer Salze von Levi und Peyronel²⁰⁾ bestätigt wurde,
hätte ein Austausch gefunden werden müssen. Durch die Existenz des
Gleichgewichtes II ist die Reversibilität der Gleichungen I a - c
sehr wahrscheinlich; ein Austausch wäre der Beweis dafür. Gleichung II
besagt jedoch nicht, daß die von Gerber und Miles²¹⁾ für hochkonzentrierte
Lösungen von P_2O_5 erhaltenen Ergebnisse auch auf verdünnte Lö-
sungen, um die es sich hier handelte, übertragen werden können.

Vogel und Podall²²⁾ behaupten, daß es sich bei der von Hull darge-
stellten und in seinen Experimenten eingesetzten Metaphosphorsäure
um eine polymerisierte Säure nicht definierter Konstitution handelt.

Da zwei Meta-Formen, die Tri- und Hexametaphosphorsäure $(\text{HPO}_3)_3$ und $(\text{HPO}_3)_6$ existieren und eine der beiden nach einer früheren Arbeit²³⁾ mit dem Medium (Glucose, Phosphatpuffer, anorganisches Phosphat-P-32) Phosphor austauscht, versuchten sie, den Austausch zwischen markierter $(\text{HPO}_3)_3$ und inaktiver $(\text{HPO}_3)_6$ zu bestimmen. Das Ergebnis war negativ. Die Arbeiten von Juni et al. und Vogel und Podall sind jedoch schlecht zu vergleichen, da ersterer in Anwesenheit von *S. cerevisiae* arbeitete.

Auch der von Brodsky und Strazhesko²⁴⁾ untersuchte Isotopenaustausch des Phosphors zwischen H_3PO_2 und H_3PO_3 sowie KH_2PO_2 und KH_2PO_3 brachte kein positives Ergebnis. Da bei Arsen²⁵⁾ in Gegenwart von Jod gute Resultate erzielt wurden, versuchte man auch hier in gleicher Weise zu arbeiten, jedoch ohne Erfolg.

Ivanov²⁶⁾ fand zwischen aktivem Eisen- oder Aluminiumphosphat und Kaliumdihydrogenphosphat einen 100 %igen, mit $\text{Ca}_3(\text{P}^*\text{O}_4)_2$ jedoch nur einen 20 %igen Austausch. Diesen Unterschied führt er darauf zurück, daß Aluminium- und Eisenphosphat amorph sind, während Calciumphosphat kristallin ist. Ein Beweis dieser Annahme, daß das Austauschvermögen von der Oberflächenstruktur der verwendeten Phosphate abhängt, ist auch die Tatsache, daß mit frischgefällten Phosphaten ein höherer Austausch als mit gealterten Niederschlägen erhalten wurde.

Der von Gowaerts²⁷⁾ untersuchte heterogene Phosphoraustausch zwischen festem Calciumphosphat und aktivem Dinatriumhydrogenphosphat in Lösung zeigte ein positives Ergebnis. Der in drei Stufen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verlaufende Austausch wurde in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Nach 24 Stunden betrug er 16 %.

Aufgrund seiner Stellung nimmt das Zentralatom eines Moleküls im allgemeinen nicht an einer Austauschreaktion in wäßriger Lösung teil. Doch wird das in einigen Systemen bei höheren Temperaturen möglich, wie es für Kaliumjodid und Kaliumjodat²⁸⁾ festgestellt wurde. Die Experimente

verliefen in wäßriger Phase bei 200 - 300°C. Dabei wurde nachgewiesen, daß sich die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion im angegebenen Temperaturintervall von 0,068 auf 27 l/Mol h ändert. Aus diesem Grunde versuchten Ionin und Mitarbeiter²⁹⁾ einen Austausch zwischen H_2PO_2 und $H_3P^*O_4$ zu bestimmen. Die in wäßriger Lösung zwischen 250 - 300°C durchgeführten Versuche verliefen negativ oder mit einer nicht meßbaren Geschwindigkeit. Durch Zusatz von HCl oder NaOH änderte sich das Ergebnis nicht.

Über den Isotopenaustausch mit organischen Phosphorverbindungen ist bisher kaum gearbeitet worden. Schramm, Born und Lang³⁰⁾ beschäftigten sich mit Austauschversuchen zwischen Tabakmosaik und Natriumphosphat, ohne ein positives Ergebnis zu erhalten. Hevesy³¹⁾ sowie Perrier¹⁷⁾ und Mitarbeiter befaßten sich, ebenfalls erfolglos, mit dem Phosphoraustausch zwischen Hexose-6-Phosphat sowie Glycerinphosphat und anorganischem Phosphat.

Austauschversuche unter den im Blut vorliegenden biologischen Bedingungen wurden von Gourley³²⁾ zwischen Natriumphosphat und den organischen Phosphorverbindungen Glucose-1-Phosphat, Adenylsäure, 2,3-Diphosphoglycerinsäure und Adenosintriphosphat durchgeführt. Auch sie verliefen negativ.

Außer diesen Arbeiten, die sich mit organischen Phosphorverbindungen befaßten, wurden bisher nur die Versuchsergebnisse von Lukovnikov³³⁾ und Mitarbeitern über Austauschversuche zwischen Phosphorsäureestern und anorganischen Phosphaten veröffentlicht. Da sie große Ähnlichkeit mit den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimenten aufweisen, sollen sie ausführlicher erläutert werden. Die Autoren berichten über ihre Phosphoraustauschversuche zwischen Orthophosphorsäure und Trikresylphosphat, sowie Tri-n-Butyl-, Tri-iso-Butyl-, Trihexyl- und Triäthylphosphat und aktivem Dinatriumhydrogenphosphat in Dioxan. Außer bei dem System Trikresylphosphat-Phosphorsäure handelt es sich um heterogene Reaktionen. Je Reaktionspartner wurden 20 - 30 mg Phosphor in Form von Na_2HPO_4 und organischem Phosphat in Quarzrohren in einer Stahlbombe 20 - 30 h auf 100 - 300°C erhitzt.

Im Falle des Trikresylphosphates wurden die Reaktionspartner durch Abdestillieren des Lösungsmittels und mehrmalige Extraktion des Rückstandes mit Äther und Wasser getrennt. Aus der wäßrigen Phase wurde das anorganische Phosphat mit Magnesia-Mixtur gefällt. Das organische Phosphat wurde nach Entfernung des Äthers mittels alkoholischer

Tabelle 1

Austausch von Phosphor im System PO_4^{-3} - $(\text{RO})_3\text{PO}$ in absolutem Dioxan (P - Mengen 0,02 - 0,03 g, Volumen der Lösung 5 ml)

| System | Zeit | Temp. | Aktivität Imp/min | | |
|---|------|-------|--------------------|--------------------------|------------|
| | h | °C | PO_4^{-3} | $(\text{RO})_3\text{PO}$ | Rückstand |
| $\text{H}_3\text{P}^*\text{O}_4 - (\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})\text{PO}$ | 20 | 100 | 436 ± 56 | 14 ± 22 | 474 ± 22 |
| | 24 | 150 | 427 ± 55 | 15 ± 22 | 474 ± 22 |
| | 24 | 200 | 423 ± 55 | 18 ± 22 | 474 ± 22 |
| $\text{Na}_2\text{HP}^*\text{O}_4 - (\text{i-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ | 24 | 250 | 294 ± 41 | 13 ± 17 | 335 ± 19 |
| $\text{Na}_2\text{HP}^*\text{O}_4 - (\text{i-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ | 31,5 | 280 | — | 12 ± 12 | 1870 ± 116 |
| | 31,5 | 280 | — | 8 ± 12 | 1870 ± 116 |
| $\text{Na}_2\text{HP}^*\text{O}_4 - (\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ | 31,5 | 280 | — | 6 ± 11 | 1870 ± 116 |
| | 31,5 | 280 | — | 9 ± 12 | 1870 ± 116 |
| $\text{Na}_2\text{HP}^*\text{O}_4 - (\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_3\text{PO}$ | 31,5 | 280 | — | 13 ± 12 | 1870 ± 116 |
| | 31,5 | 280 | — | 8 ± 12 | 1870 ± 116 |
| $\text{Na}_2\text{HP}^*\text{O}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$ | 32 | 280 | — | 10 ± 11 | 1870 ± 116 |

Natronlauge in der Wärme hydrolisiert, das Kresol abdestilliert und der Rückstand als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Bei den anderen Substanzen wurde das anorganische Phosphat durch Filtration abgetrennt und der in der organischen Lösung zurückbleibende Rest bei der späteren Berechnung berücksichtigt. Die Ester wurden mit Salzsäure in der Wärme hydrolisiert und PO_4^{-3} wie zuvor ausgefällt. Der bei der Trennung auftretende Fehler wurde durch Gewichtskontrolle bestimmt; er war kleiner als 3 %. Wie Tabelle 1 zeigt, verliefen auch diese Versuche erfolglos. Das würde bedeuten, daß die O-P - Bindung bis zur beginnenden Zersetzung der Ester um 290°C stabil ist. Folgende Faktoren können zum Teil für die negativen Ergebnisse verantwortlich sein: Die eingesetzten Aktivitätsmengen waren sehr gering, so daß es praktisch unmöglich war, einen geringen Austausch in der Größenordnung von 1 - 2 % festzustellen, da schon der Meßfehler (s. Tabelle 1) sehr groß ist. Weiterhin spielt die durch das Lösungsmittel Dioxan verursachte Verdünnung eine große Rolle. Außerdem wurde die Reaktion nicht durch Rühren des Reaktionsgemisches begünstigt.

II Zur Kinetik der Isotopenaustauschreaktionen

Ist nach einer bestimmten Zeit das Gleichgewicht einer chemischen Reaktion erreicht, bleibt die Menge der Reaktionsprodukte konstant. Wie Williamson schon 1850 aus dem Massenwirkungsgesetz ohne direkte Anwendung der Thermodynamik ableitete, handelt es sich dabei um ein dynamisches Gleichgewicht. Ohne dieses dynamisch chemische Gleichgewicht wäre ein Isotopenaustausch unmöglich. Handelte es sich um ein statisches Gleichgewicht, so würde der Isotopenaustausch weit entfernt vom Isotopenaustauschgleichgewicht, das erst durch eine Vielzahl von Hin- und Rückreaktionen erreicht wird, beendet sein. Der Isotopenaustausch ist also der experimentelle Beweis für das dynamisch chemische Gleichgewicht. Die Geschwindigkeit der Isotopenaustauschreaktion ist eine Funktion der zuvor ablaufenden chemischen Reaktionen und ist immer langsamer als die der chemischen Reaktion. Die Kenntnis der Grundlagen des Isotopenaustausches führte zur Erklärung der Abhängigkeit zwischen der Bewegungsfreiheit der Atome und ihrer Reaktionsfähigkeit von der chemischen Struktur^{34, 35}).

Man unterscheidet zwei Isotopenaustauschreaktionen, den homogenen und den heterogenen Austausch. Die Abhängigkeit des homogenen Austausches von der Zeit ist durch die Exponentialgleichung (I)³⁶ gegeben.

$$1 - \frac{x}{x_{\infty}} = e^{-\frac{a+b}{a \cdot b} \cdot y \cdot t} \quad (\text{I})$$

t = Zeit

y = Reaktionsgeschwindigkeit

a und b = Konzentration der Reaktionskomponenten

x = Austausch nach der Zeit t

x_∞ = theoretischer Austausch nach Einstellung des Gleichgewichtes
(t = ∞)

Für den heterogenen Austausch ist die Gleichung (I) nicht immer gültig, da der Austausch an den Grenzflächen zweier Phasen stattfindet und die Kinetik dieser Reaktion durch Diffusion bestimmt wird. So ist z.B.

der Austausch zwischen einer gelösten Substanz und unlöslichen Kristallen nicht nur von der Austauschgeschwindigkeit sondern auch von Umkristallisations- und Selbstdiffusionsprozessen abhängig. Für die Geschwindigkeit des Austausches zwischen festen Körpern ist die Diffusion maßgebend. Deshalb gilt Gleichung (I) für den flüssig-flüssigen und gasförmig-flüssigen, jedoch nicht für den flüssig-festen und den fest-gasförmigen Austausch.

Zu Beginn verläuft ein heterogener Austausch zwischen fester und flüssiger bzw. Gasphase ziemlich schnell, wobei die Geschwindigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit der Substanz abhängig ist. Während frisch gefällte Niederschläge ein großes Austauschvermögen zeigen, wird dieses immer geringer je älter der Niederschlag ist, da die Oberfläche regelmäßiger wird.

Dem anfänglich schnell verlaufenden Austausch folgt oft eine sehr viel langsamer verlaufende Austauschreaktion. Diese Geschwindigkeitsabnahme ist durch die Aufnahme der Moleküle bzw. Atome an der Oberfläche in das Kristallgitter durch Selbstdiffusion oder Umkristallisation zu erklären. Die Kinetik des heterogenen Austausches wurde von Roginsky³⁷⁾ und später von Zimens³⁸⁾ und Pitts³⁹⁾ untersucht. Zimens stellte fest, daß Gleichung (I) auch für den heterogenen Austausch gilt, wenn die Menge der festen Substanz im Vergleich zur Menge der flüssigen Phase bzw. Gasphase sehr viel kleiner ist. Nach Einführung eines konstanten Summanden als Korrekturfaktor ergibt sich aus Gleichung (I) für den heterogenen Austausch folgende Zeitabhängigkeit (Gleichung II).

$$- \ln \left(1 - \frac{x}{x_{\infty}} \right) = Kt + C \quad (\text{II})$$

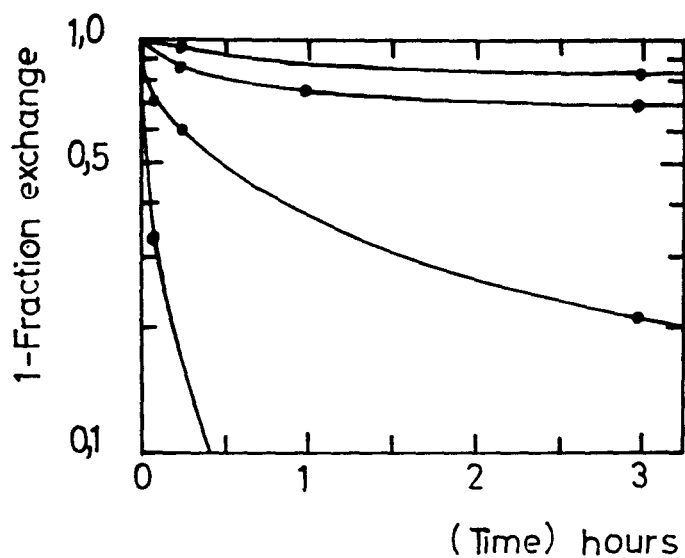


Abb. 1

Die Kurve eines typisch heterogenen Austausches

Isotopenaustausch zwischen $\text{Pb}^*(\text{NO}_3)_2$ und PbSO_4 unter verschiedenen Versuchsbedingungen.
 (I. Kolthoff, C. Rosenblum, J. Amer. chem. Soc. 57 2577 (1935))

III Ziel der Arbeit

Das Ziel der Arbeit war es, eine präparative Methode zur Herstellung von markierten Phosphorsäureestern zu finden. Hierfür sollte der Isotopenaustausch des Phosphors zwischen radioaktivem anorganischen Phosphat und einfachen organischen Phosphorsäureestern untersucht werden. Wie aus dem Überblick einiger bisher mit P-32 durchgeführter Isotopenaustauschversuche zu ersehen ist, ist ein solcher Austausch bis jetzt noch nicht aufgefunden worden. Es war zu erwarten, daß ein derartiger Austausch markierte Phosphorsäureester leichter zugänglich mache.

IV Darstellung des Eisenphosphates-(P-32)

Da nach den Arbeiten von Ivanov²⁶⁾ amorphe Phosphate ein größeres Austauschvermögen besitzen als kristalline, wurde in den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimenten Eisenphosphat der Formel $\text{FePO}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, dessen Debye-Scherrer-Diagramm die amorphe Struktur bewies.

Zur Darstellung wurde die von Ivanov beschriebene Methode in etwas abgewandelter Form benutzt.

Die Phosphor-32-Aktivität wurde unter Berücksichtigung der Zähltaube des verwendeten Meßgerätes und des Aktivitätsabfalles ($T_{\text{P-32}} = 14,2 \text{ d}$) durch Zusatz von KH_2PO_4 auf die erwünschten Imp/min.mg verdünnt. Zur Fällung des aktiven Eisenphosphates wurde $\text{In-Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung im Überschuß zugesetzt. Ivanov verwendet statt dessen Eisensulfat. Da das Eisenphosphat nicht oder nur zum Teil aus der stark sauren Lösung ausfiel, wurde in Abänderung der Ivanov'schen Vorschrift zur Erleichterung der Fällung das gleiche Volumen Aceton zugesetzt und die Lösung einige Tage auf dem Wasserbad erwärmt. Der dabei entstandene gelartige, gelbe Niederschlag wurde, da er sich nur sehr schlecht filtrieren ließ, durch Zentrifugieren isoliert und anschließend gereinigt. Für die Zusammensetzung des Eisenphosphates werden von den Verfassern der zahlreichen, bisher über dieses Phosphat und seine Darstellungsmethoden veröffentlichten Arbeiten, verschiedene Werte angegeben, da zum Teil amorphe, nicht definierte Verbindungen erhalten wurden. Die meisten Handbücher⁴⁰⁾ geben 2 Mol Wasser pro Mol Eisenphosphat an. Ein Vergleich der verschiedenen Arbeiten zeigte, daß der Wassergehalt von der Darstellungsmethode abhängig ist.

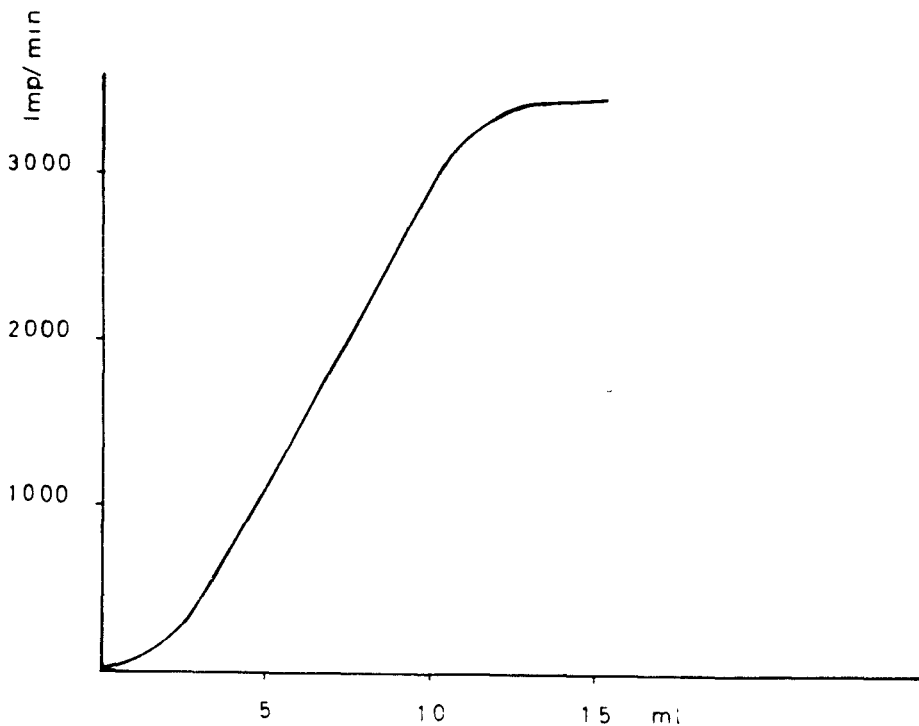
Erlenmeyer⁴¹⁾ stellte drei definierte Eisenphosphate der Formeln $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 2(\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sowie verschiedene amorphe Phosphate her, deren

Verhältnis Fe_2O_3 : P_2O_5 von 8 : 9 bis 8 : 11 schwankte. In einer viel später von Carter und Hartshorne⁴²⁾ veröffentlichten Arbeit wird gesagt, daß das von Erlenmeyer mit vier Molekülen Wasser angegebene Phosphat tatsächlich fünf enthält, eine Ansicht, die schon vorher von Weinland und Ensgraber⁴³⁾ vertreten wurde. Cameron und Bell⁴⁴⁾, die das System Fe_2O_3 - P_2O_5 in wäßriger Lösung mit schwankendem P_2O_5 -Gehalt von 0,942 bis 4,706 % P_2O_5 untersuchten, erklärten die Änderung der Zusammensetzung der festen Phase durch die Zunahme adsorbierter Phosphorsäure im Molekül ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Die Analyse des selbst hergestellten Eisenphosphates ergab im allgemeinen 2,5 Mol Wasser pro Mol FeP^*O_4 . Das entspricht der von Carter und Hartshorne angegebenen Zusammensetzung, doch schwankte der Wassergehalt ebenso wie der P- und Fe-Gehalt von einer Charge zur anderen ein wenig.

V Aktivitätsmessung

Für die Aktivitätsmessungen wurde ein Flüssigkeitszählrohr verwendet. Da die Zählrate, wie Abb. 2 zeigt, von der eingefüllten Substanzmenge abhängt, wurde für die einzelnen Messungen ein konstantes Volumen (10 ml) gewählt, um die sonst notwendigen Korrekturen zu vermeiden.



Verlauf der Zählrate eines FZR in Abhängigkeit von der Füllhöhe bei konstanter spez. Aktivität.

Abb. 2

In Abb. 3 ist die Anhängigkeit der Zählrate von der Dichte dargestellt. Diese Bestimmung wurde notwendig, da die verschiedenen Substanzen unterschiedliche Dichte besitzen. Dabei ergab sich, daß sich die Zählrate mit einer Zunahme der Dichte um 0,1 g/ml um ca. 7,4 % verringert. Um z.B. die Messung des Tributylphosphates^{*)} mit dem in

^{*)} wird weiterhin mit Bu_3PO_4 bezeichnet

wässriger Lösung gemessenen FeP^*O_4 vergleichen zu können, mußte die Zählrate des ersteren ($D_{20} = 0,9766$) um 1,7 % erniedrigt werden; bei einem Vergleich von Triäthylphosphat*) ($D_{20} = 1,068$) mit Eisenphosphat mußte dagegen die Zählrate des Et_3PO_4 um 5,5 % erhöht werden. Diese Korrektur wurde bei den späteren Berechnungen des Austausches berücksichtigt. Wegen der kurzen Halbwertszeit des P-32 ($T = 14,2 \text{ d}$) mußte bei allen Messungen der Aktivitätsabfall berücksichtigt werden.

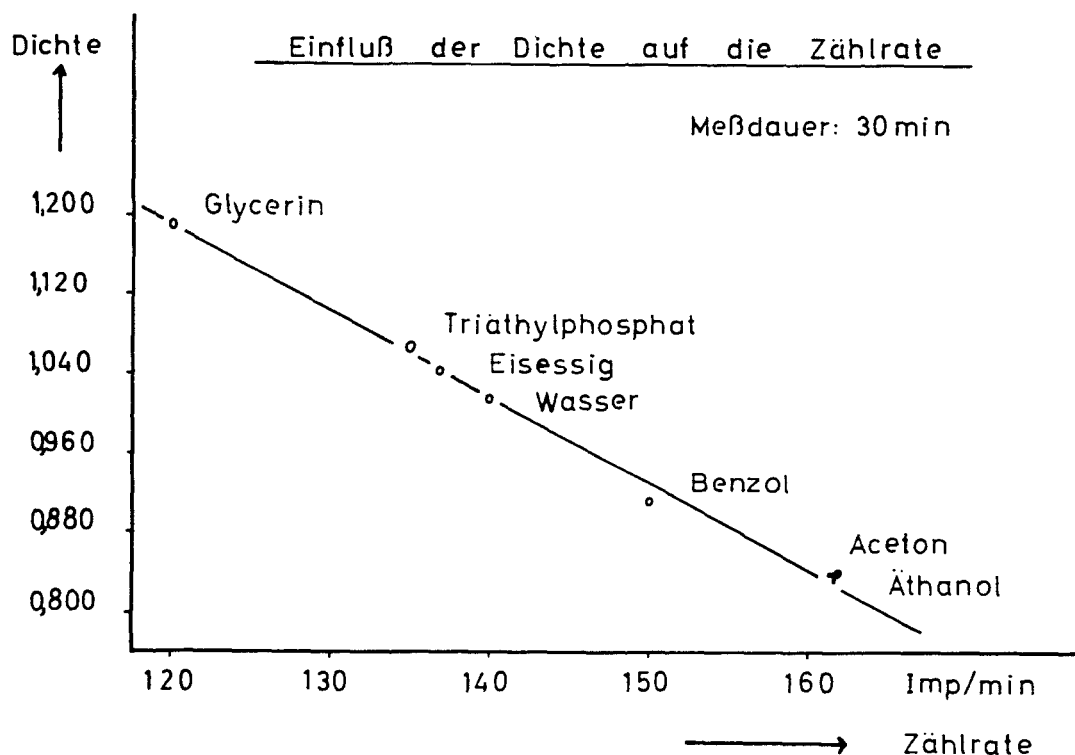


Abb. 3

*) wird weiterhin mit Et_3PO_4 bezeichnet

VI Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributyl- phosphat

VI 1 unter trockener Stickstoffatmosphäre

30 - 100 mg aktives Eisenphosphat wurden mit ca. 30 g Tributylphosphat bei der gewählten Temperatur unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde das anorganische Phosphat abzentrifugiert und das Tributylphosphat durch anschließende Destillation rein erhalten.

Wie durch Stichproben festgestellt wurde, blieb die spezifische Aktivität des Tributylphosphates während der Destillation im allgemeinen konstant. Lag die Destillationstemperatur jedoch über der beim Austauschversuch eingehaltenen Temperatur, so konnte bei langer Destillationsdauer eine merkliche Zunahme der Aktivität des Tributylphosphates beobachtet werden. Diese Erscheinung kann aus zwei Gründen auftreten: Im ersten Fall kann man eine unvollständige Abtrennung des Tributylphosphates von Zersetzungsprodukten annehmen, zum anderen kann während der Destillation des Tributylphosphates ein weiterer Austausch mit Spuren $\text{FeP}^*\text{O}_{\frac{1}{2}}$ eintreten, die beim Zentrifugieren eventuell nicht vollständig abgetrennt wurden.

Um diese Vermutungen zu bestätigen, wurde eine bekannte Menge radioaktiven Tributylphosphates, das nach einem Austauschversuch isoliert worden war, mit einer gewogenen Menge inaktiven Tributylphosphates versetzt, im Hochvakuum destilliert und in verschiedenen Zeitabständen die Aktivität einzelner Proben des Destillates im Flüssigkeitszählrohr^{*)} bestimmt. Die Aktivitäten dieser Proben, mit Ausnahme des Destillationsrückstandes, stimmten innerhalb der Fehlergrenze sehr gut überein. Die höhere Aktivität des Destillationsrückstandes dürfte auf geringe Zersetzung oder geringfügige Verunreinigungen des Tributylphosphates zurückzuführen sein. Dieser Versuch sowie die in Tabelle 4 aufgeführten Versuche bei 100°C zeigen eindeutig, daß die Abtrennung des Tributylphosphates vom Eisenphosphat durch Zentrifugieren und anschließende Destillation zufriedenstellend ist.

*) wird weiterhin mit FZR bezeichnet

VI 2 Aktivitätsverlust des Eisenphosphates durch den Austausch

Wie sich aus den verschiedenen Versuchen ergab, findet zwischen $\text{FeP}^*\text{O}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ und Tributylphosphat ein Aktivitätsaustausch statt. Zur Kontrolle dieses Austausches wurde in einigen Fällen die prozentuale Abnahme der spezifischen Aktivität des eingesetzten Eisenphosphates bestimmt, die theoretisch gleich der im Tributylphosphat gemessenen Aktivität d.h. dem gefundenen Austausch in Prozent sein müßte. Eine quantitative Bestimmung des anorganischen Phosphates und damit der Gesamtaktivität konnte nicht durchgeführt werden, da eine vollständige Wiedergewinnung des Eisenphosphates nach dem Austausch unmöglich war.

In zwei Experimenten wurde in der organischen Phase ein Austausch von 11,35 und 14,5 % gefunden, während die Abnahme der spezifischen Aktivität im Eisenphosphat 17,5 und 29,2 % betrug. Diese Differenz von 6,15 bzw. 14,7 % ist durch Zersetzung des Tributylphosphates bei hoher Versuchstemperatur in PO_4^{-3} zu erklären, wodurch eine Verringerung der spezifischen Aktivität verursacht wird.

VI 3 Berechnung der Verluste an Tributylphosphat während des Austauschversuches

Für die genaue Bestimmung des eingetretenen Austausches ist es notwendig, die Menge organischen Phosphates zu kennen, die tatsächlich am Austausch teilgenommen hat. Wird die ausgetauschte Aktivität auf das eingesetzte organische Phosphat bezogen, liegt der erhaltene Wert immer zu hoch, da er durch den Anteil der Zersetzungsprodukte verfälscht wird.

Die folgenden Kurven zeigen die nach dem Zentrifugieren bzw. der Destillation auftretenden Verluste sowie den daraus berechneten Anteil der Zersetzungsprodukte. Der Verlauf dieser Kurven ist für die Versuche bei konstanter Temperatur linear, für die Versuche mit konstanter Dauer exponentiell. Diese Verluste sind reproduzierbar.

Aus den Kurven geht hervor, daß bei Versuchen mit Tributylphosphat eine derartige Berechnung des Anteils der Zersetzungsprodukte nur bis zu einem Temperaturbereich um 210°C sinnvoll ist, da oberhalb dieser Temperatur die starke Zersetzung des organischen Phosphates beginnt. Ab hier wäre der Fehler, der durch Berechnung der Zersetzungsprodukte auftreten würde, sehr viel größer als der, der durch Bezug des Austausches auf das eingesetzte Tributylphosphat entstehen würde. Deshalb ist der gefundene Austausch in der Zusammenfassung der Versuche mit Tributylphosphat sowohl auf das eingesetzte organische Phosphat als auch das durch Destillation zurückgewonnene und berechnete bezogen angegeben. Die Verlustrechnung wurde wie auf S. 32 erläutert aufgestellt. Für Tributylphosphat betrug der normale Destillationsverlust in der verwendeten Apparatur im Mittel 0,5 g.

Verluste an Tributylphosphat bei konst. Versuchstemperatur ($\sim 198^\circ\text{C}$)

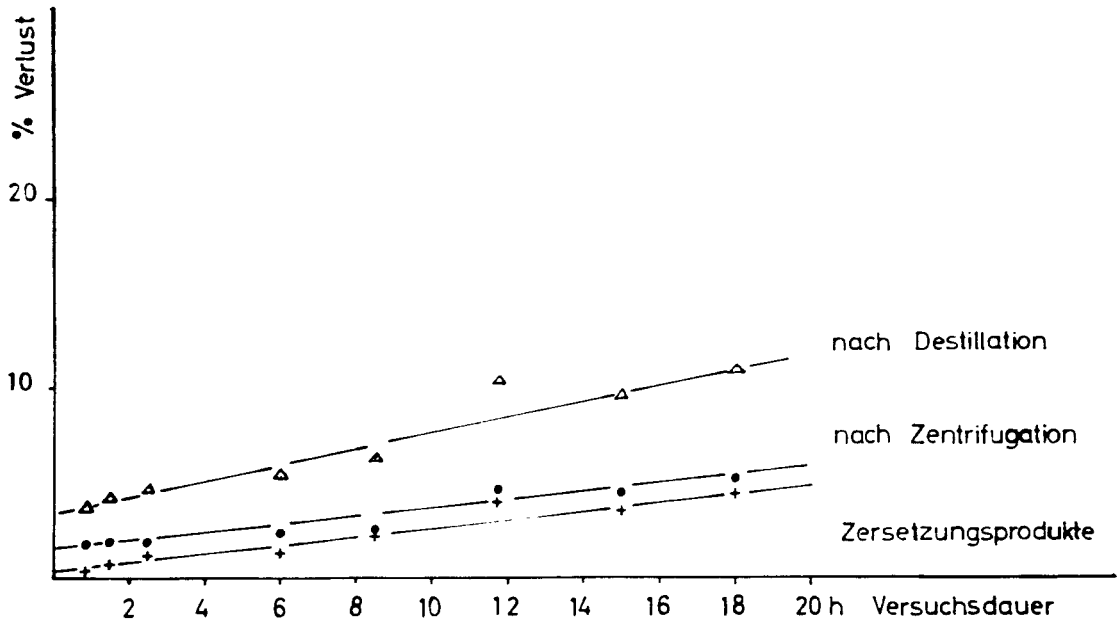


Abb. 4 (Tabelle 8)

Verluste an Tributylphosphat bei konst. Versuchsdauer (6h)

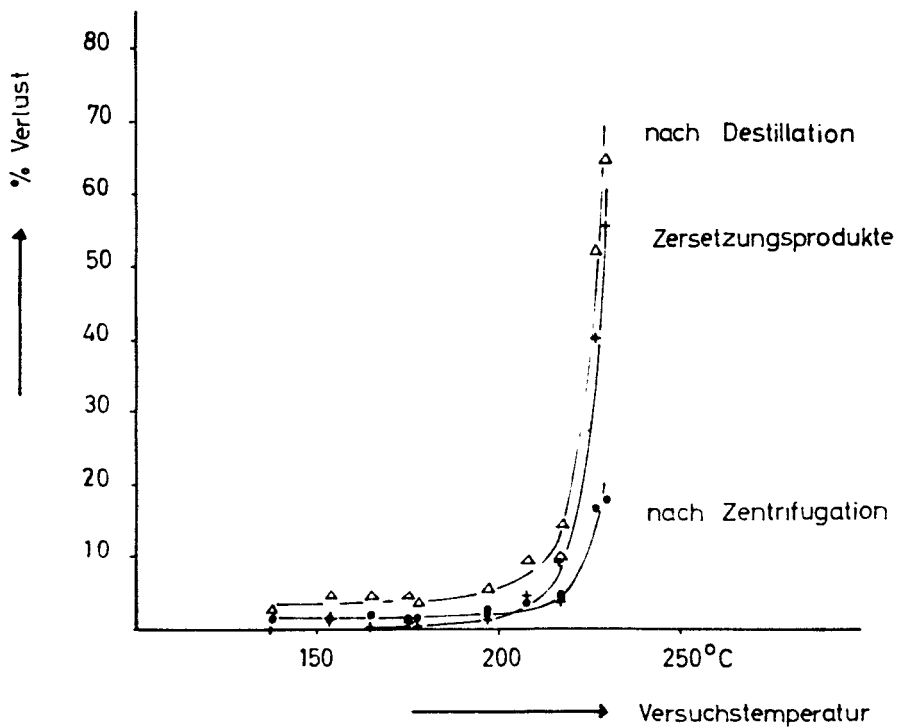


Abb. 5 (Tabelle 9)

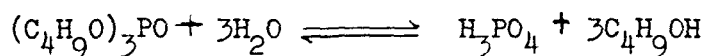
VI 4 Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tri-
butylphosphat in Gegenwart von Wasser

In mehreren Vorversuchen wurde der P-32-Austausch zwischen Eisenphosphat und Tributylphosphat unter Stickstoff, der nicht getrocknet war, vorgenommen und käufliches Tributylphosphat ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Ergebnisse schwankten in weiten Grenzen und waren nicht reproduzierbar. Verschiedentlich wurde eine starke Zersetzung beobachtet. Diese Zersetzungserscheinungen dürften zum Teil auf die mit dem Stickstoff eingeführte Feuchtigkeit zurückzuführen sein.

Um Aufschluß über den Einfluß von Wasser auf die Austauschreaktion zu erhalten, wurde in einem Versuch (J) kristallwasserhaltiges Eisen-III-Chlorid ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) zugegeben. Im Vergleich zu einem Parallelversuch (I) unter Zusatz von Eisen-III-Chlorid $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das zuvor 5h bei 130°C getrocknet worden war, lag der Austausch im vorhergehenden Versuch um das fünffache höher (I = 10,48 % und J = 51,4 %, Tabelle 4).

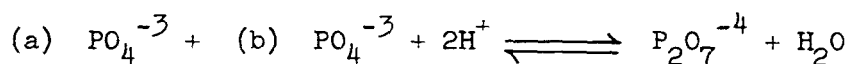
Einige Versuche wurden mit bei 400°C getrocknetem Eisenphosphat, das laut Analyse kein Wasser mehr enthielt durchgeführt. (Tabelle 7) Im Vergleich zu den Experimenten mit wasserhaltigem Eisenphosphat, wurde in den Versuchen bei $208 - 214^\circ\text{C}$ und $210 - 215^\circ\text{C}$ ein wesentlich kleinerer Austausch gefunden, 4,0 und 4,7 % statt ca. 14 %, während er in den Versuchen bei $186 - 190^\circ\text{C}$, $219 - 225^\circ\text{C}$ und $226 - 230^\circ\text{C}$ praktisch übereinstimmt. Bei einem anderen Versuch wurde unter Verwendung von $\text{FeP}^*\text{O}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ ein wenig Wasser zugesetzt. Der Austausch unter Zusatz von Wasser lag, wie erwartet, sehr viel höher als vergleichbare mit wasserfreiem und wasserhaltigem Eisenphosphat (Tabelle 6 und 7). Der Austausch wird demnach durch die Anwesenheit von Wasser sichtlich begünstigt. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde bei allen Reihenversuchen unter Stickstoff gearbeitet, der zuvor über H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknet worden war. Der durch die Anwesenheit von

Wasser aufgetretene höhere Austausch könnte durch folgende Reaktion erklärt werden:



Die dabei entstandene, im Tributylphosphat homogen gelöste Phosphorsäure könnte einen schnellen Austausch mit dem Eisenphosphat verursachen. Durch die Rückreaktion der Hydrolyseprodukte wäre der höhere Austausch zufriedenstellend erklärt.

Ebenso kommt die auf S. 4 angegebene Reaktionsgleichung als Erklärung in Frage:



Eine dritte Möglichkeit besteht in der Erhöhung der Löslichkeit des Eisenphosphates durch Wasser. Durch die steigende Konzentration des im Tributylphosphat gelösten anorganischen Phosphates, könnte die Austauschgeschwindigkeit und damit auch der Austausch erhöht werden.

VI 5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Austauschversuche zwischen
Eisenphosphat-(P-32) und Tributylphosphat

Wie aus den nachfolgenden Kurven zu ersehen ist, findet zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributylphosphat ein Austausch statt, der innerhalb der Fehlergrenzen reproduzierbar ist. Die Abweichungen zwischen den beiden Versuchsreihen können durch die von Charge zu Charge etwas unterschiedliche Zusammensetzung des Eisenphosphates sowie geringe Temperaturschwankungen während des Versuches erklärt werden.

Unterhalb von 140°C findet kein Austausch statt bzw. ist er so gering, daß er nicht zu erfassen war. Oberhalb dieser Temperatur nimmt der Austausch exponentiell mit der Temperatur zu, bis um 230°C durch die dann sehr stark auftretende Zersetzung eine genaue Bestimmung nicht mehr möglich ist.

Bei den Versuchen bei konstanter Versuchstemperatur ist bei kurzer Dauer keine Proportionalität zwischen Versuchsdauer und Austausch beobachtet worden. Bei Steigerung der Versuchsdauer dagegen verläuft er proportional zur Zeit. Diese Abweichung kann durch den teilweisen Verlust des Kristallwassers des Eisenphosphates bei längerer Versuchsdauer erklärt werden.

Isotopenaustausch von Eisenphosphat (P-32) mit Tributylphosphat
bei konstanter Versuchstemperatur (~198°C)

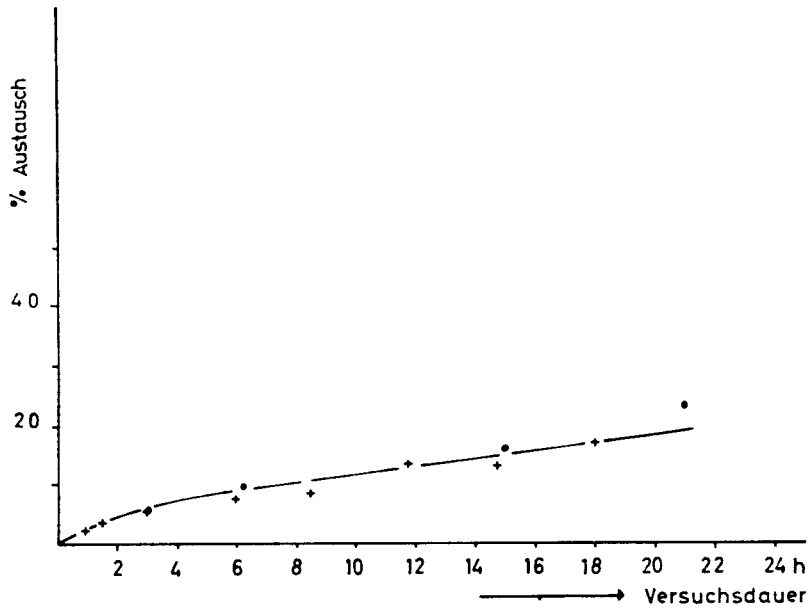


Abb. 6. (Tabelle 5)

Isotopenaustausch von Eisenphosphat (P-32) mit Tributylphosphat
bei konstanter Versuchsdauer (6 h)

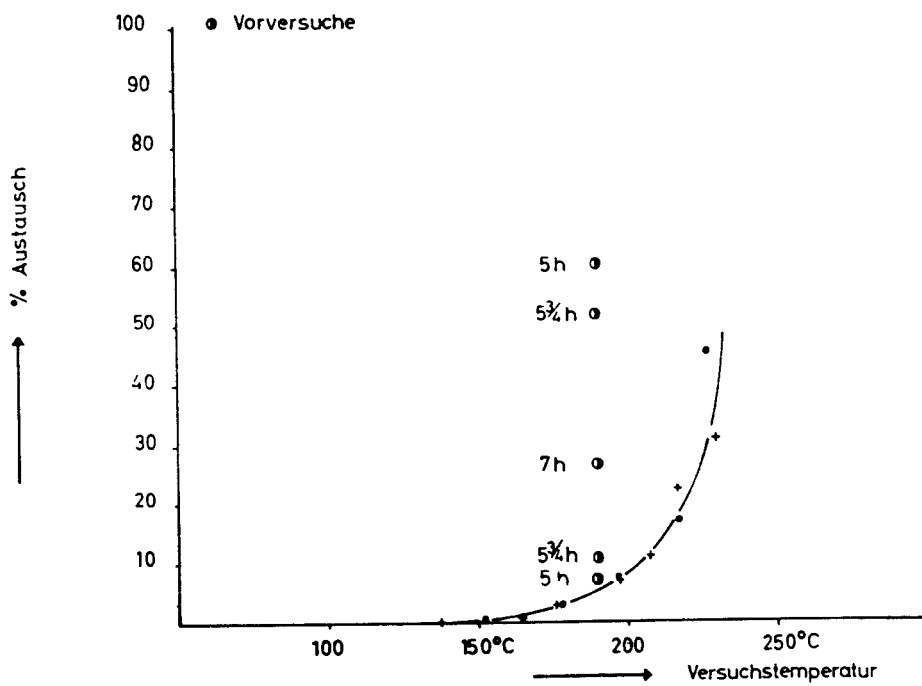


Abb. 7. (Tabelle 4 und 6)

VI 5.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie einer Isotopenaustauschreaktion



kann aus der Arrhenius'schen Gleichung, die die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Temperatur T angibt, berechnet werden. Die Arrhenius'sche Gleichung ist für Reaktionen in der Gasphase, in Lösung, für heterogene Reaktionen und Isotopenaustauschreaktionen gültig. Der beschriebene heterogene Isotopenaustausch zwischen Eisenphosphat und Tributylphosphat kann ebenso als homogene Reaktion betrachtet werden, vorausgesetzt, daß der zwischen gelöstem und ungelöstem anorganischem Phosphat stattfindende Austausch erheblich schneller abläuft als der zwischen gelöstem Eisenphosphat und Tributylphosphat.

Die halblogarithmische Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten k gegen den reziproken Wert der Temperatur $\frac{1}{T}$ ergibt eine Gerade aus deren Neigung $-\frac{E}{R}$ leicht die Aktivierungsenergie E der Reaktion zu berechnen ist. Für die unbekannte Geschwindigkeitskonstante kann ein zu dieser proportionaler Wert aufgetragen werden, da dadurch die Neigung der Geraden nicht beeinflußt wird. Um k bzw. einen zu k proportionalen Wert zu erhalten, kann die von Friedländer und Kennedy³⁵⁾ in ihrem Lehrbuch der Kern- und Radiochemie (S. 276) angegebene Gleichung (III) herangezogen werden.

$$\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{(a + b)}{ab} \cdot R't = kt \quad \text{(III)}$$

$$[AX] + [AX^*] = a \quad \text{Gesamtkonzentration an } \text{Bu}_3\text{PO}_4$$

$$[EX] + [EX^*] = b \quad \text{Gesamtkonzentration an Eisenphosphat}$$

(a und b sind Konstanten)

$$R' = \text{Geschwindigkeit der Reaktion zwischen AX und EX im dynamischen Gleichgewicht}$$

t = Zeit

x = Konzentration an AX^* zur Zeit t

x = Konzentration an AX^* zur Zeit $t = \infty$

Aus Gleichung III ist ersichtlich, daß bei konstanter Versuchstemperatur $\frac{a+b}{ab} R' = k$ eine Konstante ist und daß bei Änderung der Temperatur und konstanter Dauer eine Proportionalität zwischen k und $\ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$ besteht; das bedeutet, es kann $\ln \left[\ln \left(\frac{x_\infty}{x_\infty - x} \right) \right]$ gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen und aus der Neigung der Geraden die Aktivierungsenergie abgelesen werden.

Die Werte x und x_∞ können in einer beliebigen Einheit eingesetzt werden; in diesem Falle zweckmäßig in den entsprechenden Prozent der nach der Versuchsdauer in das organische Phosphat übergegangenen Aktivität.

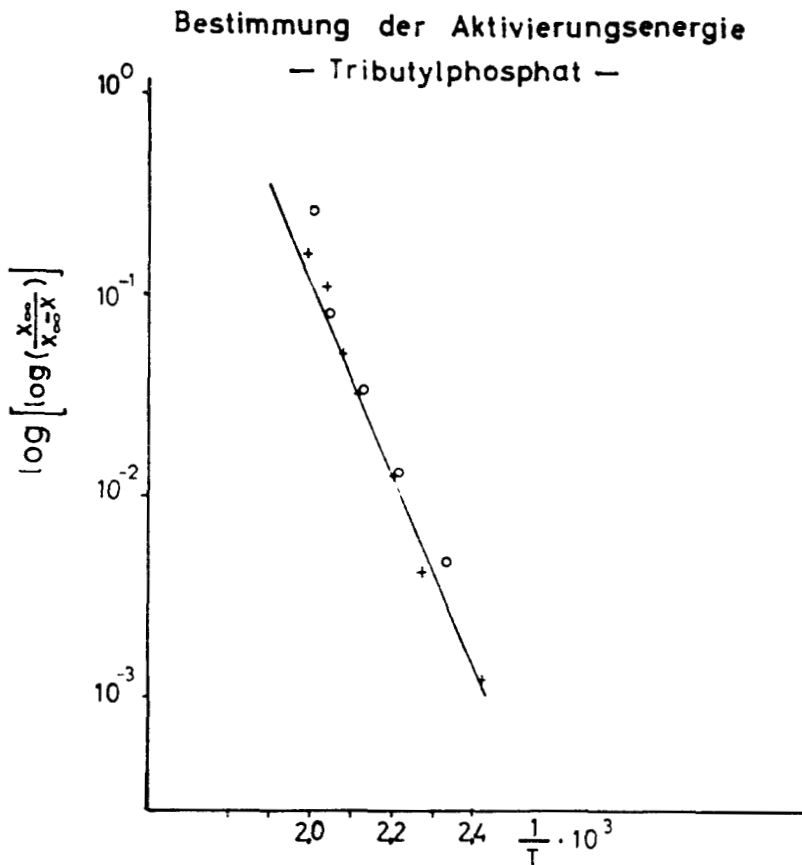


Abb. 8

Für die Isotopenaustauschreaktion zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributylphosphat wurde die Aktivierungsenergie mit 20,5 kcal/Mol bestimmt.

VI 5.2 Bestimmung der Halbwertszeit

Wie auf S. 13 gesagt, gilt die Gleichung

$$- \ln \left(1 - \frac{x}{x_{\infty}} \right) = Kt + C \quad (\text{II})$$

für den Austausch zwischen einer flüssigen und einer festen Phase,

Bestimmung der Halbwertszeit — Tributylphosphat —

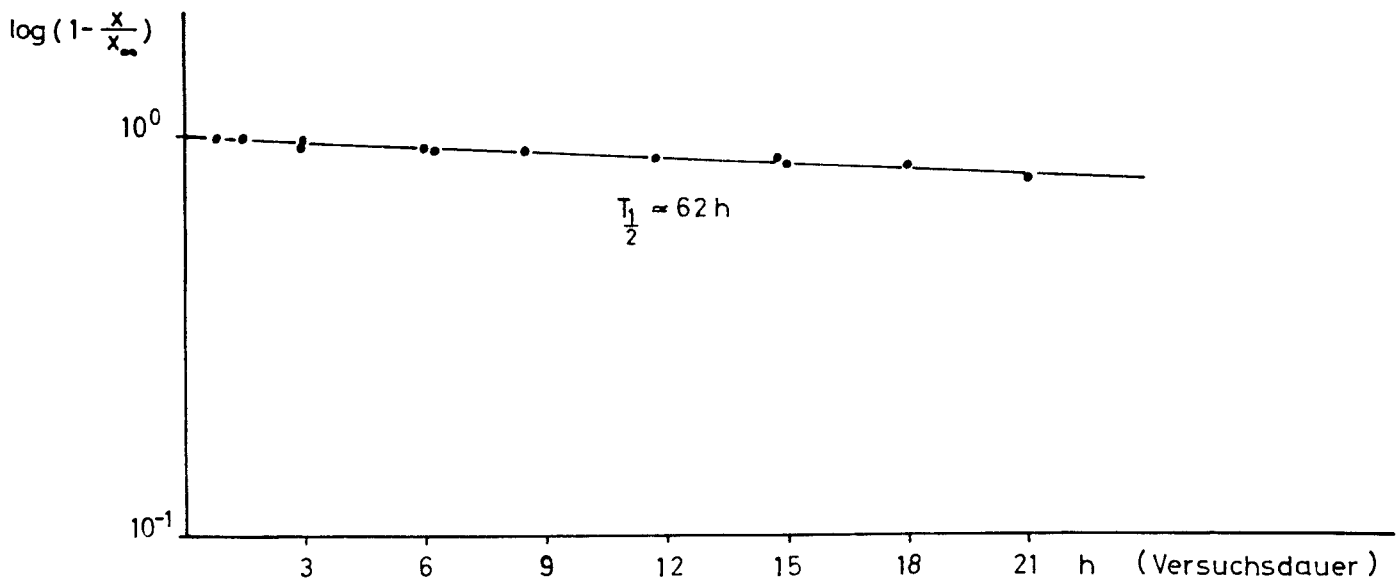


Abb. 9

wenn die Menge der letzteren im Vergleich zu der der ersteren sehr gering ist. Diese Bedingung wird beim Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributyl- bzw. Triäthylphosphat erfüllt.

Durch halblogarithmische Darstellung von $(1 - \frac{x}{X})$ gegen die Zeit erhält man im Normalfall eine Gerade, aus der die Halbwertszeit $T_{1/2}$ abgelesen bzw. errechnet werden kann. Bei der Überlagerung mehrerer Austauschvorgänge entstehen jedoch Kurven, die erst in die entsprechenden Geraden zerlegt werden müssen.²⁷⁾

Für den Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributylphosphat wurde $T_{1/2} \approx 62$ h gefunden, Versuchstemperatur ca. 198°C.

VII Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Triäthylphosphat

Die Erfahrungen , die bei den Austauschversuchen mit Tributylphosphat gewonnen wurden, konnten auch auf die Versuche mit Triäthylphosphat angewandt werden. Erwähnt sei, daß sich hier das Eisenphosphat mit eventuell entstandenen Zersetzungsprodukten als voluminöser flockiger Niederschlag von hellgrauer bis weißer Farbe zeigt, der das organische Phosphat stark adsorbiert. Mit steigender Versuchstemperatur und Dauer nahm die Ausflockung zu. Durch Zentrifugieren lassen sich die Reaktionspartner in diesem Falle viel unvollständiger trennen als bei den Austauschversuchen mit Tributylphosphat.

Auch hier erschien es nötig, die durch Destillation erreichte Trennung der Reaktionspartner zu überprüfen. Es wurde in einem Versuch eine bestimmte Menge aktives Triäthylphosphat mit inaktivem (dest.) verdünnt und über die auf S.68 beschriebene Kolonne destilliert. Die Vorlage wurde des öfteren gewechselt und jeweils die spezifische Aktivität des Destillates bestimmt. Da diese über den Verlauf der Destillation konstant blieb, konnte auch hier die Abtrennung durch Destillation als gut bezeichnet werden.

VII 1 Berechnung der Verluste an Triäthylphosphat während des Austauschversuches

In den nachstehenden Kurven sind die nach dem Zentrifugieren bzw. der Destillation auftretenden Verluste an Triäthylphosphat sowie der daraus berechnete Anteil der Zersetzungsprodukte zusammengestellt.

Nach der Bestimmung der Verluste an Triäthylphosphat, die beim Zentrifugieren auftreten, wurden die Verluste bei der Destillation be-

stimmt. Diese setzen sich zusammen aus dem Vorlauf, aus den in der Apparatur zurückbleibenden Substanzmengen und aus dem Destillationsrückstand. Die nach einer Destillation in der Apparatur zurückbleibende Menge an Triäthylphosphat wurde im Mittel mit 0,4 g bestimmt; sie wurde zur Menge des reinen Destillates addiert. Die Menge bzw. der prozentuale Anteil der entstandenen Zersetzungsprodukte ergab sich aus dem Vergleich der zur Destillation eingesetzten Menge an Triäthylphosphat mit der Menge des erhaltenen reinen Destillates.

Auch für die beim Zentrifugieren auftretenden Verluste wurde derselbe prozentuale Anteil an Zersetzungsprodukten angenommen und abgezogen. Die Gesamtmenge des am Austausch tatsächlich beteiligten Triäthylphosphates ergibt sich also dadurch, daß man von der zu Versuchsbeginn eingesetzten Menge Triäthylphosphat die durch Zentrifugieren bzw. Destillation abgetrennten Mengen der Zersetzungsprodukte abzieht.

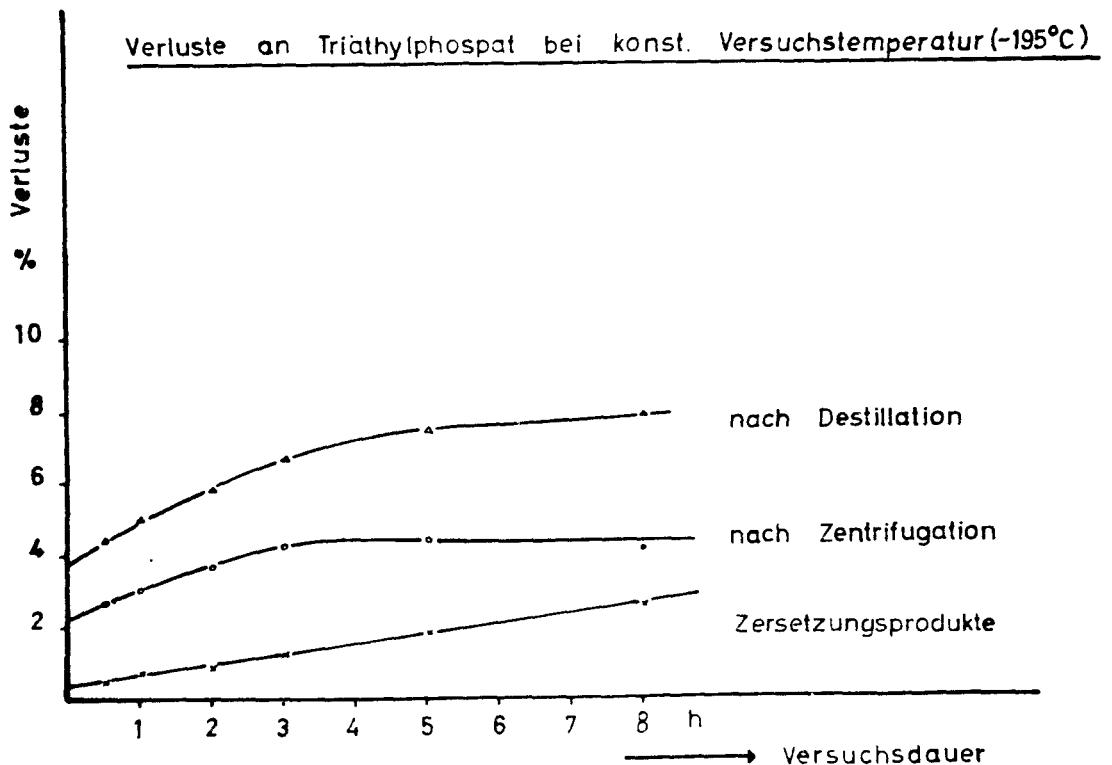


Abb. 10. (Tabelle 11)

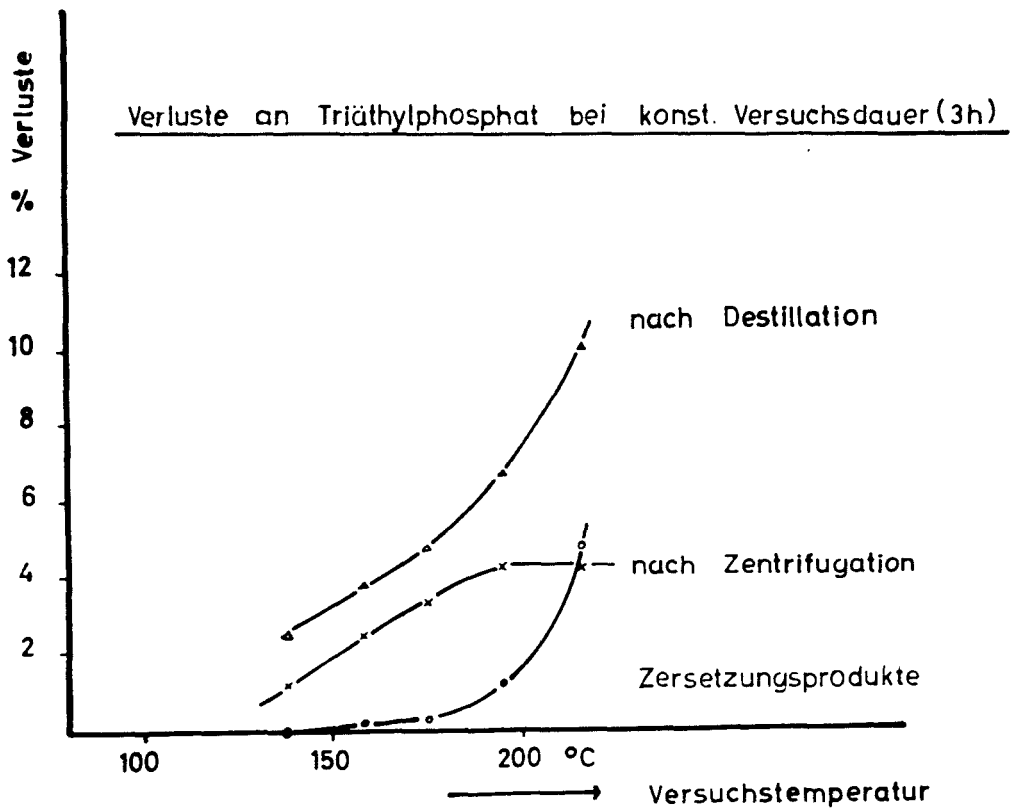


Abb. 11. (Tabelle 11)

VII 2 Zusammenfassung der Ergebnisse der Austauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Triäthylphosphat

In den folgenden Abbildungen ist der zwischen Eisenphosphat und Triäthylphosphat gefundene Phosphoraustausch zusammengestellt. Im Vergleich zu Tributylphosphat findet hier der Austausch bei niederen Versuchstemperaturen schon in größerem Ausmaß statt. Sein höchster Wert wird bei ca. 220°C erreicht. Bei konstanter Dauer verläuft der Austausch exponentiell zur Temperatur. Versuche bei konstanter Temperatur zeigten zu Beginn, bei kürzerer Versuchsdauer, einen schnellen Austausch, gefolgt von einem wesentlich langsameren.

Isotopenaustausch von Eisenphosphat(P-32) mit Triäthylphosphat
bei konstanter Versuchstemperatur (-195°C)

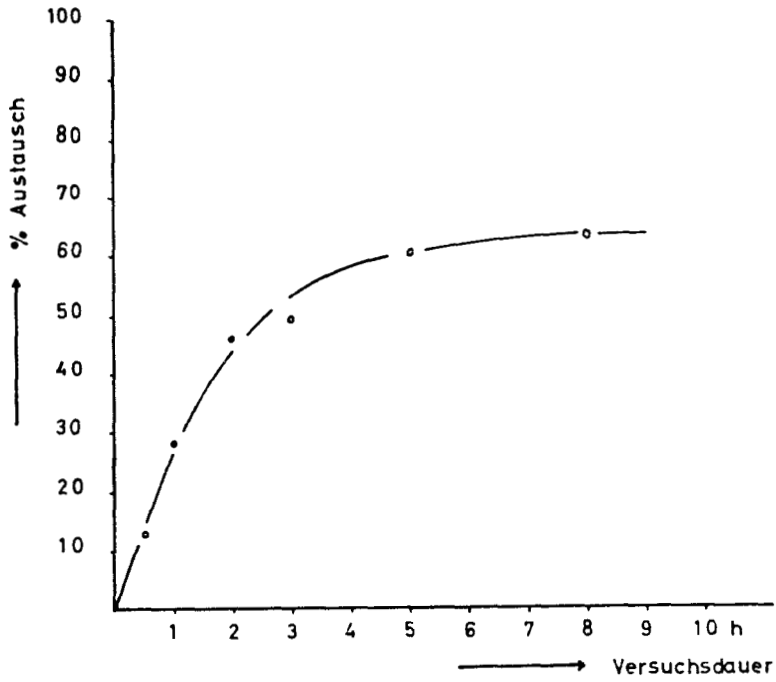


Abb. 12. (Tabelle 12)

Isotopenaustausch von Eisenphosphat(P-32) mit Triäthylphosphat
bei konstanter Versuchsdauer (3h)

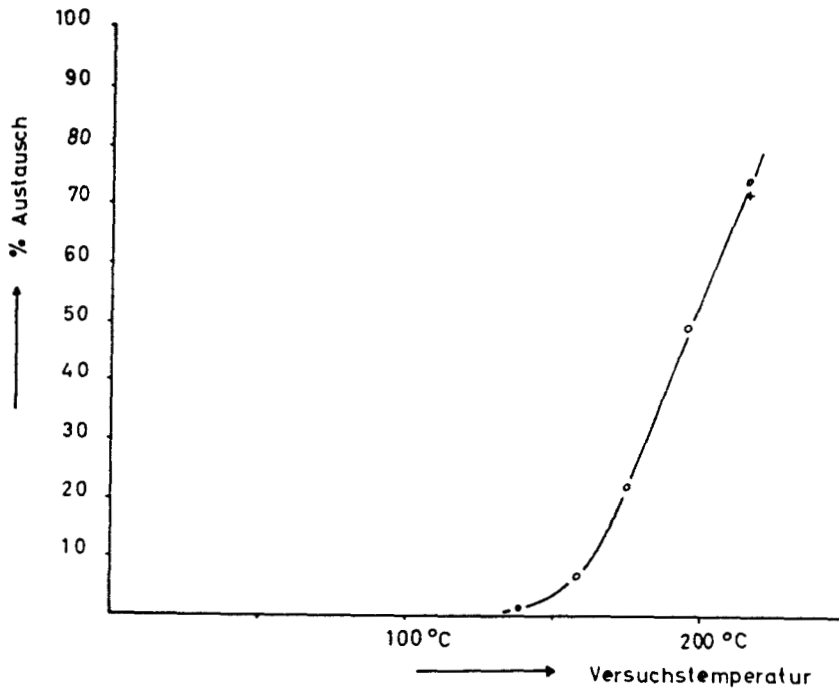


Abb. 13. (Tabelle 13)

VII 2.1 Bestimmung der Aktivierungsenergie und der Halbwertszeit
der Austauschreaktion

Die Aktivierungsenergie wurde für die Reaktion mit Triäthylphosphat zu 24,6 kcal/Mol bestimmt.

Durch Zerlegen der Kurve in zwei Geraden (s. Kapitel VI 5.1), wurden für den Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Triäthylphosphat die Halbwertszeiten $T_{1/2} \approx 1$ h und $T_{1/2}^1 \approx 66$ h erhalten, Versuchstemperatur ca. 195°C . Daß zwei unterschiedliche Halbwertszeiten gefunden wurden, deutet darauf hin, daß der Austausch in zwei Stufen abläuft.

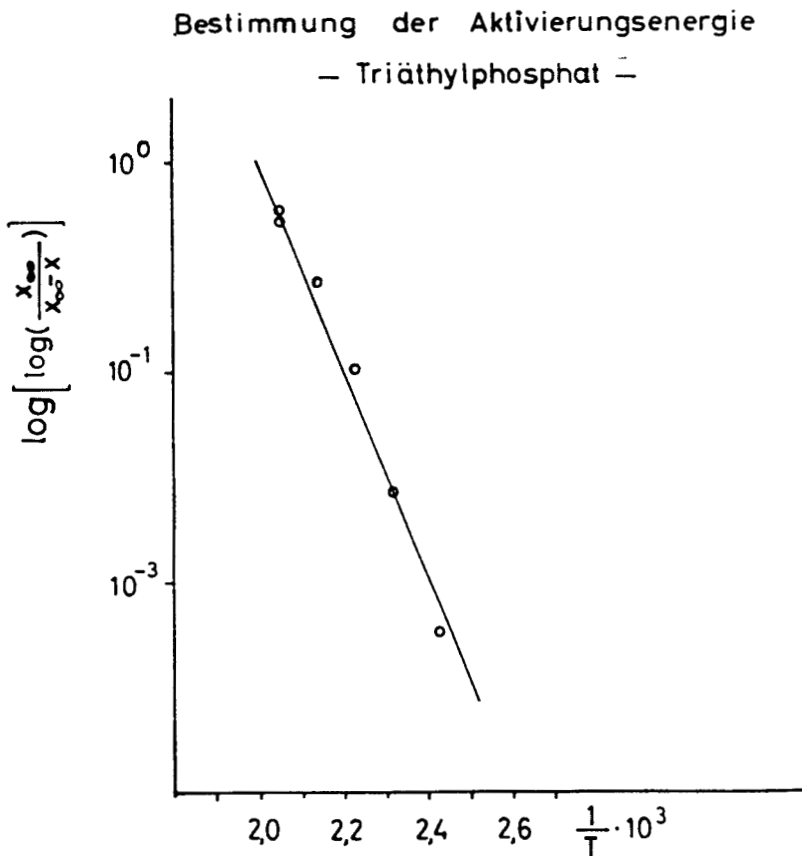


Abb. 14

Bestimmung der Halbwertszeit — Triäthylphosphat —

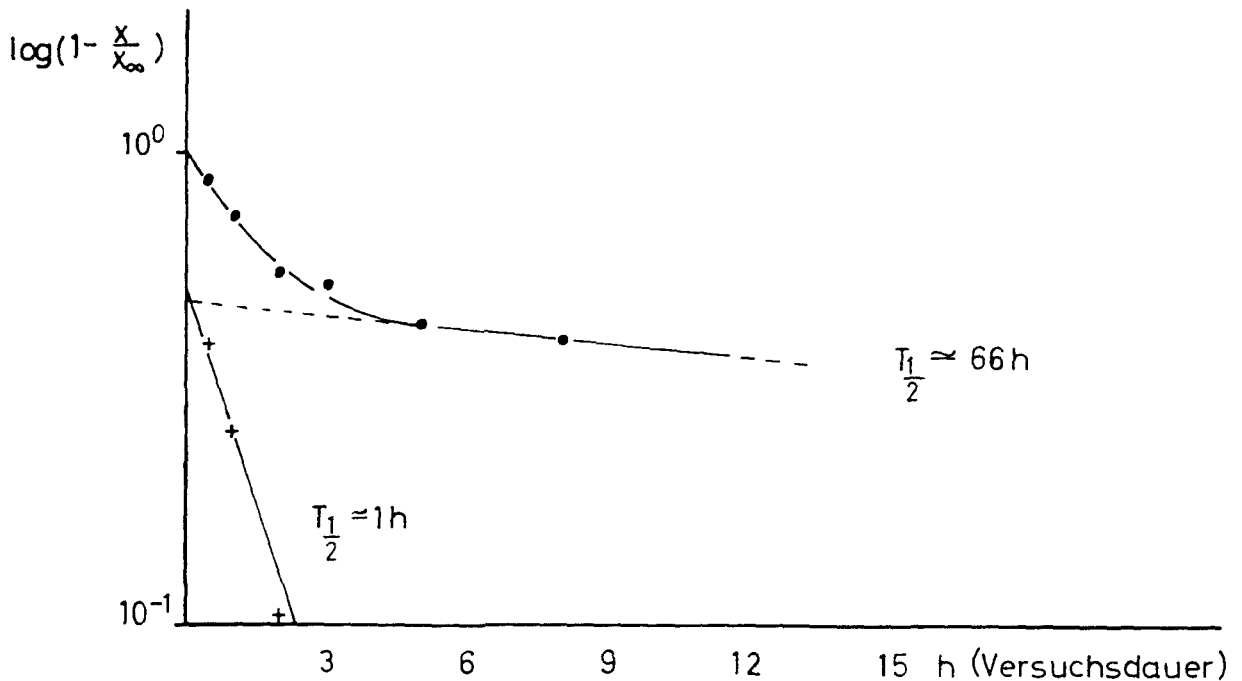


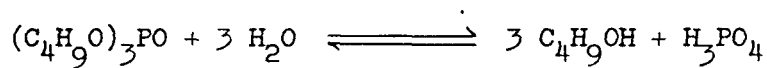
Abb. 15

VII 5 Zum Reaktionsmechanismus des Phosphoraustausches zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributyl- sowie Triäthylphosphat

Ein direkter Austausch der Phosphoratome der Orthophosphate ist aufgrund ihrer Struktur unwahrscheinlich. Das bestätigen die zahlreichen bisher in der Literatur beschriebenen, erfolglos verlaufenen Versuche. Das Orthophosphat ist tetragonal²⁰⁾ aufgebaut, wobei das zentrale Phosphoratom von den vier Sauerstoffatomen umgeben ist.

Zur Erklärung des in dieser Arbeit gefundenen Austausches können zwei Reaktionsmechanismen vorgeschlagen werden. Im ersten Fall tritt zunächst eine Hydrolyse des organischen Phosphates durch das Kristallwasser des Eisenphosphates ein, der sich eine Rückreaktion des gebildeten Alkohols

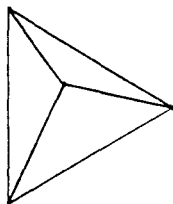
mit der Phosphorsäure nach folgender Gleichung anschließt:



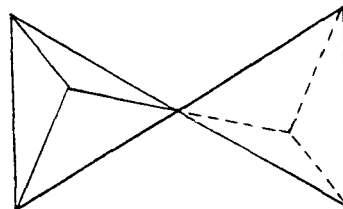
Spuren Wasser, die im Reaktionsgemisch enthalten sind, würden ausreichen, um die Reaktion weiterzuführen.

Eine zweite Möglichkeit des Isotopenaustausches des Phosphors liegt in der Bildung eines Pyrophosphates als Zwischenprodukt, das in einer Folgereaktion in Triäthylorthophosphat und Äthylmetaphosphat zerfällt.

Die Bildung des für diesen Reaktionsmechanismus erforderlichen organischen Pyrophosphates ist durch die Einwirkung von Phosphorpentoxid auf organisches Orthophosphat möglich, eine Reaktion, die auch technisch⁴⁵⁾ ausgenutzt wird. Die tetragonale Struktur bleibt dabei erhalten.



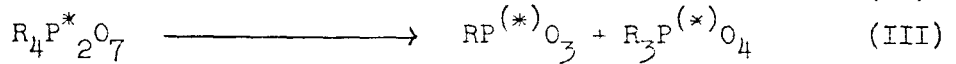
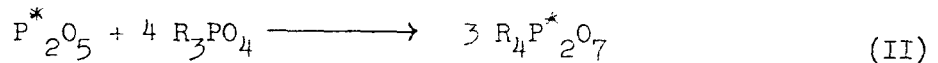
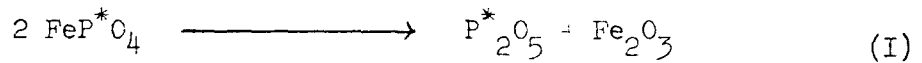
Orthophosphat



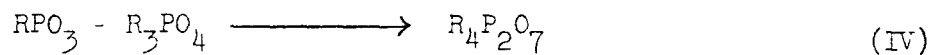
Pyrophosphat

Das radioaktive Phosphorpentoxid müßte sich dann aus Eisenphosphat bilden, das als aktive Komponente eingeführt wurde. Daß dies möglich ist, geht aus Veröffentlichungen von Mohr⁴⁶⁾ und Hess⁴⁷⁾ hervor. Sie fanden in ihren schon alten Arbeiten, daß das Eisenphosphat durch Wasser, insbesondere durch heißes Wasser, zersetzt wird. Dabei gibt das Eisenphosphat stetig Phosphorpentoxid ab, bis es schließlich in Eisenhydroxid übergeht. In vorliegendem Fall würde das Phosphorpentoxid mit dem organischen Phosphat reagieren.

Die Zersetzung des Tetraäthylpyrophosphates in Triäthylorthophosphat und Äthylmetaphosphat wurde von Arbusow⁴⁸⁾ beobachtet. Diese Erscheinung gilt entsprechend auch für andere Pyrophosphate. Bemerkenswert ist, daß im Bereich der von Arbusow angegebenen Zersetzungstemperatur (218°C) des Tetraäthylpyrophosphates der Austausch zwischen Triäthylorthophosphat und Eisenphosphat rasch ansteigt. Aufgrund dieser Möglichkeiten würde die Austauschreaktion wie folgt ablaufen:



Mit diesen Gleichungen ist der Austausch jedoch nur bis zu 50 % des Gleichgewichtes zu erklären, da die Hälfte der Aktivität aufgrund der Gleichwertigkeit der Phosphoratome des Pyrophosphates im Metaphosphat verbleibt. Nach Balarew⁴⁹⁾ reagieren aber Äthylmetaphosphat und Triäthylorthophosphat bei 185 - 190°C unter Bildung von Tetraäthylpyrophosphat,



das in einer Folgereaktion nach Gleichung (III) zerfällt. Arbusow konnte diese Reaktion in seinen Experimenten nicht nachweisen. Gerber und Miles⁵⁰⁾ bestätigen dieses Gleichgewicht für die freie Ortho-, Meta- und Pyrophosphorsäure in hochkonzentrierten Lösungen. Ein dynamisches Gleichgewicht nach der Gleichung (IV) würde zufriedenstellend auch einen Austausch von mehr als 50 % erklären.

Dieser hier diskutierte, in vier Stufen ablaufende Reaktionsmechanismus würde vier Reaktionsgeschwindigkeiten erfordern. Es wurden jedoch nur zwei Geschwindigkeiten mit verschiedenen Halbwertszeiten gefunden, die einmal durch die Reaktionen (I) bis (III) bestimmt sein könnten, die als eine Geschwindigkeit erscheinen, zum anderen durch die Reaktion (IV).

VIII Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und
Triphenylphosphat

Nach den Austauschversuchen mit aliphatischen Phosphorsäureestern war es interessant zu erfahren, wie sich eine entsprechende aromatische Verbindung verhalten würde. Als Reaktionspartner wurde als einfachste Verbindung das Triphenylphosphat^{*)} gewählt. Es bot den Vorteil, daß wie bei Tributyl- und Triäthylphosphat ohne Lösungsmittel gearbeitet werden konnte.

Die Versuche wurden nach der auf S. 88 angegebenen Vorschrift durchgeführt. Nach der Reaktion wurde das Triphenylphosphat zur Reinigung mehrmals unter Kontrolle des Schmelzpunktes (49°C)⁵¹⁾ und der spezifischen Aktivität umkristallisiert. Diese Methode wurde gewählt, da sie gegenüber einer Destillation des sehr hoch siedenden Esters ($K_{p_{11}} 245^{\circ}\text{C}$) bequemer erschien. Wie sich aus den Versuchen ergab, hatte sie jedoch einige Nachteile:

1. Es konnte keine Verlustrechnung aufgestellt werden; die gefundene Aktivität des organischen Reaktionspartners konnte nur auf das eingesetzte Triphenylphosphat bezogen werden.
2. Die Trennung des Reaktionsgemisches war unzulänglich. Selbst durch mehrmaliges Umkristallisieren war eine vollständige Entfernung von Zersetzungsprodukten, die die alkoholische Lösung gelb färbten, nicht immer möglich.

Die Aktivitätsmessung des bei Raumtemperatur festen Triphenylphosphates mußte in alkoholischer Lösung vorgenommen werden. Da auf diese Weise nur ein Bruchteil der eingesetzten Menge (ca. 3 g in 10 ml Äthanol) gemessen werden konnte und die spezifische Aktivität sehr klein war, wurde der Messfehler erheblich größer als bei Verwendung reiner Flüssigkeiten.

^{*)} wird weiterhin als Ph_3PO_4 bezeichnet.

VIII 1 Zusammenfassung der Ergebnisse der Austauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Triphenylphosphat

Die Frage nach einem Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat und Triphenylphosphat muß nach den Ergebnissen weniger Versuche bis zu einem Temperaturbereich um 350°C verneint werden. Das schließt nicht aus, daß darüber hinaus bei noch höheren Temperaturen ein Austausch stattfinden könnte. Es müßte dann eine andere Reinigungsmethode gewählt werden, da selbst durch mehrmaliges sorgfältiges Umkristallisieren bei dem Versuch bei 350°C die alkoholische Lösung nicht farblos erhalten werden konnte. Die spezifische Aktivität blieb nach der dritten Umkristallisation konstant, s.Tab. 15.

IX Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und
Eisen- α -Glycerinphosphat

IX 1 in wässriger Phase

Die Reaktionspartner Eisenphosphat und Eisen- α -Glycerinphosphat^{*)} wurden in wenig Wasser suspendiert bzw. gelöst und unter ständigem Rühren einige Stunden bei Siedetemperatur gehalten. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde durch ein Membranfilter filtriert. Da Eisenphosphat etwas wasserlöslich^{**)} ist, mußte der Hauptteil der im Filtrat gemessenen Aktivität (ca. 30% der eingesetzten Aktivität) diesem zugeschrieben werden. Um einen Isotopenaustausch nachweisen zu können, ist jedoch eine vollständige Trennung der Reaktionspartner Voraussetzung. Das ist aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit ihrer Magnesiumsalze möglich. Durch Fällung mit Magnesia-Mixtur sollte das anorganische Phosphat entfernt werden können, das Magnesium- α -Glycerinphosphat dagegen in Lösung bleiben. Da der Versuch, aus einer wässrigen Lösung von 150 mg Eisen- α -Glycerinphosphat dieses als Magnesiumammoniumphosphat auszufällen, wie erwartet nicht gelang, wurde die Phosphattrennung auf diese Weise durchgeführt.

10 ml des Filtrates der Phosphatfällung wurden im Zählrohr gemessen. Die gefundene Aktivität lag noch innerhalb der Fehlergrenze. Ein Einengen der Lösung hatte wenig Sinn, da dadurch ein Großteil der durch die Phosphatfällung hereingebrachten Salze ausgefallen wäre. Eine Isolierung des Glycerinphosphates wäre aus diesem Grunde ebenfalls sehr schwierig gewesen.

Aufgrund der Meßergebnisse war kaum ein Austausch anzunehmen (Tab.16, Versuch 1). Eine empfindlichere Trennungsmethode sollte deshalb zeigen, ob nicht doch ein sehr geringer Austausch erfolgt war.

*) wird weiterhin als FeGP bezeichnet.

**) 0,0047 g Eisenphosphat/100 H₂O 20°C
0,65 g Eisenphosphat/100 H₂O 100°C

IX 2 Trennung von Eisenphosphat und Eisen- α -Glycerinphosphat
durch Ionenaustausch

Nach Plapp und Casida⁵²⁾ werden Phosphorsäuren an Dowex I mit zunehmender Dissoziationskonstante stärker festgehalten. Da die α -Glycerinphosphorsäure stärker dissoziiert ist als die Orthophosphorsäure, müßte sie nach ihr abgetrennt werden. (pK_1 - Glycerinphosphorsäure 1,40⁵³⁾, pK_1 H_3PO_4 1,96).

Ein Teil des Filtrates eines Austauschversuches in wäßriger Phase, der Eisenphosphat und Eisen- α -Glycerinphosphat enthielt, wurde auf eine Anionenaustauschersäule gegeben. Es wurden an Dowex I jedoch nicht nur die Anionen, sondern auch Eisen als brauner Streifen im oberen Teil der Säule adsorbiert. Es konnte weder mit Wasser noch mit Salzsäure (pH 2) eluiert werden. Erst nach Waschen mit Salzsäure (pH 1) konnten im Eluat geringe Mengen Eisen nachgewiesen werden. Bei diesem pH werden jedoch auch die Phosphate eluiert. Das Eisen schien sich wie ein Anion zu verhalten.

Ähnliche Beobachtungen sind bei der Papierchromatographie gemacht worden. Während das α -Glycerinphosphation aus dem Magnesium-, Barium-Salz oder der freien Säure den gleichen R_f -Wert zeigt ($R_f = 0,41$), bleibt das gesamte Molekül des Eisen- α -Glycerinphosphates im Startpunkt des Chromatogrammes zurück. Das gilt auch für das Eisen-III-Ion aus dem Eisenphosphat; das Anion wandert jedoch.

Um die Störung durch das Eisen auf der Ionenaustauschersäule zu vermeiden, wurde ein Kationenaustauscher Dowex 50 vorgeschaltet. Wie zuvor wurde ein Teil des Filtrates eines Austauschversuches in wäßriger Phase, dessen Aktivität und Phosphatgehalt bekannt waren, auf die Dowex 50-Säule gegeben und diese anschließend mit Wasser eluiert. Nach je 5 ml wurde die Vorlage des Kationenaustauschers gewechselt um das benötigte Volumen an Waschwasser festzustellen. Der Eisennachweis im Eluat viel negativ aus.

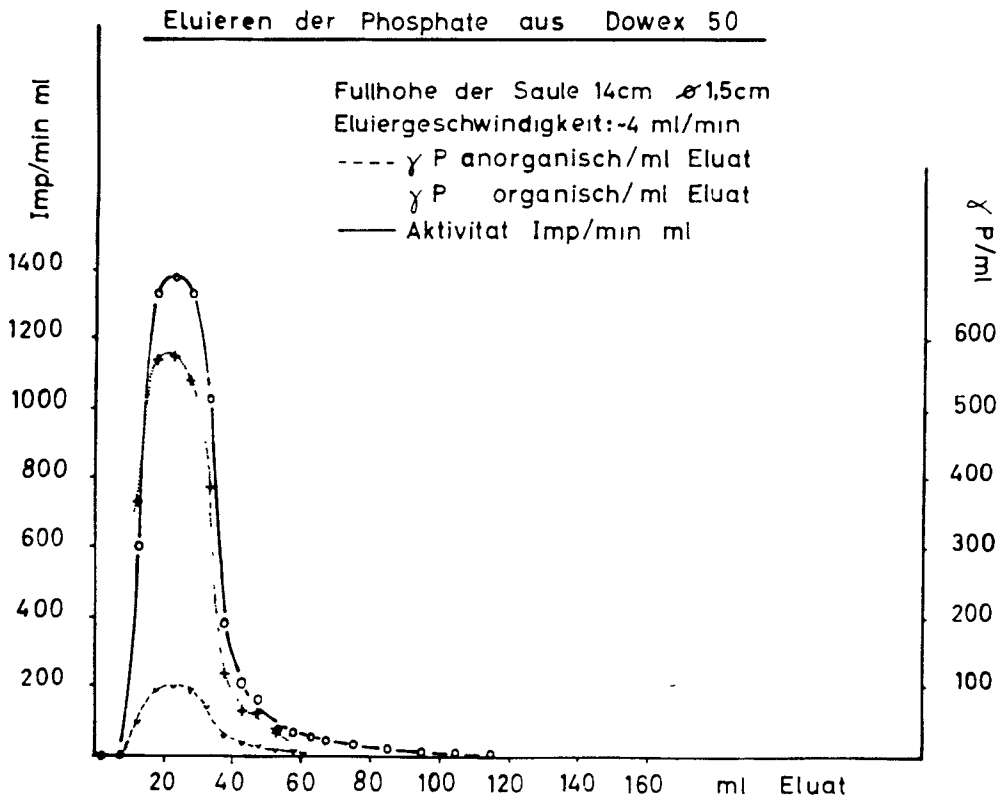


Abb. 16.

Erfahrungsgemäß gelingt es nicht, die Phosphate vollständig⁵⁴⁾ aus einer Säule zu eluieren. In einem gleichartigen Versuch wurden Aktivität und Phosphatgehalt von 250 ml des Eluates bestimmt. Während hier praktisch keine Verluste auftraten, blieben bei einer Wiederholung 12,2 % der Aktivität auf der Säule zurück, die erst durch zweimaliges Waschen mit je 50 ml ln-Salzsäure eluiert werden konnten.

Die folgenden Abbildungen enthalten jeweils drei verschiedene Kurven, die durch Messung der Aktivität, Bestimmung des Gesamtphosphates und des anorganischen Phosphates entstanden. Aus den beiden letzteren wurde der Anteil des organischen Phosphates errechnet, s. S. 66, 95.

Da es gelang, das wahrscheinlich komplexgebundene Eisen⁵³⁾ durch einen Kationenaustauscher abzutrennen, wurden bei allen folgenden Phosphattrennungen durch Ionenaustausch ein Kationenaustauscher

Dowex 50 und ein Anionenaustauscher Dowex I hintereinandergeschaltet. Wie Abb. 17 zeigt, ist auf diese Weise eine gute Trennung der Phosphate zu erreichen.

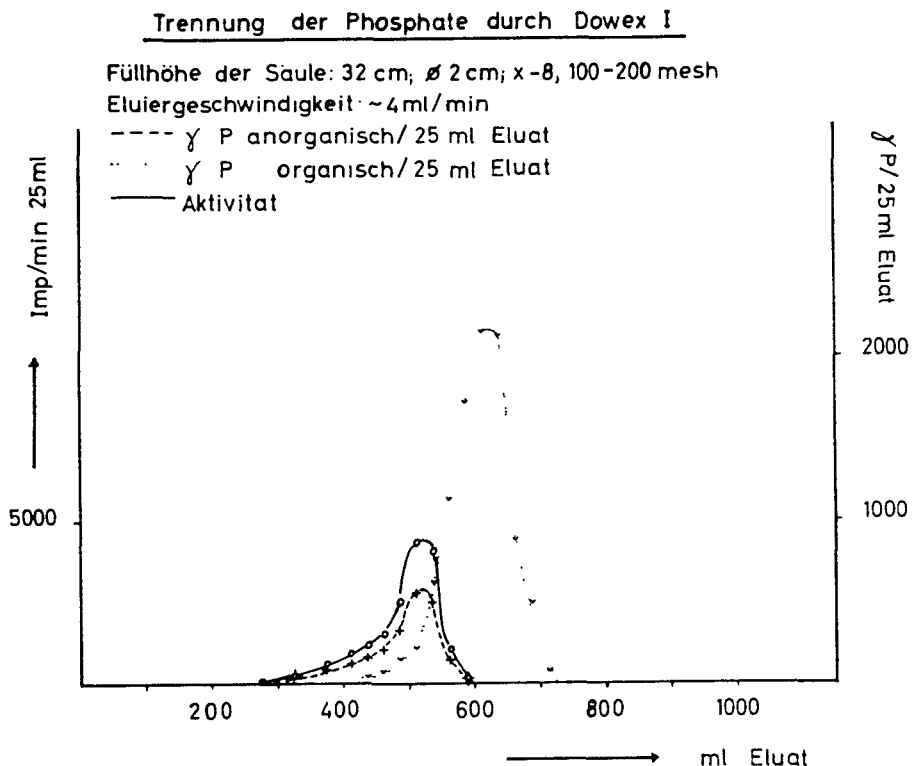


Abb. 17. (Tabelle 16, Versuch 2)

Unter diesen, auf S. 92 näher beschriebenen Bedingungen der Phosphattrennung durch Ionenaustausch, ist der Abstand der Kurvenmaxima des Phosphates und α -Glycerinphosphates immer gleich groß. Er ist abhängig von dem pH-Wert des mit Cl^- -Ionen beladenen Anionenaustauschers, der vor Beginn der Phosphattrennung durch Waschen mit destilliertem Wasser eingestellt wurde.

Empfehlenswert ist, die Säule mit einer Geschwindigkeit von 1,5 - 2 ml, maximal 4 ml/min. zu eluieren, da bei einer höheren Geschwindigkeit die Trennung unscharf wird.

Eine große Rolle spielt auch die Menge an Phosphat, die getrennt werden soll. Die Erfahrung zeigte, daß ca. 6 mg Phosphor in Form von organischem und anorganischem Phosphat im Verhältnis 1:1 sehr gute Ergebnisse bringen.

IX 3 Trennung der Phosphate durch Ionenaustausch unter Zusatz von Maleinsäure

Da die Orthophosphorsäure und die α -Glycerinphosphorsäure an Dowex I nach ihrem zunehmenden Dissoziationsgrad getrennt werden, ist es denkbar, daß der Trenneffekt durch den Zusatz einer Säure, deren Dissoziationskonstante zwischen denen der zu trennenden Säuren liegt, verstärkt wird. Für einen Versuch wurde die Maleinsäure ($pK_1 = 1,83$)⁵⁵⁾ gewählt, da diese vermutlich keine Nebenreaktionen verursacht. Die Maleinsäure wurde dem Filtrat eines Isotopenaustauschversuches nach Entfernung des Eisens durch Dowex 50 zugesetzt, da bei Anwesenheit von Eisen nach kurzer Zeit ein geringer Niederschlag ausfiel.

Durch den Zusatz der Säure wurde keine bessere Trennung erzielt. Die Phosphate waren lediglich in einem größeren Volumen des Eluates verteilt, wodurch die Kurven flacher wurden und ein undeutlicheres Bild ergaben. Es besteht die Möglichkeit, durch Variieren der zugesetzten Säuremenge die Trennwirkung zu erhöhen. Im beschriebenen Versuch wurden 180 mg Maleinsäure zu ca. 300 mg α -Glycerinphosphorsäure zugesetzt.

Wie die bisher beschriebenen Versuche zeigen, findet unter den angewandten Bedingungen kein Austausch statt. Das α -Glycerinphosphat enthielt keine Aktivität. Das negative Ergebnis der Versuche in wäßriger Phase ist wahrscheinlich in der niedrigen Arbeitstemperatur begründet.

Bei den Isotopenaustauschversuchen wurde käufliches Eisen- α -Glycerinphosphat eingesetzt, das einen geringen eventuell störenden Anteil Kaliumcitrat⁵⁶⁾ enthielt, der selbst durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser und Methanol nicht vollständig zu entfernen war. Das aus diesem Grunde selbst hergestellte und in den nachfolgend beschriebenen

Versuchen teilweise verwendete Eisen- α -Glycerinphosphat war ein zum Teil hydrolysiertes basisches Salz, die Analysenwerte deshalb unbefriedigend. Es wurden jedoch keine Verunreinigungen gefunden und das Verhältnis Kohlenstoff zu Phosphor entsprach dem theoretischen Wert.

IX 4 Identifizierung der Phosphate durch Papierchromatographie

Zur Identifizierung der verschiedenen Phosphate wurde die aufsteigende Papierchromatographie gewählt. Als Lösungsmittel diente mit In-Salzsäure gesättigtes n-Butanol⁵⁷⁾, als Reagenz Ammonmolybdat, bei der Eisenbestimmung Kaliumrhodanid. Die eingesetzten Phosphatmengen schwankten zwischen 16 und 32 γ . Bei größeren Mengen wurden unscharfe Flecke erhalten. Das widerspricht der Erfahrung Lederers⁵⁸⁾, der mit 2 mg Substanz arbeitete.

Die für das Phosphation aus dem Eisenphosphat, der Orthophosphorsäure, dem Reaktionsgemisch Eisenphosphat plus Eisen- α -Glycerinphosphat und den verschiedenen Fraktionen der Ionenaustauschersäulen erhaltenen Rf-Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Kleine Abweichungen sind zum Teil durch den etwas schwankenden Salzsäuregehalt des Laufmittels zu erklären. Der Mittelwert, $R_f=0,54$ liegt ein wenig höher als der von Lederer angegebene. Durch die Anwesenheit von Fe^{+3} verwischen die Flecken ein wenig. - Der mittlere Rf - Wert für das Eisen-III-Ion betrug 0,06.

Für das Glycerinphosphat waren zwei Fälle zu unterscheiden. Wurden Chromatogramme des Magnesium-, Bariumsalzes oder einer Fraktion des Ionenaustauschers gemacht, wurde ein mittlerer Rf-Wert von 0,41 erhalten. Handelte es sich jedoch um Eisen- α -Glycerinphosphat oder das Reaktionsgemisch Eisenphosphat plus Eisen- α -Glycerinphosphat, so lag der mittlere Rf-Wert, beeinflusst durch Fe^{+3} ⁵⁹⁾, welches das Phosphat

nahe dem Startpunkt zurückhält, bei 0,06. Um Zweifel an der Identität der einzelnen Ionen auszuschließen, wurde eine Vergleichslösung mit-
chromatographiert.

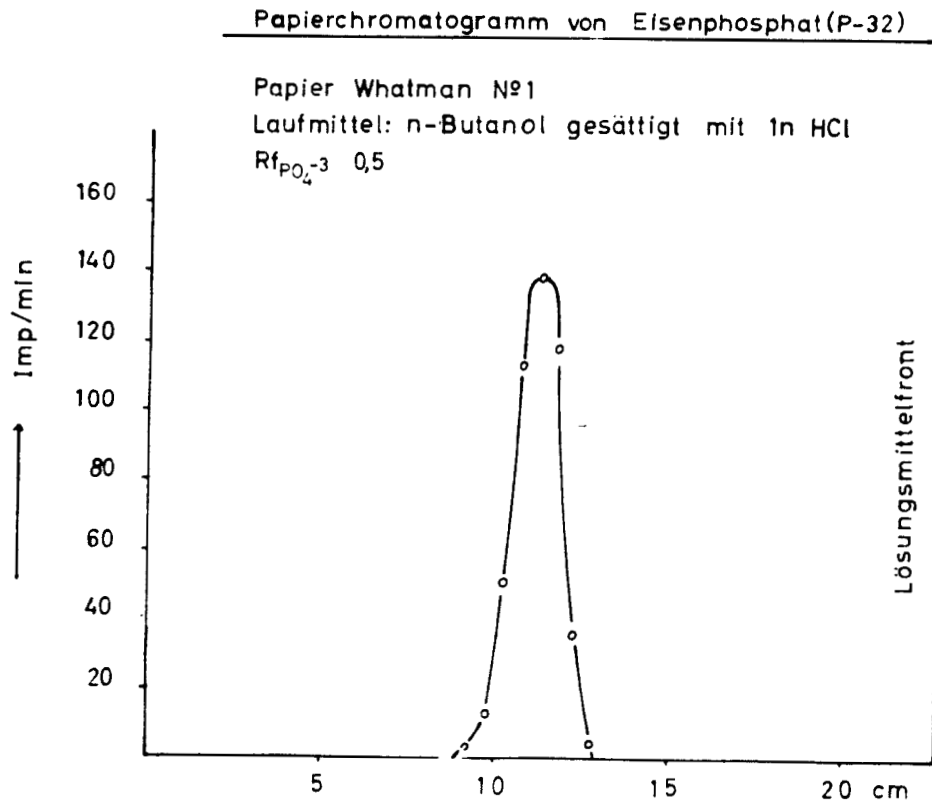


Abb. 18

IX 5 Colorimetrische Phosphorbestimmung

Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes mußte eine Methode gefunden werden,
die folgende Bedingungen erfüllt:

1. Große Empfindlichkeit auch für kleinste Phosphatmengen,
2. Unterscheidungsvermögen zwischen organischem und anorganischem Phosphat,
3. Schnelligkeit in der Durchführung der Analysen: es fällt eine große Anzahl Proben an, die in relativ kurzer Zeit gemessen werden müssen, da Gehaltsverschiebungen durch Hydrolyse der Phosphorsäureester auftreten können.

Eine geeignete Methode bot sich in der colorimetrischen Bestimmung mit Molybdänblau an. Aus der Differenz des anorganischen und Gesamtphosphates konnte der Anteil des organischen Phosphates berechnet werden.

Da die Phosphorsäureester nicht unmittelbar die Molybdänblau - Reaktion zeigen, mußten sie vor der Bestimmung des Gesamtphosphates hydrolysiert werden. Dazu wurde die von King⁶⁰⁾ beschriebene Methode verwendet, die auf der Hydrolyse und Oxidation der organischen Substanz durch Perchlorsäure beruht. Andere Autoren wie Fiske und Subarrow⁶¹⁾ benutzten z. B. Schwefelsäure. Da jedoch nur ein sehr starkes Oxidationsmittel das Eisen- α -Glycerinphosphat hydrolysieren und oxidieren kann, wurde Perchlorsäure verwendet, Da bei einigen später beschriebenen Versuchen das anorganische Phosphat als Bariumsalz ausgefällt wurde, während α -Glycerinphosphat in Lösung blieb, hatte die Verwendung von Perchlorsäure den Vorteil, daß durch die Löslichkeit ihres Bariumsalzes eine Fehlermöglichkeit durch ausfallendes Bariumsulfat vermieden wurde.

Da die Bildung des Molybdänblaus sowohl durch die Acidität als auch die Temperatur der Lösung beeinflußt wird, muß diese nach Hydrolyse und Oxidation auf Raumtemperatur abgekühlt werden.^{62) 63)} Bei der Bestimmung des Gesamtphosphates ist durch die Hydrolyse und anschließendes Ansäuern der Analysenlösung die Säurekonzentration höher als bei der Bestimmung des anorganischen Phosphates. Deshalb wurden zwischen 0,2 und 5 ml Perchlorsäure (70 %ig) pro 100 ml Untersuchungslösung (0,0226 bis 0,566 n-HClO₄) Reihenmessungen bei gleichbleibendem Phosphorgehalt durchgeführt, um zu erfahren, welchen Einfluß der Gehalt an Perchlorsäure auf

die Extinktion hat. Dabei zeigte sich, daß sich die Extinktion und damit die Resultate in dem für die Messungen in Frage kommenden Bereich zwischen 1,0 und 2,0 ml Perchlorsäure/ 100 ml Analysenlösung nicht verändern. Eine Neutralisation der bei der Oxidation unverbraucht zurückbleibenden Säure ist aus diesem Grunde nicht nötig.

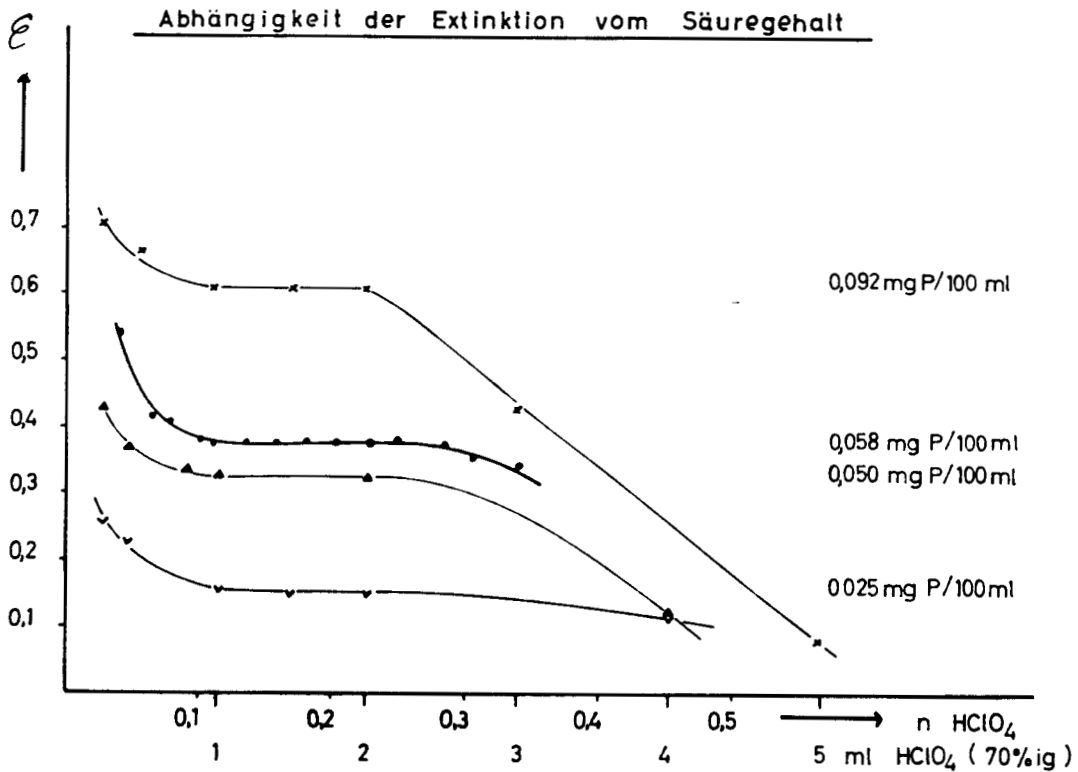


Abb. 19

Als weiterer Faktor war die Entwicklungszeit der Blaufärbung zu berücksichtigen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Extinktion jeweils 2h nach Herstellung der Analysenlösung gemessen. Das Spektrum der Analysenlösung zeigte zwei Maxima bei 320 und 735 m μ . Für die Messungen wurde der UV-Bereich gewählt, da das Molybdänblau hier eine höhere Absorption zeigt.

Tabelle 2

Abweichung der Analysenwerte vom theoretischen Phosphorgehalt bei
unterschiedlicher Säurekonzentration

| ml HClO ₄ 70 %ig | Normalität | mg Phosphor / 100 ml | | | |
|--------------------------------|------------|-------------------------------------|--------|-------|-------|
| | | 0,092 | 0,058 | 0,050 | 0,025 |
| | | % Abweichung vom theoretischen Wert | | | |
| 0,2 | 0,226 | + 15 | - | + 30 | + 75 |
| 0,3 | 0,033 | - | + 45 | - | - |
| 0,4 | 0,045 | - | - | + 15 | + 53 |
| 0,5 | 0,056 | + 9 | + 15 | - | - |
| 0,7 | 0,078 | - | + 10 | - | + 28 |
| 0,8 | 0,090 | + 2,2 | - | + 2,1 | + 12 |
| 0,9 | 0,102 | - | + 1,3 | - | - |
| 1,0 | 0,113 | 0 | -0,8 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0,136 | - | 0 | - | - |
| 1,4 | 0,158 | - | 0 | - | - |
| 1,5 | 0,169 | 0 | - | 0 | 0 |
| 1,6 | 0,181 | - | 0 | - | - |
| 1,8 | 0,204 | - | + 0,2 | - | - |
| 2,0 | 0,226 | 0 | + 0,4 | 0 | 0 |
| 2,2 | 0,249 | - | + 1,3 | - | - |
| 2,5 | 0,283 | - 12 | - 2,4 | - 4 | - 3,5 |
| 2,7 | 0,305 | - | - 6,3 | - | - |
| 3,0 | 0,339 | - 26 | - 10,3 | - | - |
| 4,0 | 0,453 | - | - | - 60 | - 25 |
| 5,0 | 0,566 | - 87 | - | - | - |

IX 6 Phosphoraustausch zwischen Eisenphosphat-(P-32) und
Eisen- α -Glycerinphosphat in organischer Phase

Nachdem die Austauschversuche in wäßriger Phase ergebnislos verlaufen waren, wurde nach einem geeigneten, höher siedenden Lösungsmittel gesucht. Es wurde das n-Hexadecan (Kp 287,5°C)⁶⁴⁾ gewählt, da es als aliphatische Kohlenwasserstoffverbindung voraussichtlich keine Nebenreaktionen verursachen würde. Da sowohl Eisenphosphat als auch Eisen- α -Glycerinphosphat in n-Hexadecan unlöslich sind, mußte durch ständiges kräftiges Rühren während des Versuches eine gleichmäßige Verteilung der Phosphate darin erreicht werden. Anhand der folgenden Versuche seien die hier auftretenden Schwierigkeiten dargelegt.

Beispiel I

Zur Bestimmung der ausgetauschten Aktivität sollte das organische Phosphat nach Ablauf der Versuchsdauer abgetrennt werden. Das geschah durch Extraktion der Suspension mit Wasser. Die in der wäßrigen Schicht enthaltenen löslichen Anteile bestanden zur Hauptsache aus Fe- α -Glycerinphosphat. Die hohe Aktivität mußte zum Teil geringen Mengen mitgelösten Eisenphosphates zugeschrieben werden, obwohl dessen Wasserlöslichkeit durch einen teilweisen Verlust seines Kristallwassers noch herabgesetzt worden sein mußte.

Mit einem Teil der wäßrigen Lösung wurde die weitere Trennung der Phosphate durch Ionenaustausch durchgeführt. Zu ihrer Identifizierung wurde ein Papierchromatogramm aufgenommen. In der folgenden Abbildung sind der Verlauf der Aktivität des anorganischen und organischen Phosphates aufgetragen. Da die beiden ersten Kurven in ihren Maxima übereinstimmen und proportional zueinander verlaufen, hat wahrscheinlich kein Austausch stattgefunden. Das Auslaufen der Aktivitätskurve liegt entweder in einem Meßfehler oder äußerst geringem Austausch begründet. Da der Gehalt an PO_4^{-3} gegenüber dem an organischem Phosphat sehr gering ist, ist der Verlauf der Trennung sehr schlecht zu verfolgen.

Trennung der Phosphate durch Dowex I

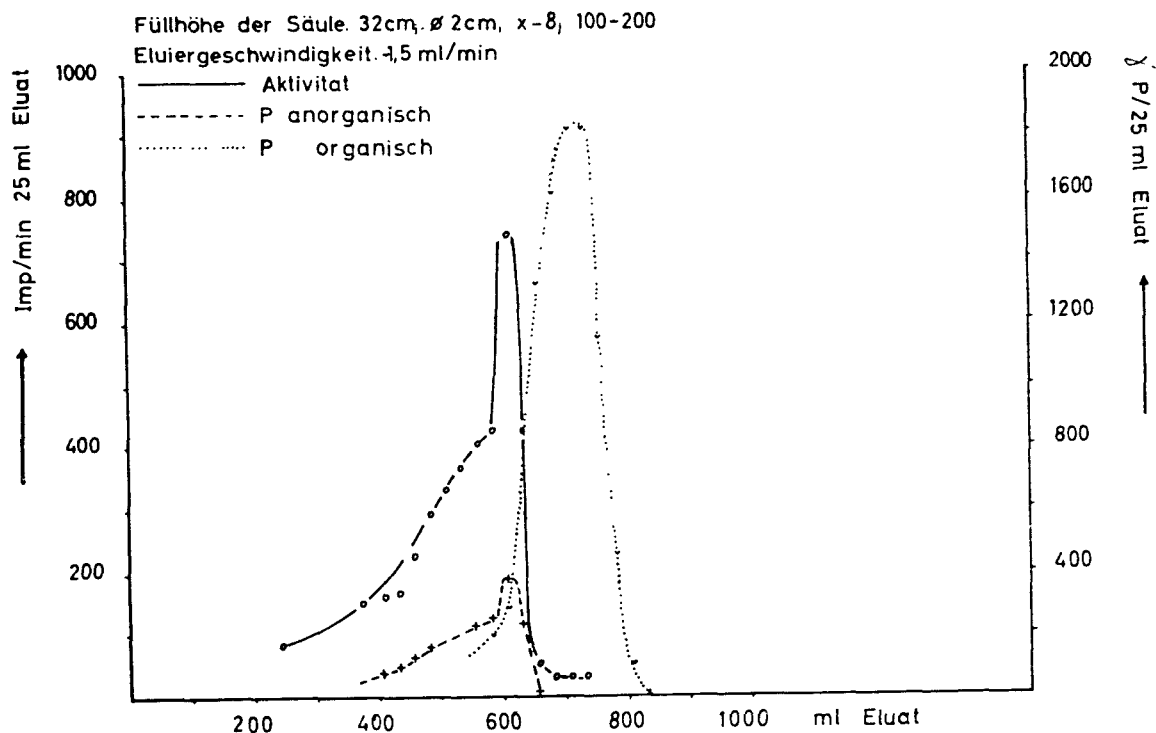


Abb. 20. (Tabelle 16, Versuch 3)

Weiterhin ließ sich berechnen, daß von dem eingesetzten organischen Phosphat nur ca. 20 % zurückgewonnen wurden. Die spezifische Aktivität des anorganischen Phosphates hatte sich erheblich verringert, jedoch nicht so stark wie aus der totalen Zersetzung des nicht wiedergewonnenen organischen Phosphates erklärt werden könnte. Wie die Rechnung ergab, haben sich ca. 50 % des eingesetzten Fe- α -Glycerinphosphates zersetzt. Durch die Extraktion mit Wasser konnte also nicht das gesamte organische Phosphat herausgelöst worden sein. Ein weiterer Nachteil dieser Methode liegt darin, daß sie nur in einem begrenzten Temperaturbereich, bei Versuchen bis ca. 175°C, angewandt werden kann. Darüber hinaus verhindert der hohe Anteil an Zersetzungsprodukten die Bildung zweier Phasen.

Beispiel II

In einem folgenden Versuch konnte die Bildung zweier Phasen auch durch Zusatz von Äther nicht begünstigt werden. Eine Filtration des Lösungsmittelgemisches war aufgrund des Erstarrungspunktes des n-Hexadecans ($18,5^{\circ}\text{C}$) nahezu unmöglich. Nur durch immerwährendes Lösen des auskristallisierten n-Hexadecans durch Äther konnte die Filtration überhaupt durchgeführt werden. Ein Anwärmen des Lösungsmittelgemisches auf ca. 30°C brachte keinen Erfolg. Nach Abtrennung der ätherischen Phase des Filtrates und Einengen desselben auf 100 ml wurde mit 20 ml die Trennung der Phosphate über die Ionenaustauschersäulen vorgenommen. Da wahrscheinlich aufgrund des zu hohen Phosphatgehaltes keine deutlichen Kurven erhalten werden konnten, wurde sie mit 5 ml wiederholt. Zur Identifizierung der Phosphate wurde ein Papierchromatogramm aufgenommen.

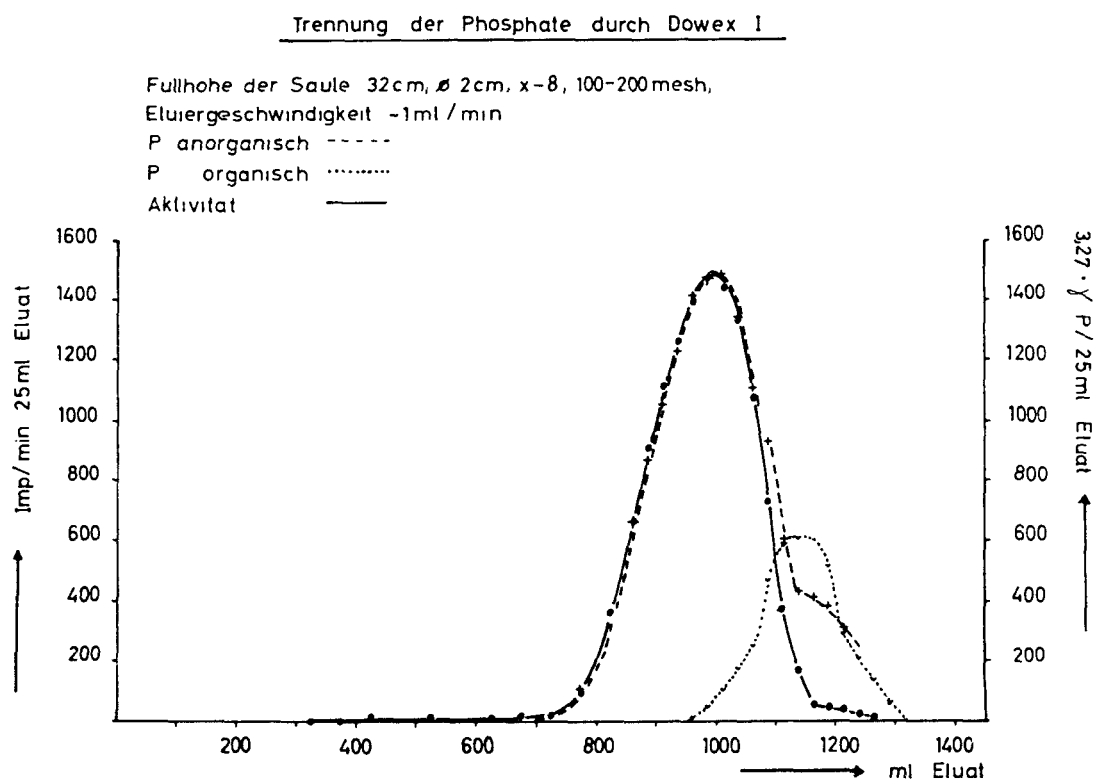


Abb. 21. (Tabelle 16, Versuch 4)

Zum besseren Vergleich wurden die gefundenen Phosphorgehalte mit einem Faktor multipliziert. Dieser ist der Quotient aus der Aktivität einer Fraktion, die kein organisches Phosphat enthält und ihrem anorganischen Phosphorgehalt. Dadurch fallen dieser und die Aktivität nahezu auf dieselben Punkte.

Nach 1075 ml (s. Abb. 21) mußte die Trennung für 6 Tage unterbrochen werden. Dadurch zeigt die Kurve des anorganischen Phosphors von da an keine Kontinuität mehr. Das ist durch Hydrolyse des in in dieser Fraktion schon vorhandenen organischen Phosphates zu erklären. Eine Wiederholungsmessung der Fraktion bei 875 ml, die nur anorganisches Phosphat enthielt, bestätigte den früher gefundenen Wert. Um Störungen durch Hydrolyse⁶⁵⁾ des organischen Phosphates zu vermeiden, ist es angebracht, die Trennung durch Ionenaustausch und die anschließende Analyse in einem möglichst kurzen Zeitraum durchzuführen.

Da es absurd ist, daß der Gehalt an anorganischem Phosphat höher liegt als der Aktivität entspricht, wurde dieser ab 1075 ml aus der gefundenen Aktivität berechnet und dieser Wert vom Gesamtposphat subtrahiert. Die daraus erhaltene Kurve verläuft wie zu erwarten war kontinuierlich.

In diesem Versuch wurden die Phosphatmengen und damit auch die spezifische Aktivität erhöht und die Temperatur gesteigert, um zu klären, ob tatsächlich ein Austausch stattfindet. Die Ergebnisse des vorhergehenden Versuches ließen darüber keine positive Aussage zu. Während die Aktivitätskurve bei anderen Versuchen ohne Austausch abrupt endet, zeigt sie hier wie im vorhergehenden Versuch einen kleinen Ausläufer. Es besteht deshalb die Möglichkeit, daß ein Austausch stattgefunden hat, die Aktivität des anorganischen Phosphates jedoch zu hoch ist und so die eventuell vorhandene ausgetauschte Aktivität überdeckt. Aus diesem Grunde mußte dieses in einem nächsten Versuch abgetrennt werden. Die Menge des in diesem Versuch zurückgewonnenen Phosphates war äußerst gering und bestand größtenteils aus Eisenphosphat.

Beispiel III (Tabelle 16, Versuch 6)

Wie im vorhergehenden Versuch wurde bei erhöhter spezifischer Aktivität und gesteigerter Temperatur gearbeitet. Um die durch das n-Hexadecan und die Zersetzungsprodukte auftretenden Schwierigkeiten bei der Filtration des Lösungsmittelgemisches n-Hexadecan - Wasser - Äther zu umgehen, wurde der Kohlenwasserstoff jetzt durch Extraktion mit Benzol entfernt,

Da, wie früher erwähnt, die im anorganischen Reaktionspartner enthaltene Aktivität eine eventuell vorhandene ausgetauschte Aktivität bei der Trennung der Phosphate durch Ionenaustausch überlagert, mußte versucht werden, entweder das Eisen- α -Glycerinphosphat aus dem Phosphatrückstand vollständig zu isolieren, oder das anorganische Phosphat zu entfernen. Diese beiden Möglichkeiten wurden wie folgt kombiniert. Als erstes wurde der Rückstand mit Wasser ausgeschüttelt. Die Filtration wurde durch die Anwesenheit der Zersetzungsprodukte sehr erschwert. Das Filtrat war sehr dunkel, fast schwarz gefärbt und konnte durch erneutes Filtrieren nicht farblos erhalten werden.

Da bei der nachfolgenden Fällung des anorganischen Phosphates das Eisen gestört hätte, wurde es durch Schütteln mit Dowex 50 entfernt. Gleichzeitig wurde damit eine Klärung der Lösung erreicht. Außerdem wurde durch die Entfernung des Eisens die spätere Trennung durch Ionenaustausch erleichtert. Um eventuell an Dowex 50 adsorbiertes organisches Phosphat nicht zu verlieren, wurde das Harz zweimal mit je 100 ml einer 0,05 n-Phosphorsäurelösung gewaschen. Aus der wäßrigen Lösung der Phosphate wurde durch einen geringen Überschuß an $\text{Ba}(\text{OH})_2$ das anorganische Phosphat und damit die nicht ausgetauschte Aktivität als BaHPO_4 bzw. $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ausgefällt. Das Filtrat des Niederschlages wurde mit der ersten Waschlösung vereinigt und das anorganische Phosphat erneut gefällt. Ein drittes Mal wurde aus dem Filtrat der zweiten Fällung und der zweiten Waschlösung gefällt. Auf diese Weise wurde durch Verdünnen eine nahezu vollständige Entfernung der an den anorganischen Reaktionspartner gebundenen Aktivität erreicht. Das organische Phosphat blieb als Barium-Salz in Lösung *) 67). Die in den vereinigten Fil-

*) $\text{Ba-}\alpha\text{-Glycerinphosphat } 7,27 \text{ g}/100 \text{ H}_2\text{O}_{16^\circ\text{C}}, 3,50 \text{ g}/\text{H}_2\text{O}_{55^\circ\text{C}}$

traten zurückgebliebenen Phosphate wurden durch Ionenaustausch voneinander getrennt und wie üblich durch Papierchromatogramme identifiziert. Aus einem Teil des noch immer schwach braun gefärbten Filtrates wurde das Barium- α -Glycerinphosphat mit Aceton umgefällt. Wie auch Cahn⁶⁶⁾ feststellte, war aufgrund seines hohen Adsorptionsvermögens eine Reinigung auf diese Weise nicht möglich.

Aus den Messungen dieses Versuches war kein klarer Beweis für einen Austausch abzulesen, da sich die Phosphatkurven zu sehr überdeckten. Deutlich erkennbar war jedoch, daß die Maxima der Aktivität und des organischen Phosphates recht gut übereinstimmten, was auf einen Austausch hinweist.

Wie schon in Beispiel I erwähnt, konnte nur ein gewisser Prozentsatz des organischen Phosphates durch Extraktion mit Wasser zurückgewonnen werden. Da die Vermutung nahe lag, daß durch Einschluß des Restes im Reaktionsrückstand ein Teil des organischen Phosphates nicht in die Berechnung des Austausches einging, wurde in den folgenden Experimenten versucht, den gesamten Rückstand zu lösen.

Beispiel IV (Tabelle 16, Versuch 7)

Wie im vorhergehenden Versuch wurde das n-Hexadecan nach Ablauf der Versuchsdauer durch Extraktion mit Benzol entfernt und der Rückstand mit Wasser ausgeschüttelt. Danach wurde er in einer ausreichenden Menge halbkonzentrierter Salzsäure gelöst. Da die Anwesenheit einer starken Säure die Hydrolyse des organischen Phosphates sehr begünstigt und späterhin die Trennung durch Ionenaustausch verhindert hätte, tropfte die Lösung sofort auf eine Aufschlammung von MgO in wenig Wasser. Dabei sollte gleichzeitig das anorganische Phosphat als Eisen- bzw. Magnesiumsalz ausfallen, die Chloride sowie die Glycerinphosphate (Fe, Mg) jedoch in Lösung bleiben. Aufgrund ihrer Löslichkeit^{*)} in Äthanol sollten sich die Chloride nach Abdestillieren des Wassers bis zur Trockne von den unlöslichen Glycerinphosphaten abtrennen lassen. Wider Erwarten löste sich jedoch der gesamte Rückstand. Dafür konnte man verschiedene Gründe annehmen:

*) FeCl_3 144 g/100 g Äthanol, MgCl_2 50 g/100 ml Äthanol,
MgO 0,62 mg/100 H_2O

1. Das gesamte organische Phosphat war schon bei der Extraktion mit Wasser herausgelöst worden.
2. Das organische Phosphat wurde bei der Neutralisation in dem in hohem Überschuß vorhandenen MgO eingeschlossen.
3. Die Menge an organischem Phosphat hatte sich durch Zersetzung so stark vermindert, daß sie schon unterhalb der Löslichkeitsgrenze in Alkohol lag.

Die Frage, ob der Austausch aus der Aktivität des organischen Phosphates im wäßrigen Auszug des Reaktionsrückstandes zu berechnen sei, konnte durch den beschriebenen Versuch nicht geklärt werden. Es wurden deshalb weitere Methoden zur Aufarbeitung des Rückstandes geprüft.

Beispiel V

Nach Entfernung des n-Hexadecans durch Benzol und Extraktion des Rückstandes mit Wasser, wurde dieser in 70 ml 1n-H₂SO₄ gelöst und das Fe⁺³-Kation zum größten Teil an einer Dowex 50-Säule ausgetauscht. Die zu hohe H⁺-Ionenkonzentration verhinderte eine vollständige Adsorption. Aus dem Eluat wurden die Anionen SO₄⁻² und PO₄⁻³ sowie Spuren Fe⁺³ mit Ba(OH)₂ ausgefällt. Nach Einengen des Filtrates auf 200 ml wurde mit 125 ml die Phosphattrennung durch Ionenaustausch durchgeführt. Die daraus erhaltenen Kurven waren wieder sehr undeutlich.

Um den Verlauf der Trennung zu verfolgen, wurde in einer Wiederholung die geringe Menge des nicht ausgefallten anorganischen Phosphates durch Zugabe von Na₃PO₄·12 aq zu 25 ml Lösung erhöht. Der dadurch entstandene Bariumphosphatniederschlag wurde vor der folgenden Phosphattrennung in Lösung gebracht, in dem das Kation durch einen Teil des Austauscherharzes entfernt wurde.

Durch die Zugabe von inaktivem anorganischen Phosphat konnte gegenüber dem vorhergehenden Versuch, bei dem sich die Kurven stark überlagerten, eine deutliche Trennung der Phosphate erreicht werden. Die Maxima der

Trennung der Phosphate durch Dowex I

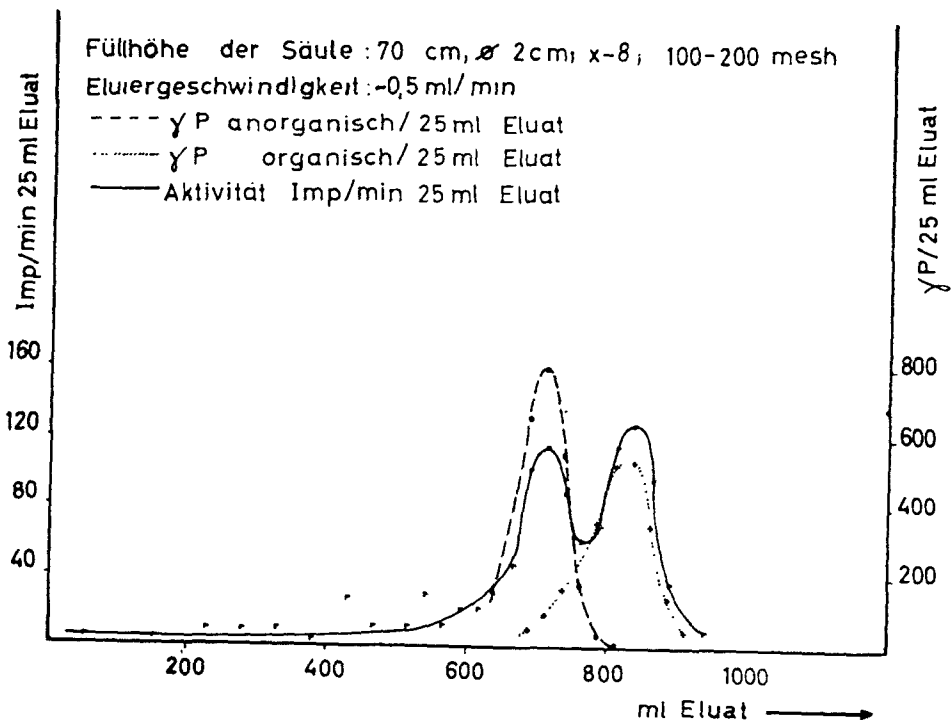


Abb. 22 (Tabelle 16, Versuch 5)

Phosphatkurven liegen auf gleicher Höhe. Zum ersten Mal wurde eine nahezu ideale Kurve einer Phosphattrennung erhalten. In weiteren Versuchen wurde deshalb mit dem Verhältnis 1:1 von anorganischem zu organischem Phosphat gearbeitet.

Beispiel VI

Nach Entfernung des n-Hexadecans durch Benzol und Extraktion dieser Phase mit ca. 50 ml Wasser, wurde der Rückstand mit diesem Wasser und einer ausreichenden Menge Dowex 50 über Nacht geschüttelt. Auf diese Weise wurde ohne Zusatz von störenden Fremdionen das Kation entfernt und die Anionen in Lösung gebracht. Ein Aktivitätsverlust durch spurenweise Adsorption des durch Wasser nicht wieder auswaschbaren Phosphates wurde durch zweimaliges Waschen mit 0,05 n-Phosphorsäure vermieden. Die Hauptfällung und zwei Nachfällungen des anorganischen Phosphates wurden wie in Beispiel III beschrieben durchgeführt.

Die drei Phosphatfällungen wurden durch eine colorimetrische Phosphorbestimmung auf mitgefälltes organisches Phosphat kontrolliert. Dazu wurden die Niederschläge in wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Um Verfälschungen durch Hydrolyse des organischen Phosphates zu vermeiden,

mußte die Analyse umgehend vorgenommen werden. Sowohl in der Haupt- als auch in der ersten Nachfällung wurde organisches Phosphat gefunden. Ein Papierchromatogramm der Hauptfällung zeigte dasselbe Resultat. Neben PO_4^{-3} ($R_f = 0,59$) und GP^{-2} ($R_f = 0$ und $R_f = 0,45$), das teilweise durch Spuren Fe^{+3} im Startpunkt zurückblieb, war jedoch noch eine unbekannte Substanz ($R_f = 0,31$) schwach sichtbar. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um ein Zersetzungsprodukt.

Die auf 60 ml eingeeengte Endlösung zeigte neben Glycerinphosphat ($R_f = 0,49$; $R_f = 0 = \text{Fe}^{+3}$) und Spuren PO_4^{-3} ($R_f = 0,60$) noch zwei weitere Substanzen: sehr schwache Flecke mit höheren R_f -Werten, 0,69 und 0,75. Mit 10 ml der Endlösung wurde nach Zugabe einer definierten Menge anorganischen Phosphates die Trennung durch Ionenaustausch durchgeführt.

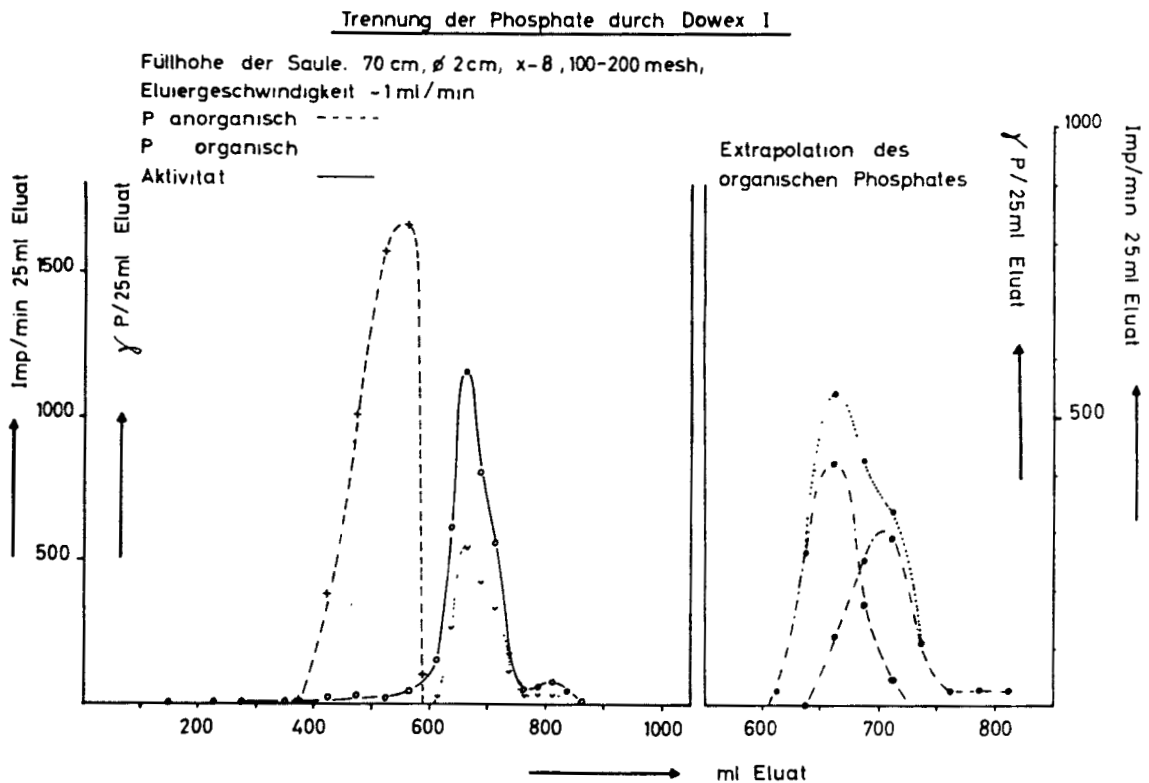


Abb. 23 (Tabelle 16, Versuch 8)

Aus Abb. 23 ist zu ersehen, daß eine nahezu vollständige Trennung der Phosphate erreicht werden konnte. Die Aktivität ist dem organi-

schen Phosphor zugeordnet. Die Kurven verlaufen jedoch nicht ganz proportional. Eine Schulter in der Kurve des organischen Phosphors weist auf die Anwesenheit eines unbekanntes organischen Phosphates hin, was auch das Ergebnis der Papierchromatographie bestätigt. Durch Extrapolation kann die Menge des unbekanntes Phosphates, bei dem es sich wahrscheinlich um ein Zersetzungsprodukt handelt, annähernd berechnet werden. Hier wie in den vorhergehenden Versuchen wurden nicht nur Papierchromatogramme der Endlösungen und des ausgefällten anorganischen Phosphates gemacht, sondern auch stichprobenweise von einigen Vorlagen der Phosphattrennungen.

Aus den beschriebenen Versuchen wurde die im experimentellen Teil S. 91 angegebene Versuchsvorschrift erarbeitet. Besonders zu erwähnen ist ein Versuch bei 232°C . Die Analyse der Endlösung ergab einen äußerst geringen Gehalt an organischem Phosphor, nur 330γ . Das bedeutet, daß eine weitgehende Zersetzung des organischen Phosphates eingetreten ist. Dadurch verliert ein Austauschversuch in diesem Temperaturbereich jeden Sinn. Eine Trennung durch Ionenaustausch war durch den geringen Anteil organischen Phosphates nicht möglich.

IX 7 Zusammenfassung der Ergebnisse der Austauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Eisen- α -Glycerinphosphat

Durch die langwierige und verlustreiche Aufarbeitung des Reaktionsgemisches sowie die Anwesenheit von Zersetzungsprodukten, die sich besonders bei der colorimetrischen Phosphorbestimmung störend bemerkbar machten, (ihr Phosphorgehalt war nicht von dem des Glycerinphosphates zu unterscheiden) war eine exakte Berechnung des Austausches nicht möglich. Da die gefundenen Werte nicht reproduzierbar sind, kann die Frage nach einem Phosphoraustausch zwischen den gegebenen Reaktionspartnern nur qualitativ beantwortet werden.

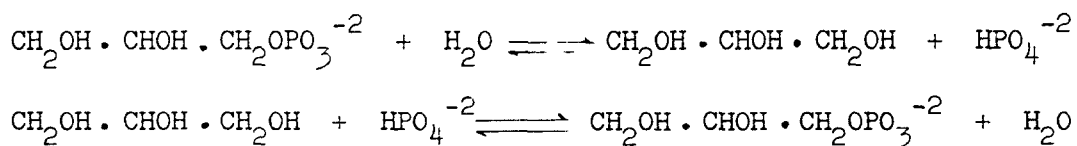
Wie schon früher festgestellt wurde, findet in wäßriger Phase kein

Austausch statt. Der Grund dafür dürfte in der zu niedrigen Arbeitstemperatur zu finden sein. Wurden Versuche in einem organischen Lösungsmittel (n-Hexadecan) bei erhöhter Temperatur durchgeführt, wurde bei den Versuchen Nr. 5, 7, 8 eine Aktivität im organischen Phosphat gemessen. Diese kann in Versuch Nr. 8 jedoch nicht allein dem Glycerinphosphat zugeschrieben werden, da noch unbekanntes organisches Phosphat nachgewiesen werden konnte. Der in Tabelle 16 angegebene Austausch wurde sowohl auf eingesetztes als auch auf zurückgewonnenes Glycerinphosphat bezogen berechnet, da die Verluste nicht kontrolliert werden konnten.

IX 8 Zum Reaktionsmechanismus des Phosphoraustausches zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Eisen- α -Glycerinphosphat

Verschiedene Darstellungsmethoden der Glycerinphosphate beruhen auf der Reaktion zwischen Glycerin und anorganischen Phosphaten. Diesen Weg benutzten z.B. Spinks und Mitarbeiter⁶⁸⁾ bei der Synthese markierten Glycerinphosphates aus Glycerin und Natriumdihydrogenphosphat-(P-32). Sie arbeiteten bei 180-190°C unter vermindertem Druck.

In zwei Versuchen wurde Glycerin und inaktives Eisenphosphat in n-Hexadecan 2h bzw. 3h 20min auf 190 bzw. 195°C erhitzt. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurden geringe Mengen organisch gebundenen Phosphors gefunden. Danach könnte für den zwar niedrigen, aber eindeutig gemessenen Austausch zwischen Eisenphosphat und Eisen- α -Glycerinphosphat folgender Reaktionsmechanismus angenommen werden: Hydrolyse des Glycerinphosphates und anschließende Reaktion des freien Glycerins mit dem anorganischen Phosphat.



Dieser Fall ist mehr als chemische Reaktion, denn als Isotopenaustauschreaktion zu betrachten.

E x p e r i m e n t e l l e r T e i l

I Darstellung von Eisenphosphat-(P-32)

Zu einer Lösung von 4,54 g (0,1 val) KH_2PO_4 in 100 ml Wasser wurden 2 ml schwach salzsaure $\text{P}^{32}\text{O}_4^{-3}$ -Lösung mit einer spezifischen Aktivität von 1 mC/ml gegeben und die Lösung mit einem geringen Überschuß an 1 n- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ versetzt. Zur Ausfällung des Eisenphosphates wurde das gleiche Volumen Aceton p.a. zugesetzt und die Lösung 6 Tage im Wasserbad auf 55 - 60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde der gelbe gelartige Niederschlag zentrifugiert, im Zentrifugierglas fünfmal mit Wasser und viermal mit Aceton gewaschen und bei 60°C 18 h im Trockenschrank getrocknet. Das dunkelbraun gefärbte Eisenphosphat wurde in einer Box im Achatmörser zerkleinert, Teilchen mit einem Durchmesser $< 0,1$ mm abgeseibt und die Reinigungsoperation wiederholt. Zum Schluß wurde das Eisenphosphat ca. 12 Stunden bei 60°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 3,96 g.

I 1 Analyse des Eisenphosphates

Eisen

1. Colorimetrische Methode

2,00 mg Eisenphosphat wurden in 2 - 3 ml 1n-HCl gelöst, mit 2 ml 10 %iger H_2SO_4 , 2 ml 20 %iger H_3PO_4 , 10 ml 20 %iger Ammonnitratlösung und 2 ml 10 %iger Hydroxylaminhydrochloridlösung versetzt. Die Mischung wurde mit Ammoniak auf pH 3 - 9 eingestellt, mit 10 ml 0,1 %iger wäßriger α, α' -Dipyridyl-Lösung⁶⁹⁾ als Indikator versetzt und auf 100 ml aufgefüllt. Die Extinktion wurde nach 10 h bei 522 m μ gemessen.

2. Komplexometrische Methode^{70,71)}

35,0 mg Eisenphosphat wurden in 10 ml 1n-HCl gelöst und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die Analysenlösung wurde auf pH 2,5 eingestellt und mit 2 ml 2 %iger Tiron-Lösung^{*}) oder 1 ml 5 %iger Sulfo-salicylsäure-Lösung als Indikator versetzt. Es wurde mit 0,1 m Komplexon-III-Lösung langsam bis zum Farbumschlag titriert.

^{*}) Dinatriumsalz der 4,5-Dihydroxy-m-benzoldisulfonsäure

Da beide Methoden gut übereinstimmende Resultate lieferten, lag keine Verunreinigung durch Eisen-II vor.

Phosphor

60,0 mg Eisenphosphat wurden in 10 ml 1n-HCl gelöst, mit 10 ml 5 %iger Tiron-Lösung versetzt und auf 200 ml verdünnt. Die Lösung wurde mit Ammoniak auf pH 8 eingestellt (pH-Meter). Zu der rotgefärbten Lösung wurden 20 ml gesättigte Ammonchlorid-Lösung gegeben und das Phosphat bei 80°C tropfenweise mit 35 ml Magnesia-Mixtur gefällt. Nach dem Abkühlen wurde 1/5 des Volumens an konzentriertem Ammoniak zugegeben. Nach 6 h wurde der Niederschlag abfiltriert, mit 2,5 %igem Ammoniak gewaschen, bis im Filtrat keine Chlorionen mehr nachgewiesen werden konnten, getrocknet und bei 1100°C bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Zur Kontrolle der Phosphatfällung wurde ein Teil des Filtrates im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Aus der gefundenen Aktivität und der spezifischen Aktivität wurde das im Filtrat verbliebene Eisenphosphat berechnet und von der Einwaage subtrahiert. Die Korrekturwerte lagen im allgemeinen unter 0,5 %.

Wasser

250,0 mg Eisenphosphat wurden bei verschiedenen Temperaturen im Trockenschrank getrocknet und der Wassergehalt berechnet.

Eisenphosphat bei 60°C getrocknet enthält 2,5 Mol H₂O

Eisenphosphat bei 130°C getrocknet enthält 1,5 Mol H₂O

Eisenphosphat bei 400°C getrocknet ist wasserfrei

Verunreinigungen

Der Nitrat-Nachweis fiel sowohl mit Nitron als auch mit FeSO₄ - H₂SO₄ negativ aus.

Auf organische Verunreinigungen wurde durch eine Verbrennung nach Pregl⁷²⁾ geprüft. Dabei wurden ca. 2,5 % organische Substanz, berechnet als Kohlenstoff, gefunden.

Analyse:

| | <u>% Fe</u> | <u>% PO₄</u> | <u>% H₂O</u> |
|------------|-------------|-------------------------|-------------------------|
| berechnet: | 28,5 | 48,5 | 23,0 |
| gefunden: | 26,9 | 45,0 | 25,8 |

II Aktivitätsmessung*)

Eisenphosphat

10,0 mg Eisenphosphat wurden in 5 ml In-HCl gelöst und auf 100 ml verdünnt. Unter Berücksichtigung der oberen Grenze der Zählrate bei 10 - 1200 Imp/min 10 ml wurden 10 ml dieser Lösung auf ein bekanntes Volumen verdünnt. Davon wurden 10 ml im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Aus der Zählrate wurde nach Abzug des Nulleffektes die relative spezifische Aktivität (Imp/min mg) berechnet.

$$\frac{(\text{Zählrate} - \text{Nulleffekt}) \cdot \text{Verdünnung}}{\text{Einwaage in mg} \cdot 10 \text{ ml}} = \text{Imp/min mg}$$

Nach jeder Messung wurde das Zählrohr mit konzentrierter Salzsäure gereinigt.

Tributylphosphat

10 ml des aktiven Tributylphosphates wurden im FZR gemessen. Wenn nötig, wurde mit inaktivem Bu_3PO_4 verdünnt. Aus der Zählrate wurde nach Korrektur (- 1,7 %) und Abzug des Nulleffektes unter Berücksichtigung der Dichte des Tributylphosphates die relative spezifische Aktivität (Imp/min g) berechnet. Nach jeder Messung wurde das FZR durch mehrmaliges Waschen mit Aceton dekontaminiert.

Triäthylphosphat

Die Messung wurde entsprechend der des Tributylphosphates, jedoch im verschlossenen Zählrohr durchgeführt, da bei großer spezifischer Aktivität durch den höheren Dampfdruck des Triäthylphosphates Kontaminationsgefahr des Zählers bestand.

Korrektur der Zählrate: + 5,5 %

*) Die Messungen wurden mit einem Zähler vom Typ SMU 7 der Firma Zentralwerkstätten Göttingen und einem Flüssigkeitszählrohr Typ FHZ 44 der Firma Frieseke und Höpfner durchgeführt.

Triphenylphosphat

Eine gewogene Menge Triphenylphosphat wurde in Äthanol gelöst, die Dichte dieser Lösung bei 20°C bestimmt und 10 ml im verschlossenen Zählrohr gemessen. Die relative spezifische Aktivität wurde unter Berücksichtigung der Dichte nach Korrektur der Zählrate berechnet.

II 1 Einfluß der Dichte auf die Zählrate

10 ml aktives Triäthylphosphat wurden mit verschiedenen Lösungsmitteln auf 50 ml verdünnt und bei 20°C die Dichte durch Auswägen bestimmt. 10 ml dieser Lösung wurden im FZR gemessen.

Tabelle 3

| Lösungsmittel | Dichte 20°C | Zählrate pro 10 ml | Meßdauer min. | Meßfehler % |
|-----------------------|-------------------|-----------------------|------------------|----------------|
| Aceton | 0,84 ₀ | 162,0 | 30 | 1,4 |
| Äthanol | 0,84 ₀ | 162,6 | 30 | 1,4 |
| Benzol | 0,90 ₇ | 150,0 | 30 | 1,5 |
| Wasser | 1,01 ₆ | 140,0 | 30 | 1,6 |
| Eisessig | 1,04 ₂ | 136,8 | 30 | 1,6 |
| Triäthyl- phosphat | 1,06 ₈ | 135,0 | 30 | 1,6 |
| Glycerin | 1,19 ₃ | 120,0 | 30 | 1,7 |

III Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und
Tributylphosphat

In einem 50 ml-Kolben, der mit Thermometer, Luftkühler mit aufgesetztem CaCl_2 -Rohr und einer Gaseinleitung versehen war, wurden 30,0 mg $\text{FeP}^* \text{O}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ und 29,00 g Tributylphosphat^{*)} gegeben. Der Kolben wurde in ein auf die Reaktionstemperatur aufgeheiztes Ölbad gesetzt und das Substanzgemisch unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre^{**)} (H_2SO_4 , P_2O_5) 6 h auf 152 - 155°C erwärmt. Geringe Temperaturschwankungen von $\pm 5^\circ\text{C}$ ließen sich trotz Isolierung des Bades und ständigem Rühren sowohl des Kolbeninhaltes als auch des Bades mit einem Magnetrührer nicht vermeiden. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde der Kolben unter einer Stickstoffatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt und das an den Kolbenwänden haftende Eisenphosphat abgelöst.

Das Reaktionsgemisch wurde zentrifugiert, das leicht bräunliche Tributylphosphat vom dunkelgrauen Eisenphosphat dekantiert und gewogen (28,537 g). Das Tributylphosphat wurde bei 8 Torr und 143 - 145°C bzw. 15 Torr und 160 - 162°C in der in Abb. 24 gezeigten Apparatur⁷³⁾ destilliert und wie auf S66 beschrieben im FZR gemessen.

*) Das Tributylphosphat wurde zuvor zweimal bei ca. 10^{-2} Torr und ca. 60°C mit einer Geschwindigkeit von 5 - 7 ml/h über eine Hochvakuum-Kolonnen destilliert. (Innen-Ø 15 mm, Füllhöhe 200 mm, Füllung Wilsonspiralen 2,5 mm Außen-Ø).

***) Besonders bei Versuchen, die bei höherer Temperatur stattfanden, war darauf zu achten, daß durch einen zu starken Stickstoffstrom nicht ein Teil des Tributylphosphates mitgerissen wurde.

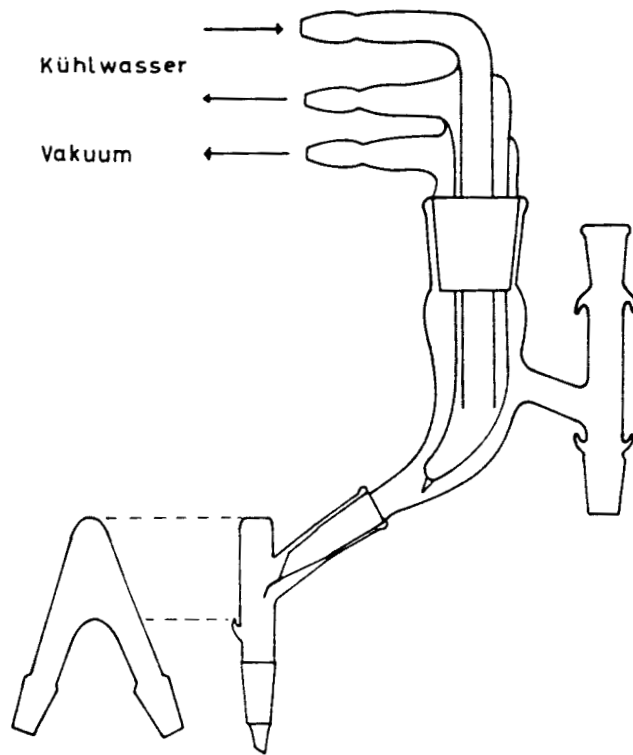


Abb. 24.

Tabelle 4 Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributylphosphat (Vorversuche)

| | A *) | B | C | D | E | F | G |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Versuchstemperatur °C | 100 | 100 | 100 | 100 | 150 | 190 | 190 |
| Versuchsdauer h | 16 | 29,5 | 50 | 70,5 | 18 | 4,5 | 5 |
| mg eingesetztes Eisenphosphat | 132,7 | 55,3 | 60 | 54,3 | 49,6 | 53,31 | 60,8 |
| ml, g eingesetztes Bu_3PO_4 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 31,045 | 28,90 |
| g Bu_3PO_4 nach der Destillation | - | - | - | - | 25 | 27,502 | 23,280 |
| spez. Aktivität des Eisenphosphates Imp/mln mg | 337 | 460 | 460 | 438 | 455 | 592 | 440 |
| eingesetzte Aktivität, Imp/mln | 44700 | 25500 | 27600 | 23800 | 24380 | 31500 | 26780 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf eingesetztes Bu_3PO_4 , Imp/mln | 725 | 0 | 51 | 9 | 440 | 2200 | 19970 |
| ausgetauschte Akt. bezogen auf Bu_3PO_4 nach der Destillation Imp/mln | - | - | - | - | - | 1950 | 16090 |
| % Austausch bezogen auf eingesetztes Bu_3PO_4 | 1,6 | 0 | 0,18 | 0 | 1,95 | 6,7 | 74,6 |
| % Austausch bezogen auf Bu_3PO_4 nach der Destillation | - | - | - | - | - | 6,2 | 60,0 |

*) Die Temperatur stieg kurzzeitig bis auf 240°C

Fortsetzung Tabelle 4

| | H | I*) | J*) | K*) | L*) | M | N |
|---|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| Versuchstemperatur °C | 190 | 190 | 190 | 190 | 193 | 206 | 206 |
| Versuchsdauer h | 5 | 5,75 | 5,75 | 7 | 5 | 4 | 5 |
| mg eingesetztes Eisenphosphat | 86,8 | 57,48 | 45,7 | 53,6 | 61,2 | 33,2 | 76,04 |
| g eingesetztes Bu_3PO_4 | 29,33 | 29,765 | 28,780 | 29,30 | 28,63 | 29,041 | 29,404 |
| g Bu_3PO_4 nach der Destillation | 27,031 | 26,776 | 18,112 | 17,55 | 26,443 | 26,544 | 27,486 |
| spez. Aktivität des Eisenphosphates Imp/min mg | 1590 | 341 | 322 | 455 | 440 | 592 | 1445 |
| eingesetzte Aktivität, Imp/min | 138000 | 19620 | 14850 | 24380 | 26930 | 19600 | 109900 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf eingesetztes Bu_3PO_4 , Imp/min | 10560 | 2285 | 12140 | 10800 | 1740 | 1180 | 23000 |
| ausgetauschte Akt. bezogen auf Bu_3PO_4 nach der Destillation, Imp/min | 9730 | 2055 | 7640 | 6510 | 1610 | 1080 | 21520 |
| % Austausch bezogen auf eingesetztes Bu_3PO_4 | 7,65 | 11,65 | 81,7 | 44,5 | 6,4 | 6,0 | 20,9 |
| % Austausch bezogen auf Bu_3PO_4 nach der Destillation | 7,05 | 10,48 | 51,4 | 26,7 | 5,9 | 5,5 | 19,6 |

*)

I : + $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$, 5 h bei 130°C getrocknet

K : Die Temperatur stieg kurzzeitig bis auf 225°C

*)

J : + $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$

L : unter trockener Stickstoffatmosphäre

Tabelle 5 Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributylphosphat bei konstanter Versuchstemperatur (ca. 198°C) unter trockener Stickstoffatmosphäre.

| Versuchsdauer | 3 h | 6 h 15 min. | 15 h | 21 h |
|---|--------|-------------|--------|--------|
| mg eingesetztes Eisenphosphat | 83,16 | 72,9 | 77,65 | 111,61 |
| g eingesetztes Bu_3PO_4 | 29,138 | 29,250 | 28,969 | 29,063 |
| g Bu_3PO_4 nach dem Zentrifugieren | - | - | 27,217 | 25,822 |
| g Bu_3PO_4 nach der Destillation | 27,189 | 28,123 | 24,983 | 23,493 |
| g eingesetztes Bu_3PO_4 - g Zer- setzungsprodukte | - | - | - | - |
| spez. Aktivität des Eisenphosphates Imp/min·mg | 910 | 1160 | 983 | 865 |
| eingesetzte Aktivität Imp/min. | 75700 | 84480 | 63900 | 96460 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf eingesetztes Bu_3PO_4 Imp/min. | 4745 | 8780 | 11900 | 27500 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf Bu_3PO_4 nach d. Destillation Imp/min. | 4425 | 7840 | 10260 | 22240 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf einges. Bu_3PO_4 - Zersetzungsprod. Imp/min. | - | - | - | - |
| % Austausch bezogen auf einges. Bu_3PO_4 | 6,28 | 10,38 | 18,6 | 28,5 |
| % Austausch bezogen auf Bu_3PO_4 nach der Destillation | 5,84 | 9,29 | 16,0 | 23,0 |
| % Austausch bezogen auf eingesetztes Bu_3PO_4 - Zersetzungsprodukte | - | - | - | - |
| $(1 - \frac{x}{x_\infty})$ bezogen auf einges. Bu_3PO_4 | 0,938 | 0,897 | 0,814 | 0,715 |
| $(1 - \frac{x}{x_\infty})$ bezogen auf Bu_3PO_4 nach der Dest. | 0,942 | 0,908 | 0,840 | 0,770 |
| % theoret. Austausch nach Einstellung des Gleichgewichtes x_∞ | 100 | 100 | 100 | 1000 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Versuchsdauer | 50 min | 1h30min | 3 h | 6 h | 8h30min | 11h45min | 14h45min | 18 h |
|---|--------|---------|--------|--------|---------|----------|----------|--------|
| mg eingesetztes Eisenphosphat | 79,06 | 69,01 | 61,03 | 70,95 | 50,52 | 111,17 | 69,64 | 82,36 |
| g eingesetztes Bu_3PO_4 | 29,640 | 29,982 | 28,919 | 29,233 | 30,173 | 28,655 | 29,710 | 29,404 |
| g Bu_3PO_4 nach d. Zentrifugieren | 29,097 | 29,395 | 28,354 | 28,524 | 29,408 | 27,261 | 28,366 | 27,879 |
| g Bu_3PO_4 nach d. Destillation | 28,490 | 28,685 | 27,523 | 27,660 | 28,268 | 25,672 | 26,856 | 26,150 |
| g einges. Bu_3PO_4 - g Zersetzungsprodukte | 29,531 | 29,768 | 28,581 | 28,860 | 29,509 | 27,511 | 28,652 | 28,106 |
| spez. Aktivität des Eisenphosphates Imp/min mg | 685 | 685 | 685 | 685 | 685 | 685 | 685 | 685 |
| eingesetzte Aktivität Imp/min | 54200 | 47300 | 41800 | 48600 | 34500 | 76100 | 47600 | 56400 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf einges. Bu_3PO_4 Imp/min | 1230 | 1745 | 2310 | 3720 | 3030 | 11330 | 6800 | 10810 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf Bu_3PO_4 nach d. Destill. Imp/min | 1200 | 1690 | 2200 | 3520 | 2830 | 10120 | 6170 | 9580 |
| ausgetauschte Aktivität bezog. auf einges. Bu_3PO_4 - Zersetzungsprodukte Imp/min | 1225 | 1730 | 2280 | 3670 | 2960 | 10870 | 6560 | 10330 |
| % Austausch bez. auf einges. Bu_3PO_4 | 2,23 | 3,7 | 5,5 | 7,6 | 8,77 | 14,8 | 14,3 | 19,2 |
| % Austausch bez. auf Bu_3PO_4 nach der Destillation | 2,23 | 3,6 | 5,2 | 7,2 | 8,20 | 13,2 | 12,9 | 17,0 |
| % Austausch bez. auf einges. Bu_3PO_4 - Zersetzungsprodukte | 2,23 | 3,7 | 5,4 | 7,5 | 8,6 | 14,2 | 13,8 | 18,3 |
| $(1 - \frac{x}{x_\infty})$ bez. auf einges. Bu_3PO_4 | 0,978 | 0,963 | 0,945 | 0,924 | 0,913 | 0,852 | 0,857 | 0,808 |
| $(1 - \frac{x}{x_\infty})$ bez. auf Bu_3PO_4 nach Destill. | 0,978 | 0,978 | 0,946 | 0,928 | 0,918 | 0,868 | 0,871 | 0,830 |
| % theoret. Austausch nach Einstellung des Gleichgewichtes x_∞ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabelle 6 Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributylphosphat bei konstanter Versuchsdauer (6 h)

| | | | | | | | |
|---|--------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Versuchstemperatur °C | 138 | 165 | 178 | 198 | 208 | 217 | 230 |
| $\frac{1}{n} \cdot 10^3$ K | 2,43 | 2,28 | 2,22 | 2,12 | 2,08 | 2,04 | 1,99 |
| mg einges. Eisenphosphat | 97,96 | 83,87 | 74,23 | 70,95 | 50,71 | 39,49 | 47,95 |
| g eingesetztes Bu_3PO_4 | 29,544 | 26,957 | 29,995 | 29,233 | 30,031 | 29,662 | 29,203 |
| g Bu_3PO_4 nach d.Zentrifugieren | 29,124 | 26,371 | 29,575 | 28,524 | 29,012 | 28,260 | 23,969 |
| g Bu_3PO_4 nach d.Destillation | 28,625 | 25,699 | 28,582 | 27,660 | 27,169 | 26,743 | 10,171 |
| g einges. Bu_3PO_4 - g Zersetzungs- produkte | 29,544 | 26,782 | 29,496 | 28,860 | 28,644 | 28,595 | 13,002 |
| spez. Akt.Eisenphosphat Imp/min mg | 800 | 840 | 1075 | 685 | 1410 | 1340 | 720 |
| inges. Akt. Imp/min | 78300 | 70400 | 80000 | 48600 | 71300 | 52900 | 34500 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf eingesetztes Bu_3PO_4 Imp/min | 230 | 730 | 2650 | 3710 | 8690 | 13120 | 28010 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf Bu_3PO_4 nach der Destillation Imp/min | 225 | 700 | 2520 | 3520 | 7900 | 11850 | 10710 |
| ausget. Akt. bez. auf einges. Bu_3PO_4 - Zersetzungsprodukte Imp/min | 230 | 725 | 2590 | 3650 | 8290 | 12650 | 12470 |
| % Austausch bez.auf einges. Bu_3PO_4 | 0,29 | 1,0 ₄ | 3,3 | 7,6 | 12,1 | 24,7 | 81,5 |
| % Austausch bezogen auf Bu_3PO_4 nach der Destillation | 0,28 | 1,0 | 3,1 | 7,2 | 11,1 | 22,4 | 31,0 |
| % Anst.bez. auf einges. Bu_3PO_4 - Zersetzungsprodukte | 0,29 | 1,0 | 3,2 | 7,5 | 11,6 | 23,9 | 36,1 |

Fortsetzung Tabelle 6 Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributylphosphat bei konstanter Versuchsdauer (6 h)

| Versuchstemperatur °C $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ °K | 152-55 | 175-80 | 193-200 | 215-20 | 224-30 |
|--|------------------|------------------|------------------|--------|--------|
| mg eingesetztes Eisenphosphat | 2,34 | 2,22 | 2,13 | 2,04 | 2,00 |
| g eingesetztes Bu_3PO_4 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |
| g Bu_3PO_4 nach dem Zentrifugieren | 29,003 | 29,018 | 29,132 | 29,015 | 29,00 |
| g Bu_3PO_4 nach der Destillation | 28,537 | 28,532 | 28,506 | 27,832 | 24,149 |
| g eingesetztes Bu_3PO_4 - g Zer- setzungsprodukte | 27,640 | 27,971 | 27,535 | 24,819 | 13,970 |
| spez. Aktivität d. Eisenphosphates Imp/min mg eingesetzte Aktivität Imp/min | 28,600 | 28,936 | 28,651 | 26,395 | 17,378 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf einge- setztes Bu_3PO_4 , Imp/min | 11440 | 10900 | 8940 | 7725 | 3835 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf einge- setztes Bu_3PO_4 nach der Destillation Imp/min | 343400 | 326 830 | 268200 | 231700 | 115000 |
| ausgetauschte Akt. bezogen auf eingesetztes Bu_3PO_4 - Zersetzungsprodukte Imp/min | 4 070 | 10460 | 21410 | 46040 | 108620 |
| % Austausch bezogen auf eingesetztes Bu_3PO_4 | 3815 | 10080 | 20240 | 39380 | 52300 |
| % A u Austausch bezogen auf Bu_3PO_4 nach der Destillation | 3945 | 10430 | 21060 | 41870 | 65000 |
| % Austausch bezogen auf eingesetztes Bu_3PO_4 | 1,1 ₈ | 3,2 ₁ | 8,0 | 19,9 | 94,5 |
| - Zersetzungsprodukte | 1,1 ₁ | 3,1 | 7,5 ₆ | 17,0 | 45,5 |
| | 1,1 ₅ | 3,1 ₈ | 7,8 ₅ | 18,1 | 56,6 |

Tabelle 7 Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributylphosphat bei konstanter Versuchsdauer (6 h)

| | Versuche mit wasserfreiem Eisenphosphat (bei 400°C getrocknet) | | | | | | FeP O ₄ ·H ₂ O + 61,9 mg H ₂ O | |
|--|---|--------|--------|--------|--------|---------|--|--|
| | 186-90 | 208-14 | 210-15 | 219-25 | 226-30 | 200-205 | | |
| Versuchstemperatur °C | 186-90 | 208-14 | 210-15 | 219-25 | 226-30 | 200-205 | | |
| mg eingesetztes Eisenphosphat | 23,0 | 23,0 | 23,0 | 23,0 | 23,3 | 30,0 | | |
| g eingesetztes Bu ₃ PO ₄ | 29,006 | 29,006 | 29,014 | 29,085 | 29,014 | 29,071 | | |
| g Bu ₃ PO ₄ nach dem Zentrifugieren | 28,637 | 28,156 | 28,184 | 27,140 | 26,564 | — | | |
| g Bu ₃ PO ₄ nach der Destillation | 27,084 | 23,708 | 25,076 | 18,071 | 14,956 | 23,123 | | |
| g eingesetztes Bu ₃ PO ₄ - g Zer- setzungsprodukte | 27,990 | 24,940 | 26,329 | 19,892 | 16,880 | — | | |
| spez. Akt. des Eisenphosphates Imp/min mg | 3590 | 5885 | 5885 | 2780 | 3770 | 3730 | | |
| eingesetzte Aktivität Imp/min | 82570 | 135300 | 135300 | 64090 | 87840 | 111900 | | |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf eingesetztes Bu ₃ PO ₄ Imp/min | 4020 | 6660 | 7470 | 20200 | 61570 | 58360 | | |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf Bu ₃ PO ₄ nach der Destillation Imp/min | 3755 | 5445 | 6450 | 12560 | 31730 | 46420 | | |
| ausget. Akt. bezogen auf eingesetztes Bu ₃ PO ₄ - Zersetzungsprodukte Imp/min | 3880 | 5725 | 6780 | 13810 | 35820 | — | | |
| % Austausch bez. auf einges. Bu ₃ PO ₄ | 4,8 | 4,9 | 5,5 | 31,5 | 70,1 | 52,2 | | |
| % Austausch bez. auf Bu ₃ PO ₄ nach der Destillation | 4,5 | 4,0 | 4,7 | 19,5 | 36,2 | 41,5 | | |
| % Austausch bez. auf eingesetztes Bu ₃ PO ₄ - Zersetzungsprodukte | 4,7 | 4,2 | 5,0 | 21,5 | 40,8 | — | | |

Tabelle 8 Zur Berechnung der Verluste an Tributylphosphat während des Austauschversuches

| Versuchsdauer | 50 min | 1h30min | 3 h | 6h | 8h30min | 11h45min | 15 h | 18 h |
|---|--------|---------|--------|--------|---------|----------|--------|--------|
| g eingesetztes Bu_3PO_4 | 29,640 | 29,982 | 28,919 | 29,233 | 30,173 | 28,655 | 29,710 | 29,402 |
| g Bu_3PO_4 nach d. Zentrifug. | 29,097 | 29,395 | 28,354 | 28,524 | 29,408 | 27,261 | 28,366 | 27,879 |
| Bu_3PO_4 nach der Destillation | 28,490 | 28,685 | 27,523 | 27,660 | 28,262 | 25,672 | 28,856 | 26,150 |
| Differenz in g zwischen einges. Bu_3PO_4 u. Bu_3PO_4 nach d. Zentrifugieren | 0,543 | 0,587 | 0,565 | 0,709 | 0,764 | 1,394 | 1,344 | 1,523 |
| Differenz in g zwischen einges. Bu_3PO_4 u. Bu_3PO_4 nach Dest. | 1,150 | 1,297 | 1,396 | 1,573 | 1,911 | 2,983 | 2,854 | 3,252 |
| g. Verlust während d. Destillat. - 0,5 g (Zersetzungsprodukte) | 0,107 | 0,210 | 0,331 | 0,364 | 0,647 | 1,089 | 1,010 | 1,229 |
| % Verlust an Bu_3PO_4 nach dem Zentrifugieren | 1,8 | 1,96 | 1,95 | 2,4 | 2,5 | 4,7 | 4,5 | 5,2 |
| % Verlust an Bu_3PO_4 nach dem Destillieren | 3,9 | 4,3 | 4,8 | 5,4 | 6,3 | 10,4 | 9,6 | 11 |
| % Zersetzungsprodukte | 0,367 | 0,714 | 1,168 | 1,276 | 2,200 | 4,088 | 3,560 | 4,408 |
| Summe der Zersetzungsprodukte | 0,109 | 0,214 | 0,338 | 0,373 | 0,664 | 1,144 | 1,058 | 1,296 |
| g einges. Bu_3PO_4 - g Zersetz. Produkte | 29,531 | 29,768 | 28,581 | 28,860 | 29,509 | 27,511 | 28,652 | 28,106 |

*) normaler Destillationsverlust an Bu_3PO_4 in der verwendeten Apparatur

Tabelle 9 Zur Berechnung der Verluste an Tributylphosphat während des Austauschversuches
Versuchs

| | Versuchsreihe bei konstanter Versuchsdauer (6 h) | | | | | | | | | |
|--|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|--|--|
| | 138 | 165 | 175 | 197 | 208 | 217 | 230 | | | |
| Versuchstemperatur °C | 138 | 165 | 175 | 197 | 208 | 217 | 230 | | | |
| g eingesetztes Bu_3PO_4 | 29,544 | 26,957 | 29,995 | 29,233 | 30,034 | 29,662 | 29,203 | | | |
| g Bu_3PO_4 nach dem Zentrifugieren | 29,124 | 26,371 | 29,574 | 28,524 | 29,012 | 28,260 | 23,969 | | | |
| g Bu_3PO_4 nach der Destillation | 28,625 | 25,699 | 28,582 | 27,660 | 27,169 | 26,743 | 10,171 | | | |
| Differenz in g zwischen eingesetztem Bu_3PO_4 und Bu_3PO_4 nach dem Zentrifugieren | 0,420 | 0,586 | 0,421 | 0,709 | 1,022 | 1,402 | 5,234 | | | |
| Differenz in g zwischen eingesetztem Bu_3PO_4 und Bu_3PO_4 nach der Destillation | 0,919 | 1,258 | 1,413 | 1,573 | 2,865 | 2,919 | 19,032 | | | |
| g Verluste während der Destillation - 0,5 g (*) (Zersetzungprodukte) | 0 | 0,172 | 0,492 | 0,364 | 1,343 | 1,017 | 13,798 | | | |
| % Verlust an Bu_2PO_4 nach dem Zentrifugieren | 1,412 | 2,18 | 1,4 | 2,4 | 3,4 | 4,7 | 17,09 | | | |
| % Verlust an Bu_2PO_4 nach der Destillation | 3,1 | 4,6 | 4,7 | 5,4 | 9,5 | 9,8 | 65 | | | |
| % Zersetzungprodukte | 0 | 0,652 | 1,663 | 1,276 | 4,629 | 3,599 | 55,48 | | | |
| Summe der Zersetzungprodukte in g | 0 | 0,175 | 0,499 | 0,373 | 1,390 | 1,067 | 16,201 | | | |
| g eingesetztes Bu_2PO_4 - g Zersetzungprodukte | 29,544 | 26,782 | 29,496 | 28,860 | 28,644 | 28,595 | 13,002 | | | |

*) normaler Destillationsverlust an Bu_2PO_4 in der verwendeten Apparatur

Fortsetzung Tabelle 9

| | Versuchsreihe bei konstanter Versuchsdauer (6 h) | | | |
|--|--|---------|---------|---------|
| Versuchstemperatur °C | 152-155 | 175-180 | 193-200 | 215-220 |
| g eingesetztes Bu_3PO_4 | 29,003 | 29,018 | 29,132 | 29,015 |
| g Bu_3PO_4 nach dem Zentrifugieren | 28,537 | 28,552 | 28,506 | 27,832 |
| g Bu_3PO_4 nach der Destillation | 27,640 | 27,971 | 27,535 | 24,819 |
| Differenz in g zwischen eingesetztem Bu_3PO_4 und Bu_3PO_4 nach dem Zentrifugieren | 0,466 | 0,466 | 0,626 | 1,283 |
| Differenz in g zwischen eingesetztem Bu_3PO_4 und Bu_3PO_4 nach der Destillation | 1,363 | 1,047 | 1,597 | 4,196 |
| g Verluste während der Destillation - 0,5 g *) (Zersetzungsprodukte) | 0,397 | 0,081 | 0,471 | 2,513 |
| % Verlust an Bu_3PO_4 nach dem Zentrifugieren | 1,60 | 1,60 | 2,15 | 4,42 |
| % Verlust an Bu_3PO_4 nach der Destillation | 4,73 | 3,61 | 5,48 | 14,46 |
| % Zersetzungsprodukte | 1,391 | 0,283 | 1,652 | 9,029 |
| Summe der Zersetzungsprodukte in g | 0,403 | 0,082 | 0,481 | 2,620 |
| g eingesetztes Bu_3PO_4 - g Zersetzungsprodukte | 28,600 | 28,936 | 28,651 | 26,395 |
| | | | | 224-230 |
| | | | | 29,000 |
| | | | | 24,1495 |
| | | | | 13,9708 |
| | | | | 4,8505 |
| | | | | 15,0292 |
| | | | | 9,678 |
| | | | | 16,73 |
| | | | | 51,82 |
| | | | | 40,076 |
| | | | | 11,622 |
| | | | | 17,378 |

*) normaler Destillationsverlust an Bu_3PO_4 in der verwendeten Apparatur

III 1 Prüfung der Phosphattrennung durch Destillation

24,927 g nach einem Austauschversuch wie üblich destilliertes Tributylphosphat und 77,212 g inaktives bidestilliertes Bu_3PO_4 wurden bei ca. 10^{-2} Torr und 60°C über eine Kolonne destilliert. Die Vorlage wurde bei konstanter Destillationstemperatur des öfteren gewechselt, das Destillat gewogen und je 10 ml im FZR gemessen.

Tabelle 10

| | Einwaage g | Imp/min g | statist. u. Pipettierfeh- ler, Imp/min g | Geamtakt. Imp/min | Meßdauer min |
|----------------------------|---------------|-----------|--|----------------------|-----------------|
| | 101,504 | 368,1 | ± 1,8 | 37360 | 30 |
| Probe Nr. | Gewicht g | | | | |
| 1 | 12,175 | 366,3 | ± 1,9 | 4460 | 24 |
| 2 | 10,397 | 365,5 | ± 1,5 | 3810 | 61 |
| 3 | 19,897 | 365,5 | ± 2,0 | 7230 | 20 |
| 4 | 14,885 | 362,7 | ± 1,7 | 5400 | 38 |
| 5 | 12,471 | 363,7 | ± 1,9 | 4540 | 23 |
| 6 | 16,114 | 364,5 | ± 2,0 | 5875 | 21 |
| 7 | 11,658 | 363,3 | ± 1,9 | 4240 | 23 |
| Rückstand | 2,254 | 432,8 | ± 6,5 | 975 | 28 |
| Destillations- verluste | 1,653 | — | | 600*) | — |
| Summe | 101,504 | | | 37130 | |

*) berechnet

Der Destillationsverlust wurde aus der Differenz zwischen Einwaage und Gesamtmenge des Destillates plus Rückstand errechnet, seine Aktivität aus dem Mittel der Meßwerte der einzelnen Proben. Der Rückstand wurde mit einer gewogenen Menge bidestilliertem inaktivem Tributylphosphat verdünnt und ein bekannter Anteil davon gemessen.

III 2 Bestimmung des Aktivitätsverlustes des Eisenphosphates
durch den Austausch

| | |
|---|------------------|
| Einwaage $\text{FeP}^*\text{O}_4 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$ | 57,13 mg |
| spezifische Aktivität | 174,3 Imp/min mg |
| Gesamtaktivität | 9960 Imp/min |
| Einwaage Bu_3PO_4 | 28,747 g |
| Versuchsdauer | 6 h |
| Versuchstemperatur | 198 - 204°C |

Nach dem Austauschversuch wurde das Reaktionsgemisch wie üblich durch Zentrifugieren und Destillation getrennt.

Der Reaktionskolben mit Zubehör sowie die Destillationsapparatur (+ Rückstand) mit Kühlfalle wurden mehrmals mit Aceton p.a. gespült. Das im Zentrifugierglas zurückgebliebene Eisenphosphat wurde fünfmal mit Aceton p.a. gewaschen, das gesamte Waschaceton in einem Becherglas auf 5 - 8 ml eingeengt und im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Das Becherglas wurde mit einigen ml Aceton gespült.

| | |
|--|--------------------|
| Aktivität des Waschacetons | 282 Imp/min |
| Gesamtaktivität des dest. Bu_3PO_4 (27,111 g) | 850 Imp/min |
| Gesamtaktivität | <hr/> 1132 Imp/min |

Danach beträgt der Austausch:

$$\frac{1132}{9960} \cdot 100 = 11,35 \%$$

Laut Analyse enthielt das Eisenphosphat 15,48 % Phosphor. Seine spezifische Aktivität errechnet sich dann zu:

$$\frac{174,3 \cdot 100}{15,48} = 1125 \text{ Imp/min mg Phosphor}$$

Um die spezifische Aktivität des Phosphors nach dem Austauschversuch zu bestimmen, wurde das Eisenphosphat im Zentrifugierglas mit konzentrierter Salzsäure gelöst, vorsichtshalber auch Reaktionskolben und Destillationsapparatur mit HCl ausgespült, das Phosphat als NH_4MgPO_4 gefällt und zu Magnesiumpyrophosphat verglüht. Das Pyrophosphat wurde in 4 h mit konzentrierter Salzsäure bei 80°C gelöst⁷⁴⁾ und die Aktivität im Zählrohr gemessen. Zur Kontrolle wurde der Glühtiegel erneut 4 h mit HCl bei 80°C gehalten, die Lösung war jedoch inaktiv.

| | |
|---|----------------|
| Gefundene spezifische Aktivität des Phosphors | 928 Imp/min mg |
| Differenz zur berechneten spez. Aktivität | 197 Imp/min mg |

Daraus errechnet sich ein Austausch von 17,5 %. Der tatsächliche Austausch betrug jedoch 11,35 %, Differenz 6,15 %.

Bei einem zweiten Versuch (Versuchsdauer 12 h, Temperatur ca. 198°C) wurde eine noch höhere Abweichung gefunden.

| | |
|---------------------------------|--------|
| Gefundener Austausch | 14,5 % |
| Aktivitätsverlust des Phosphors | 29,2 % |
| Differenz | 14,7 % |

IV Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32)
und Triäthylphosphat

In einem mit Thermometer, Gaseinleitungsrohr, Luftkühler plus Wasserkühler mit aufgesetztem CaCl_2 -Rohr ausgerüsteten 50 ml-Kolben wurden 33,0 mg $\text{Fe}^*\text{PO}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ und 31,778 g Triäthylphosphat*) eingewogen. Das Reaktionsgefäß wurde in ein auf die Reaktionstemperatur vorgeheiztes Ölbad gesetzt und das Substanzgemisch unter trockener Stickstoffatmosphäre 3 h bei 138°C gehalten. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch durch Zentrifugieren und Destillieren wie üblich aufgearbeitet und das Destillat im FZR gemessen.

IV 1 Prüfung der Phosphattrennung durch Destillation

Die Überprüfung der Phosphattrennung durch Destillation wurde analog der des Tributylphosphates S. 80 durchgeführt.

Tabelle 11

| | Einwaage g | Imp/min g | statist. u. Pipettierfeh- ler, Imp/min g | Geamtakt. Imp/min | Meßdauer min |
|-------------------------------|---------------|-----------|--|----------------------|-----------------|
| | 74,4 | 86,8 | ± 1,0 | 6460 | 15 |
| Probe Nr. | Gewicht g | | | | |
| 1 | 17,319 | 84,7 | ± 1,0 | 1470 | 15 |
| 2 | 14,623 | 84,4 | ± 1,0 | 1235 | 15 |
| 3 | 13,238 | 84,2 | = 1,0 | 1115 | 15 |
| 4 | 14,287 | 83,5 | ± 0,9 | 1195 | 20 |
| 5 | 11,617 | 85,0 | ± 1,0 | 985 | 15 |
| Rückstand u. Dest. Verlust | 3,32 | — | | 260*) | — |
| Summe | 74,4 | | | 6260 | |

*) berechnet

Tablelle 12 Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(p-32) und Triäthylphosphat bei konstanter Versuchstemperatur (ca. 195°C) unter trockener Stickstoffatmosphäre

| Versuchsdauer | 30 min | 1 h | 2 h | 3 h | 5 h | 8 h |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| mg eingesetztes Eisenphosphat | 33,3 | 32,8 | 32,9 | 33,6 | 33,0 | 33,6 |
| g eingesetztes Et ₃ PO ₄ | 31,894 | 31,800 | 32,015 | 31,836 | 31,784 | 31,777 |
| g Et ₃ PO ₄ nach dem Zentrifugieren | 31,014 | 30,816 | 30,818 | 30,477 | 30,371 | 30,450 |
| g Et ₃ PO ₄ nach der Destillation | 30,461 | 30,183 | 30,148 | 29,692 | 29,402 | 29,254 |
| g eingesetztes Et ₃ PO ₄ - g Zeretzungsprodukte | 31,736 | 31,560 | 31,735 | 31,434 | 31,189 | 30,948 |
| spez. Aktivität des Eisenphosphates Imp/min mg | 3452 | 3806 | 3625 | 8755 | 3806 | 3068 |
| eingesetzte Aktivität Imp/min | 117600 | 124800 | 119270 | 294200 | 125600 | 103100 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf eingesetztes Et ₃ PO ₄ Imp/min | 15500 | 35310 | 55120 | 146630 | 77170 | 66560 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf Et ₃ PO ₄ nach der Destillation Imp/min | 14800 | 33510 | 51900 | 136700 | 71390 | 61270 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf einges. Et ₃ PO ₄ - Zeretzungsprodukte, Imp/min | 15420 | 35050 | 54640 | 144790 | 75720 | 64820 |
| % Austausch bezogen auf eingesetztes Et ₃ PO ₄ | 13,2 | 28,3 | 46,2 | 50,0 | 61,6 | 64,6 |
| % Austausch bez. auf Et ₃ PO ₄ nach der Destillation | 12,6 | 26,8 | 43,5 | 46,5 | 56,8 | 59,5 |
| % Austausch bezogen auf eingesetztes Et ₃ PO ₄ - Zeretzungsprodukte | 13,1 | 28,1 | 45,9 | 49,2 | 60,3 | 63 |
| $(1 - \frac{x}{x'})$ bezogen auf eingesetztes Et ₃ PO ₄ | 0,868 | 0,717 | 0,538 | 0,500 | 0,384 | 0,354 |
| $(1 - \frac{x}{x'})$ bez. auf Et ₃ PO ₄ nach der Destillation | 0,874 | 0,732 | 0,565 | 0,535 | 0,432 | 0,405 |
| $(1 - \frac{x}{x'})$ bezogen auf eingesetztes Et ₃ PO ₄ - Zeretzungsprodukte | 0,869 | 0,719 | 0,541 | 0,508 | 0,397 | 0,370 |
| % theor. Austausch nach Einstellung d. Gleichgewichtes x | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tabelle 13 Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Triäthylphosphat bei konstanter Versuchsdauer (3 h) unter trockener Stickstoffatmosphäre

| Versuchstemperatur °C | 158 | 175 | 195 | 216 | 216* |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ °K | 2,43 | 2,32 | 2,14 | 2,05 | 2,05 |
| mg eingesetztes Eisenphosphat | 33,0 | 32,1 | 33,6 | 33,2 | 33,2 |
| g eingesetztes Et ₃ PO ₄ | 31,778 | 31,803 | 31,836 | 32,061 | 31,859 |
| g Et ₃ PO ₄ nach dem Zentrifugieren | 31,098 | 30,912 | 30,477 | 30,712 | 30,151 |
| g Et ₃ PO ₄ nach der Destillation | 31,012 | 30,562 | 29,692 | 28,824 | 26,596 |
| g eingesetztes Et ₃ PO ₄ - g Zer- setzungsprodukte | 31,778 | 31,743 | 31,434 | 30,508 | 28,103 |
| spez. Aktivität des Eisenphosphates Imp/min mg | 10575 | 11100 | 8755 | 3068 | 12850 |
| eingesetzte Aktivität Imp/min | 349000 | 356400 | 294200 | 101900 | 426800 |
| ausgetauschte Aktivität bezogen auf eingesetztes Et ₃ PO ₄ Imp/min | 4746 | 22990 | 146630 | 83510 | 355280 |
| ausgetauschte Aktivität bez. auf Et ₃ PO ₄ nach der Destillation Imp/min | 4630 | 22090 | 136700 | 75080 | 296600 |
| ausgetauschte Aktivität bez. auf einges. Et ₃ PO ₄ - Zersetzungserzeugnisse Imp/min | 4746 | 22950 | 144790 | 79470 | 313400 |
| % Austausch bezogen auf eingesetztes Et ₃ PO ₄ | 1,36 | 6,45 | 50,0 | 81,9 | 83,2 |
| % Austausch bezogen auf Et ₃ PO ₄ nach der Destillation | 1,33 | 6,20 | 46,5 | 73,6 | 69,5 |
| % Austausch bezogen auf eingesetztes Et ₃ PO ₄ - Zersetzungserzeugnisse | 1,36 | 6,45 | 49,2 | 77,9 | 73,4 |

∞ *) Vorversuch

Tabelle 14 Zur Berechnung der Verluste an Triäthylphosphat während des Austauschversuches

| | Versuchsreihe bei konstanter Dauer (3 h) | | | | | | | | | |
|--|--|--------|--------|--------|--------|-------------------|--|--|--|--|
| | 138 | 158 | 175 | 195 | 216 | 216 ^{*)} | | | | |
| Versuchstemperatur °C | 138 | 158 | 175 | 195 | 216 | 216 ^{*)} | | | | |
| g eingesetztes Et ₃ P ₄ | 31,778 | 31,803 | 31,963 | 31,836 | 32,061 | 31,859 | | | | |
| g Et ₃ P ₄ nach dem Zentrifugieren | 31,398 | 31,021 | 30,912 | 30,477 | 30,712 | 30,151 | | | | |
| g Et ₃ P ₄ nach der Destillation | 31,012 | 30,562 | 30,422 | 29,692 | 28,824 | 26,596 | | | | |
| Differenz in g zwischen eingesetztem Et ₃ P ₄ und Et ₃ P ₄ nach dem Zentrifugieren | 0,380 | 0,782 | 1,051 | 1,359 | 1,349 | 1,708 | | | | |
| Differenz in g zwischen eingesetztem Et ₃ P ₄ und Et ₃ P ₄ nach der Destillation | 0,766 | 1,241 | 1,541 | 2,144 | 3,237 | 5,263 | | | | |
| g Verluste während der Destillation - 0,4 g ^{**) (Zersetzungsprodukte)} | 0 | 0,059 | 0,090 | 0,385 | 1,488 | 3,555 | | | | |
| % Verlust an Et ₃ P ₄ nach dem Zentrifugieren | 1,19 | 2,46 | 3,31 | 4,26 | 4,2 | 5,35 | | | | |
| % Verlust an Et ₃ P ₄ nach der Destillation | 2,41 | 3,9 | 4,83 | 6,7 | 10,1 | 16,5 | | | | |
| % Zersetzungsprodukte | 0 | 0,190 | 0,291 | 1,263 | 4,845 | 11,79 | | | | |
| Summe der Zersetzungsprodukte in g | 31,778 | 31,743 | 31,870 | 31,434 | 30,508 | 28,103 | | | | |

*) Vorversuch

**) normaler Destillationsverlust an Et₃P₄ in der verwendeten Apparatur

Fortsetzung Tabelle 14

| Versuchsdauer | Versuchsreihe bei konstanter Temperatur (ca. 195°C) | | | | | | |
|--|---|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| | 30 min | 1 h | 2 h | 3 h | 5 h | 8 h | |
| g eingesetztes Et_3PO_4 | 31,894 | 31,800 | 32,015 | 31,836 | 31,784 | 31,778 | |
| g Et_3PO_4 nach dem Zentrifugieren | 31,014 | 30,816 | 30,818 | 30,477 | 30,371 | 30,450 | |
| g Et_3PO_4 nach der Destillation | 30,461 | 30,183 | 30,148 | 29,692 | 29,402 | 29,254 | |
| Differenz in g zwischen eingesetztem Et_3PO_4 und Et_3PO_4 nach dem Zentrifugieren | 0,880 | 0,984 | 1,197 | 1,359 | 1,413 | 1,328 | |
| Differenz in g zwischen eingesetztem Et_3PO_4 und Et_3PO_4 nach der Destillation | 1,433 | 1,617 | 1,867 | 2,144 | 2,382 | 2,524 | |
| g Verluste während der Destillation - 0,4 g (Zersetzungsprodukte) | 0,153 | 0,233 | 0,270 | 0,385 | 0,569 | 0,796 | |
| % Verlust an Et_3PO_4 nach dem Zentrifugieren | 2,76 | 3,1 | 3,73 | 4,26 | 4,43 | 4,18 | |
| % Verlust an Et_3PO_4 nach der Destillation | 4,49 | 5,08 | 5,83 | 6,7 | 7,5 | 7,9 | |
| % Zersetzungsprodukte | 0,493 | 0,756 | 0,876 | 1,263 | 1,873 | 2,614 | |
| Summe der Zersetzungsprodukte in g | 0,158 | 0,240 | 0,280 | 0,402 | 0,595 | 0,830 | |
| g eingesetztes Et_3PO_4 - g Zersetzungsprod. | 31,736 | 31,560 | 31,735 | 31,434 | 31,189 | 30,948 | |

* *) normaler Destillationsverlust an Et_3PO_4 in der verwendeten Apparatur

V Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32)
und Triphenylphosphat

In einen mit Thermometer, Gaseinleitungsrohr, Luftkühler und Wasserkühler mit aufgesetztem CaCl_2 -Rohr versehenen 50 ml-Kolben wurden 33,4 mg Eisenphosphat und 31,004 g Triphenylphosphat^{*)} gegeben. Der Kolben wurde in ein auf die Reaktionstemperatur vorgeheiztes Ölbad^{**)} gesetzt und das Substanzgemisch 3 h bei 195°C gehalten.

Nach Ablauf der Reaktionsdauer wurde das Triphenylphosphat in Aceton p.a. gelöst und vom anorganischen Phosphat abfiltriert. Der Rückstand wurde mehrmals mit Aceton gewaschen und danach das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate abgedampft, das Triphenylphosphat bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ausgewogen und bis zur Schmelzpunktkonstanz (49°C) aus Äthanol umkristallisiert. Nach jedem Umkristallisieren wurde die spezifische Aktivität gemessen.

^{*)} Für die Versuche wurde Triphenylphosphat purum, phenolfrei, aus Äthanol umkristallisiert, eingesetzt.

^{**)} Überstieg die Versuchstemperatur eines Experimentes 240°C , wurde das Ölbad durch ein Metallbad ersetzt.

Tabelle 15

Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Triphenylphosphat

| Temperatur | 195°C | 220°C | 245°C | 340°C | 350°C |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| Versuchsdauer 3h | | | | | |
| mg eingesetztes Eisenphosphat | 33,4 | 33,3 | 33,1 | 33,7 | 34,7 |
| g eingesetztes Triphenylphosphat | 31,004 | 30,999 | 30,990 | 28,792 | 30,032 |
| spez. Akt. des Eisenphosphates Imp/min mg | 1945 | 1945 | 1945 | 1945 | 1945 |
| eingesetzte Aktivität Imp/min | 65100 | 64900 | 64500 | 65600 | 67600 |
| <u>Imp/min nach 1.Umkrist.</u> | 1954 | 1625 | 3270 | 2750 | 3300 |
| % Meßfehler | 1,4 | 1,9 | 1,2 | 1,3 | 1,4 |
| % gef. Aktivität | 2,9 | 2,5 | 5,1 | 4,2 | 4,8 |
| <u>Imp/min nach 2.Umkrist.</u> | 330 | 303 | 850 | 2100 | 2790 |
| % Meßfehler | 4,0 | 4,1 | 2,2 | 1,4 | 1,4 |
| % gef. Aktivität | 0,5 | 0,46 | 1,3 | 3,2 | 4,1 |
| <u>Imp/min nach 3.Umkrist.</u> | | | 440 | | 2510 |
| % Meßfehler | | | 5,0 | | 1,16 |
| % gef. Aktivität | | | 0,68 | | 3,7 |
| <u>Imp/min nach 4.Umkrist.</u> | | | | | 2490 |
| % Meßfehler | | | | | 2,8 |
| % gef. Aktivität | | | | | 3,68 |

VI Phosphoraustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und
Eisen- α -Glycerinphosphat

VI 1 Darstellung von Eisen- α -Glycerinphosphat

Eine Lösung von 10 g α -Glycerinphosphorsäure in 500 ml Wasser wurde bei Raumtemperatur mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung gegen Phenolphthalein neutralisiert und filtriert. Die klare Lösung wurde bei 50°C mit Eisen-III-Sulfat-Lösung versetzt, bis kein BaSO_4 mehr ausfiel. Das Bariumsulfat wurde nach 2 h abfiltriert. Das Fe- α -Glycerinphosphat wurde unter Rühren durch tropfenweise Zugabe von zwei Volumenteilen Aceton p.a. ausgefällt. Zur Reinigung wurde das Phosphat viermal mit Aceton p.a. umgefällt und im Trockenschrank bei 60°C getrocknet. Die Farbe der gereinigten Substanz war gelb.

Analyse:

| | <u>% C</u> | <u>% H</u> | <u>% Fe</u> | <u>% P</u> |
|------------|------------|------------|-------------|------------|
| berechnet: | 17,3 | 3,40 | 17,9 | 14,9 |
| gefunden: | 14,57 | 3,73 | 20,2 | 12,4 |

Ein Papierchromatogramm des Fe-Salzes zeigte nach Entfernung des Kations durch Dowex 50, verglichen mit dem der freien Säure, eindeutig den charakteristischen Rf-Wert des Glycerinphosphates.

VI 2 Durchführung der Isotopenaustauschversuche

a) in wäßriger Phase

52,3 mg Eisenphosphat mit 2760 Imp/min mg und 0,815 g Eisen- α -Glycerinphosphat wurden in 25 ml destilliertem Wasser suspendiert bzw. gelöst und unter ständigem Rühren am Rückfluß gekocht. Die Apparatur wurde vollständig mit Stanniolpapier umkleidet, da das FeGP lichtempfindlich ist. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde der Kolben aus dem Bad gehoben, abgekühlt und das Reaktionsgemisch über ein Membranfilter abgesaugt. Der

Rückstand wurde mit wenig destilliertem Wasser gewaschen und die Phosphate aus dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat durch Fällung des anorganischen Phosphates als Magnesiumammoniumphosphat (s.S. 64) oder durch Ionenaustausch abgetrennt.

b) in organischer Phase

146,4 mg Eisenphosphat und 1,705 g Eisen- α -Glycerinphosphat wurden mit 19,09 g n-Hexadecan^{*)} 4 h in einem mit Staniolpapier umkleideten 50 ml - Kolben (weitere Ausrüstung des Kolbens s.S. 68) unter ständigem Rühren in trockener Stickstoffatmosphäre auf 197 - 205°C erhitzt. Nach Ablauf der Versuchsdauer setzten sich beim Abkühlen die jetzt schwarzen, suspendierten Phosphate ab. Das Reaktionsgemisch wurde in ein Zentrifugierglas gegeben und der Kolben mit Benzol p.a. nachgespült. Nach dem Zentrifugieren wurde die benzolische Lösung des n-Hexadecans dekantiert und der Lösungsmittelrest im Phosphatrückstand viermal durch Zentrifugieren mit Benzol extrahiert. Restliche Lösungsmittelspuren wurden im Trockenschrank abgedampft. Der Phosphatrückstand wurde mit einer ausreichenden Menge Dowex 50^{**)} und 50 ml destilliertem Wasser aus einer einmaligen Extraktion der benzolischen n-Hexadecan-Lösung über Nacht geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Harz zweimal mit je 100 ml einer 0,05 n-Phosphorsäurelösung gewaschen. Die Waschlösungen wurden getrennt aufgefangen. Aus dem Filtrat wurde das anorganische Phosphat mit einem geringen Überschuß Ba(OH)₂ in der Wärme ausgefällt. (Indikator Phenolphthalein). Aus dem mit der ersten Waschlösung vereinigten Filtrat dieses Niederschlages wurde erneut das anorganische Phosphat gefällt. Ein drittes Mal wurde aus dem Filtrat der zweiten Fällung und der zweiten Waschlösung gefällt. Von allen Fällungen sowie dem Endfiltrat wurden zur Kontrolle colorimetrische Phosphorbestimmungen durchge-

*) war zuvor über metallischem Natrium getrocknet und destilliert worden.

***) Das Harz war zuvor durch 1 n-HNO₃ mit H-Ionen beladen und durch Waschen mit dest. Wasser auf pH 5 eingestellt worden.

führt. Dazu wurden die Niederschläge in einigen Millilitern 1 n - Salzsäure gelöst und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Zur Identifizierung der Phosphate wurde von der Hauptfällung und dem Endfiltrat ein Papierchromatogramm aufgenommen.

Das Endfiltrat wurde auf ca. 30 ml eingengt. Mit einem Teil wurde nach Zugabe einer gewogenen Menge (25 - 30 mg) KH_2PO_4 oder Na_3PO_4 (Verhältnis der Phosphate ca. 1 : 1) die Trennung durch Ionenaustausch durchgeführt. Aus dem durch die Zugabe des Phosphates gefällten Bariumphosphat wurde zuvor das Barium durch einen Teil des Austauscherharzes entfernt.

VI 3 Trennung von Eisenphosphat und Eisen- α -Glycerinphosphat durch Ionenaustausch

| | | |
|----------|----------------------|----------------|
| Saule I | Kationenaustauscher | |
| | Fullhöhe | 14 cm |
| | Säulen- \emptyset | 1,5 cm |
| | Füllung | Dowex 50 |
| | Vernetzungszahl | X - 8 |
| | Siebzahl | 50 - 100 mesh |
| | Eluergeschwindigkeit | < 4 ml/min |
| Saule II | Anionenaustauscher | |
| | Säulen- \emptyset | 2 cm |
| | Füllhöhe | 32 oder 70 cm |
| | Füllung | Dowex I |
| | Vernetzungszahl | X - 8 |
| | Siebzahl | 100 - 200 mesh |
| | Eluergeschwindigkeit | < 4 ml/min |

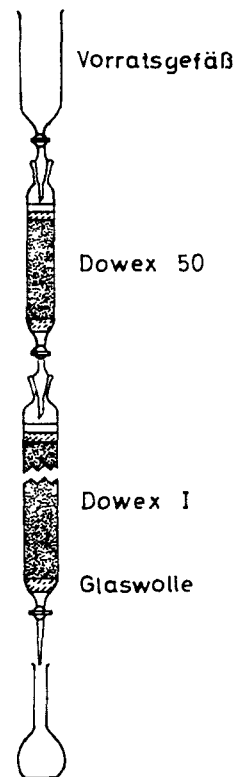


Abb. 25.

Tabelle 16 Austauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Eisen- α -Glycerinphosphat

| Versuchsnummer | in wäßriger Phase | | | in organischer Phase (n-Hexadecan) | | | | | 9 |
|--|--|------------------------|--|------------------------------------|--|-----------------|--|-----------------|-------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| Versuchsdauer h | 3 | 2 | 3 | 3 | 4 | 6 | 4 | 4 | 4 |
| Versuchstemperatur °C | 100 | 100 | 175 | 190 | 210 | 215 | 194-208 | 197-205 | 232 |
| mg eingesetztes Eisenphosphat-(P-32) | 113,71 | 52,3 | 63,66 | 250,0 | 268,9 | 250,0 | 40,1 | 146,4 | 39,5 |
| g eingesetzte α -C ₃ H ₇ O ₃ PO ₃ H ₂ als Eisensalz | 0,406 | 0,677 | 0,673 | 1,650 | 1,790 | 1,650 | 0,688 | 1,415 | 0,694 |
| mg eingesetzter Phosphor als Eisen- α -Glycerinphosphat | 73 | 122 | 121 | 295 | 322 | 295 | 124 | 255 | 124,9 |
| spez. Aktivität des Eisenphosphates Imp/min | 2120 | 2760 | 1810 | 6510 | 740 | 600 | 15950 | 10570 | 12850 |
| eingesetzte Aktivität Imp/min | 239000 | 144400 | 115400 | 1627500 | 199000 | 150000 | 639000 | 1548000 | 507000 |
| g Wasser bzw. n-Hexadecan | 25 | 25 | 19,37 | 19,01 | 19,14 | 19,00 | 23,17 | 19,09 | 22,87 |
| Art der Aufarbeitung | Fällung des PO ₄ ³⁻ als MgNH ₄ PO ₄ | Ionen-austausch | Ionen-austausch ohne vorherige Entfernung des PO ₄ ⁻ | Ionen-austausch | Ionen-austausch nach Entfernung des PO ₄ ⁻ | Ionen-austausch | Ionen-austausch nach Entfernung des PO ₄ ⁻ | Ionen-austausch | totale Zersetzung |
| mg Phosphor organisch in der Endlösung | — | — | 26 | Zersetzung | 23,7 | 17,6 | 9,45 | 17,65 | — |
| mg Phosphor organisch aus der Endlosg. und Fällung des PO ₄ | — | — | — | — | — | — | — | 98,55 | — |
| spez. Aktivität der Endlosg. (P org.) Imp/min | — | — | — | — | 96 [±] 13 | — | — | 4910 | — |
| Gesamtakt. der Endlosg. Imp/min | — | — | — | — | — | — | 4030 | 86450 | — |
| Gesamtakt. P org. aus der Endlosg. und Fällung des PO ₄ (berechnet) Imp/min | — | — | — | — | — | — | — | 483000 | — |
| Gesamtaktivität bezogen auf einges. α -C ₃ H ₇ O ₃ PO ₃ H ₂ Imp/min | — | — | — | — | 30900 +4200 | — | 52900 | 1250000 | — |
| % Austausch bezogen auf P org. der Endlösung | kein Austausch | kein Austausch Abb. 17 | kein Austausch Abb. 20 | kein Austausch Abb. 21 | 1,14 [±] 0,15 | Austausch? | 0,63 | 5,6 | — |
| % Austausch bezogen auf P org. aus d. Endlosg und Fällung des PO ₄ | oder kleiner als 0,5% | — | — | — | — | — | — | 31,2 | — |
| % Austausch bezogen auf einges. α -Glycerinphosphorsäure | — | — | — | — | 15,5 [±] 2,1 | — | 8,3 | 80,5 | — |

Der Kationenaustauscher wurde durch 500 ml 1n-Salpetersäure mit Wasserstoffionen beladen und durch Waschen mit destilliertem Wasser auf pH 5 eingestellt.

Der Anionenaustauscher wurde durch 500 ml 1n-Salzsäure mit Chlorionen beladen und durch Waschen mit destilliertem Wasser auf pH 3 eingestellt.

Die phosphathaltige Lösung tropfte aus einem Vorratsgefäß auf den Kationenaustauscher, an dem das Eisen adsorbiert wurde und von dort mit einer Maximalgeschwindigkeit von 4 ml/min auf die Anionenaustauschersäule. Säule I wurde mit 300 ml destilliertem Wasser nachgewaschen. Aus der unteren Säule wurden nacheinander die Anionen PO_4^{-3} und $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{PO}_3^{-2}$ mit Salzsäure vom pH 2 (mit dem pH-Meter eingestellt) eluiert. Zu Beginn wurde die Vorlage, ein Meßkölbchen in größeren Abständen von je 100 ml, bei steigender Aktivität, in Abständen von 25 ml gewechselt und die Aktivität sowie das Gesamt- und anorganische Phosphat des Eluates colorimetrisch bestimmt.

VI 4 Identifizierung der Phosphate durch Papierchromatographie⁷⁵⁾

Auf 8 cm breiten Streifen Chromatographiepapier Whatman Nr.1 wurden in Abständen von 3 cm 16-32 γ der zu untersuchenden Substanz sowie einer Vergleichslösung aufgetragen. Nach 17 h Laufzeit (Laufmittel: n-Butanol gesättigt mit 1n-Salzsäure) wurden die Streifen mit einer Lösung folgender Zusammensetzung besprüht:

4,3 ml Perchlorsäure 70 %ig

25 ml Ammonmolybdat 4 %ig

10 ml Salzsäure 1n

mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Der Streifen wurde 7 min bei 85°C getrocknet, 2 min über Wasserdampf gehalten (Hydrolyse des $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{PO}_3^{-2}$) und mit einer UV - Lampe belichtet. Dabei erschienen die Phosphationen als scharf begrenzte

blaue Flecken.

$$Rf_{\text{PO}_4^{-3}} = 0,54, \quad Rf_{\text{GP}^{-2}} = 0,41, \quad Rf_{\text{GP}^{-2}(\text{Fe-Salz})} = 0,06$$

Zur Entwicklung des Eisens wurde das Chromatogramm anschließend mit einer 10 %igen KSCN-Lösung besprüht. Sollte nur das Eisen allein oder zuerst entwickelt werden, wurde das Chromatogramm zuvor mit In-Salzsäure besprüht. Für das Eisen erhielt man definierte rote Flecken:
 $Rf_{\text{Fe}^{+3}} = 0,06$.

VI 5 Colorimetrische Phosphorbestimmung

Bestimmung des anorganischen Phosphates

Zur Analyse benötigte Reagentien und Geräte:

| | |
|---------------------|------------------------------------|
| Perchlorsäure | ca. 70 %ig (11,32 milliaequiv./ml) |
| KCN-Lösung | 0,01 %ig |
| Ammonmolybdatlösung | 2,5 %ig |

Reduktionslösung:⁶¹⁾

| | |
|---|--------|
| 1-Amino-2-naphto-4-sulfonsäure (Reagenz nach Fiske und Subarrow) | 0,1 g |
| Natriumdisulfit | 5,48 g |
| Natriumsulfit | 1,2 g |

mit destilliertem Wasser auf 500 ml auffüllen

Geräte:

Spektralphotometer der Firma Zeiss, Typ PMMQ II,
 1 cm-Quarzküvetten

Spaltbreite 0,02

Meßbereich 320 m μ

In einem Vorversuch wurde jeweils das Volumen an Analysenlösung ermittelt, dessen Extinktion zwischen 0,1 und 0,8 lag. Dieses wurde in einem 100 ml-Meßkölbchen auf ca. 40 ml verdünnt, mit 1,0 bis 1,2 ml

HClO_4 angesäuert und mit 2 ml KCN-Lösung versetzt, um mögliche Störungen durch Eisen zu verhindern. Es wurde 1 ml Reduktionslösung und 2 ml Molybdatlösung zugegeben und mit destilliertem Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Für jede Analyse wurde gleichzeitig eine Vergleichslösung bereitet, die auch als Blindversuch zur Probe auf Phosphatfreiheit der Reagentien diente. Nach zweistündigem Stehen wurde die Extinktion gemessen und aus der mit KH_2PO_4 ⁶⁹⁾ bestimmten Eichkurve der Phosphatgehalt ermittelt.

Bestimmung des organischen und Gesamtphosphates

Ein bestimmtes Volumen der Untersuchungslösung wurde in einem kleinen Weithals-Erlenmeyer im Trockenschrank vorsichtig bis zur Trockne eingedampft. Der geringe Rückstand war nicht sichtbar. Es wurde durch Zugabe von 1 ml HClO_4 oxidiert und 3 - 5 min. unter ständigem Umschütteln auf der Heizplatte erwärmt. Dabei war eine starke Rauchentwicklung zu beobachten. Der Inhalt des Erlenmeyers wurde nach dem Abkühlen mit destilliertem Wasser in ein 100 ml-Meßkölbchen gespült und wie bei der Bestimmung des anorganischen Phosphates mit den angegebenen Reagentien versetzt. War die Extinktion zu gering, wurde nur auf 25 oder 50 ml verdünnt. Die Extinktion wurde nach zwei Stunden gemessen.

Der Gehalt an organischem Phosphat wird aus der Differenz des Gesamt- und anorganischen Phosphates errechnet.

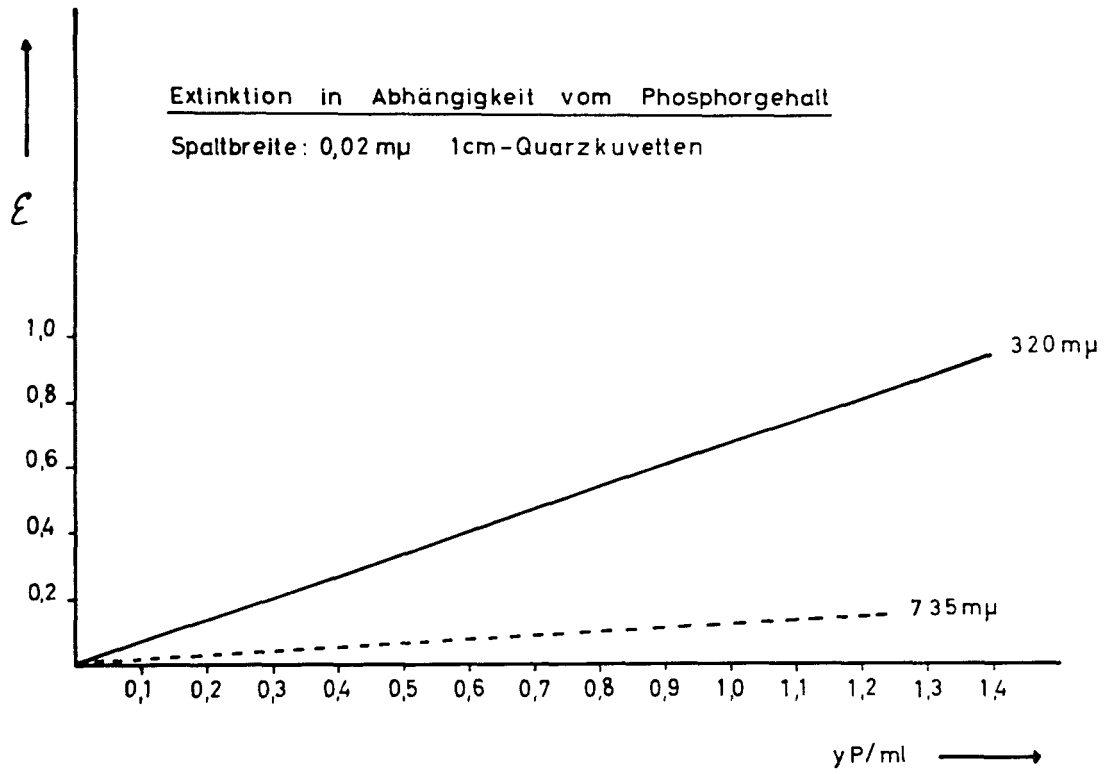


Abb. 26.

VII Zusammenfassung

Es wurden Isotopenaustauschversuche zwischen Eisenphosphat-(P-32) und Tributyl-, Triäthyl-, Triphenyl- und Eisen- α -Glycerinphosphat beschrieben.

Austauschversuche mit:

1. Tributylphosphat, Triäthylphosphat

In dem Temperaturbereich von 140-230°C konnte ein Isotopenaustausch nachgewiesen werden. Unterhalb dieses Temperaturintervalles ist der Austausch nicht meßbar, oberhalb macht sich die Zersetzung des organischen Phosphates störend bemerkbar. Die Aktivierungsenergie der Isotopenaustauschreaktionen wurden bestimmt:

Tributylphosphat 20,5 kcal/Mol

Triäthylphosphat 24,6 kcal/Mol

Der Austausch wird durch die Anwesenheit von Wasser stark beschleunigt. Dieser Befund spricht für einen Austausch, der über eine Hydrolyse des Esters verläuft. Ein zweiter Austauschmechanismus wird diskutiert.

2. Triphenylphosphat

Bis zu einem Temperaturbereich um 350°C wurde kein Austausch gefunden.

3. Eisen- α -Glycerinphosphat

Bei Versuchen in wäßriger Phase wurde kein Austausch gefunden. In organischer Phase konnte der Austausch nicht mit Sicherheit bestimmt werden.

Zur Durchführung der Isotopenaustauschversuche mit Eisen- α -Glycerinphosphat wurde eine besondere Methode zur Phosphattrennung durch Ionenaustausch und eine colorimetrische Phosphorbestimmung ausgearbeitet.

VIII Literaturverzeichnis

- 1) G.M.Begun, ORNL, 2852
- 2) G.v.Hevesy, L.Zechmeister, Ber.dtsch.chem.Ges., 53, 410 (1920)
- 3) A.E.Brodsky, Isotopenchemie, Akademieverlag Berlin (1961)
- 4) A.E.Brodsky, L.W.Suliman, Ber. Akad.Wiss. UdSSR 85, 1277 (1952)
- 5) G.A.Mills, H.C.Urey, J.Amer.chem.Soc., 62, 1019 (1940)
- 6) S.C.Datta, J.N.E.Day, C.R.Ingold, J.chem.Soc.(London) 1968 (1937)
- 7) E.R.S.Winter, M.Carlson, H.V.A.Briscoe, J.chem.Soc.(London)
131 (1940), 631 (1942)
- 8) E.Blumenthal, J.B.M.Herbert, Trans.Faraday Soc., 33, 849 (1937)
- 9) W.Kolkowski, R.Towler, J.Amer.chem.Soc., 64, 850 (1942)
- 10) J.J.Downs, R.E.Johnson, J.Amer.Chem.Soc., 77, 2098 (1955)
- 11) R.E.Johnson, ORO - 61
- 12) W.E.Becker, R.E.Johnson, J.Amer.chem.Soc., 79, 5157 (1957)
- 13) K.Clusius, H.Heimler, Z.physik.Chem., 51 B, 347, (1942)
- 14) J.Lewis, D.B.Sowerby, J.chem.Soc. (London) 336, 1617 (1957)
- 15) J.N.Wilson, J.Amer.chem.Soc., 60, 2697 (1938)
- 16) R.G.Van Name, W.S.Huff, Amer.chem.Sci., 45, 91 (1918)
- 17) C.Perrier, E.Segré, Ricerca Sci., 9, 628 (1938)
- 18) D.E.Hull, J.Amer.chem.Soc., 63, 1269 (1941)
- 19) C.B.Durgin, J.H.Lum, J.E.Malowan, Trans.Amer.Inst.Chem.Engs.,
33, 643 (1937)
- 20) G.R.Levi, G.Peyronel, Z.Krist., 92, 190 (1935)
- 21) B.Gerber, F.T.Miles, Ind.and Engng.chem.Analyt., 10, 519 (1938)
- 22) R.C.Vogel, H.Podall, J.Amer.chem.Soc., 72, 1420 (1950)
- 23) E.Juni, M.O.Kamen, S.Spiegelmann, J.M.Wtame, Nature, 160, 717 (1947)
- 24) A.J.Brodsky, D.N.Strashesko, L.L.Cherviatsova, Doklady Akad.
Nauk. SSSR, 75, 823 (1940), CA 45, 3280 f
- 25) J.N.Wilson, R.Dickinson, J.Amer.chem.Soc., 59, 1358 (1937)
- 26) S.N.Ivanov, Pochrovedenia, 7, 44 (1955)

- 27) J.Gowaerts, Anal.real. Soc.Espana de fis. y chim. (Madrid)
50 B, 259 (1954)
Intern. Union Reine und Angew. Chemie Münster 1954, 212 (1955)
- 28) K.B.Zaborenko, M.B.Neiman, V.I.Samsonova, Doklady Akad. Nauk.
SSSR, 64, 541 (1949)
- 29) V.D.Ionin, A.F.Lukovnikov, M.B.Neiman, An.N. Nesmeianov,
Doklady Akad. Nauk. SSSR, 67, 463 (1949)
- 30) G.Schramm, H.J.Born, A.Lang, Naturwissenschaften, 30, 170 (1942)
- 31) G.v.Hevesy, A.H.W.Aten jun., Kgl. Danske Videnskab Selskab
Biol. Medd., 14, 5 (1939)
- 32) R.H.Gourley, Nature, 169, Febr. 2, 192 (1952)
- 33) A.F.Lukovnikov, V.P.Medvedev, M.B.Neiman, An.N.Nesmeianov,
J.S.Saverdina, Doklady Akad. Nauk. SSSR, 70, 43 (1950)
- 34) A.I.Brodsky, Isotope Exchange, IPRS, 5253
- 35) G.Friedländer, J.W.Kennedy, Lehrbuch der Kern-und Radiochemie,
Verlag Karl Thiemig, 273 (1962)
- 36) H.A.C.McKay, Nature, 142, 997 (1938)
- 37) S.S.Roginsky, Bull.Akad. Sci. URSS Cl. Sci.chim., 601 (1940)
Acta physiochim. URSS 14, 1 (1941), Ukrain.chem.J., 22, 25 (1956)
- 38) K.Zimens, Arkad. Kem.Mineralog.Geol., 20 A, Nr. 18, 1 (1945)
21 A, Nr. 16, 46 (1946)
- 39) E.Pitts, J.chem. Physics, 22, 56 (1954)
- 40) H.U.v.Vogel, Chemikerkalender, Springer Verlag Berlin-Göttingen-
Heidelberg, 76 (1956)
C.D.Hodgman und Mitarb., Handbook of Chemistry and Physics,
The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland/Ohio, 44. Ed.
588 (1962 - 63)
- 41) E.Erlenmeyer, Annalen, 194, 176 (1878)
- 42) S.R.Carter, N.H.Hartshorne, J.chem.Soc., 123, 2223 (1923)
- 43) R.F.Weinland, Fr.Ensgraber, Z.anorg.Chem., 84, 340 (1913)
- 44) F.K.Cameron, J.M.Bell, J.physical Chem., 11, 363 (1907)
- 45) H.Adler, W.H.Woodstock, Chem.Industries, 51, 516 (1942)
- 46) F.Mohr, Z.analyt. Chem., 2, 251 (1865)

- 47) W.Hess, Z. angew. Chem., 7, 707 (1894)
- 48) A.E.Arbusow, B.A.Arbusow, J.prakt. Chem., 130, 103 (1931)
- 49) D.Balarew, Z.anorg.Chem., 99, 190 (1917)
- 50) B.Gerber, F.T.Miles, Ind.Engng.Chem.analyt.Edit., 10, 519 (1938)
- 51) S.Sugden, J.B.Reed, H.Wilkins, J.chem Soc. (London) 127, 1539 (1925)
- 52) F.W.Plapp, J.E.Casida, Amer. Chem., 30, 1622 (1958)
- 53) W.Kiesling, Biochem.Z., 273, 104 (1934)
- 54) E.Basius, Die chem. Analyse, B. 46 Chromatographie und Ionenaustausch in der analyt. und präp. Chemie 1.Auflage, 169 (1958)
- 55) B.P.Nikolski, Handbuch des Chemikers, VEB - Verlag Technik, Berlin, 3, 428 (1959)
- 56) F.Feigl, Spot Tests, Organic Applications, Elsevier Publishing Company New York, 4.Auflage, 2, 176 (1954)
- 57) M.Lederer, Anorg. Chromatographie und Elektrophorese, Springer Verlag, 151 (1961)
- 58) M.Lederer, Analyt.Chim.Acta, 11, 524 (1954)
- 59) R.Gassner, Mikrochim. Acta, Wien, 594 (1957)
- 60) E.J.King, Biochem.J., 26 I, 292 (1932)
- 61) C.H.Fiske, Y.Subarrow, J.biol.Chemistry, 66, 375 (1925)
- 62) G.Ferrari, Mikrochim.Acta, 551 (1956)
- 63) F.D.Snell, C.T.Snell, C.A.Snell, Colorimetric Methods of Analysis, Editorial D.van Nostrand, Princeton 3, 2 A X, 555 (1959)
- 64) B.P.Nikolski, Handbuch des Chemikers, VEB - Verlag Technik, Berlin, Berlin, 2, 437 (1957)
- 65) F.Malengreau, G.Prigent, Z.physiol.Chemie, 73, 68 (1911)
- 66) T.Cahn, J.Houget, R.Agid, Bull.Soc.chim.France, 666 (1948)
- 67) O.Bailly, J.Gaumé, Comptes rendues, A 8, 1191 (1924)
- 68) J.W.T.Spinks, C.C.Lee, J.B.O'Neil, Can.J.Research, 27 B, 629 (1949)
- 69) B.Lange, Colorimetrische Analyse, Editorial Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 5.Auflage, 152, 308, 314 (1956)
- 70) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, 2.Auflage, herausgegeben von E.Merck AG, Darmstadt

- 71) R.Prybil, Komplexony v chemické analýze, Nakladatelství
Československé Akademie Praha (1957), Deutsche Übersetzung:
Komplexe in der chem. Analyse, Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin, 97, 273 (1961)
- 72) H.Roth, F.Pregl, Quant. org. Mikroanalyse, Springer Ver-
lag Wien, 34 (1958)
- 73) H.Lieb, W.Schöninger, Anleitung zur Darstellung org.
Präparate mit kleinen Substanzmengen, Springer Verlag
Wien, 17 (1950)
- 74) F.P.Treadwell, W.D.Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analy-
tischen Chemie, Verlag Franz Deuticke 11. Auflage, 2,
370 (1949)
- 75) C.S.Hanes, F.A.Isherwood, Nature(London) 164, 1107 (1949)