

Cromatografia por Troca Iônica Utilizando Resinas Orgânicas

Carol H. Collins

*Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química
13083-970 Campinas (SP)*

Resumo

Este capítulo sobre os “Pilares da Cromatografia” descreve os desenvolvimentos na cromatografia por troca iônica que iniciaram com a preparação dos polímeros sintéticos carregados, com ênfase nas aplicações destas novas fases estacionárias tanto em análises de traços quanto para a separação em escala preparativa dos elementos chamados “terras raras”.

Abstract

This chapter of “Pillars of Chromatography” describes the developments in ion exchange chromatography that occurred after the syntheses of charged organic polymers, with emphasis on the applications of these new stationary phases in both trace analyses and for separation on the preparative scale of the rare earth elements.

Palavras-chave

História da cromatografia;
Cromatografia por troca iônica;
Cromatografia por troca catiônica;
Cromatografia por troca aniônica.

Keywords

History of chromatography; Ion exchange chromatography; Cation exchange chromatography; Anion exchange chromatography.

Os primórdios do processo hoje chamado de troca iônica datam de vários séculos antes de Cristo, e as primeiras descrições da cromatografia de troca iônica em coluna foram realizadas no século dezanove [1]. Vários experimentos foram feitos com zeólitos naturais, sendo aplicados em escala industrial. Resultados mais repetitivos foram obtidos com os zeólitos sintéticos, dos quais os Permutits, tanto com cargas negativas para troca de cátions, quanto com cargas positivas para a separação de ânions, foram os primeiros a serem comercializados. Entretanto, esses sólidos inorgânicos não foram muito versáteis como trocadores. Isso mudou quando, em 1935, Adams e Holmes [2], pesquisadores do *Chemical Research Laboratory* do Departamento de Pesquisas Científicas e Industriais do Governo Britânico, em Teddington, descreveram a síntese de um polímero carregado negativamente baseada na reação de alguns derivados de fenol com formaldeído em solução ácida (Figura 1). Os melhores substratos foram catecol, resorcinol, quinol e pirogalol. A preparação utilizou uma razão de uma parte de fenol polissubstituído, duas partes de formalina, dez partes de água e meia parte de ácido clorídrico concentrado. Essa mistura produziu um precipitado em poucos minutos. Após a lavagem e a secagem, o produto seco apresentou-se na forma de esferas com diversos tamanhos, dos quais a faixa de 250 a 400 m (malhas 40 a 60) foi selecionada [2]. Tais polímeros foram rapidamente aceitos por diversos pesquisadores para a realização de cromatografia por troca catiônica.

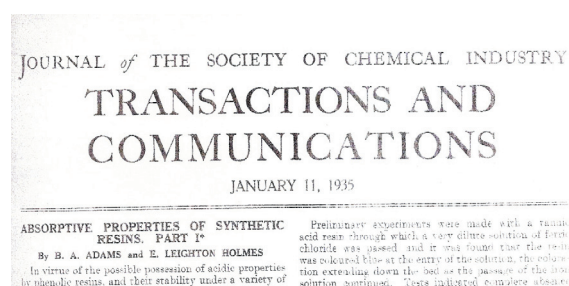


Figura 1. Título do primeiro trabalho que descreveu a síntese de um polímero orgânico para troca catiônica [2].

Deve-se lembrar que as sínteses de polímeros de fenol (e de fenóis substituídos) e formaldeído já eram bem conhecidas. Descrições delas foram publicadas em 1909 [3,4], e um material conhecido como *Bakelite* possuía diversas aplicações. Uma delas foi para discos para vitrolas, e uma lenda que circulou logo depois da publicação da descrição das novas resinas para troca catiônica foi que Adams e/ou Holmes encontraram “atividade de troca catiônica” quando colocaram pedacinhos desses discos em uma coluna e passaram através deles uma solução contendo cátions [5].

As patentes dos pesquisadores ingleses foram compradas pela firma *Rohm & Haas*, dos Estados Unidos, e sua divisão *Resinous Products and Chemical Company* de Bridesburg, no estado da Pensilvânia, começou a produzir e vender o primeiro polímero orgânico para troca catiônica, *Amberlite IR-1*, um polímero de fenol-formaldeído sulfonado [5].

Uma grande contribuição da técnica de troca catiônica ocorreu devido à necessidade de realizar separações rápidas dos elementos com números atômicos de 57 a 71 (os terras raras) e, com o decorrer do tempo (década de quarenta do século passado), também dos novos elementos com números atômicos de 89 a 94. Nos anos que antecederam a Segunda Guerra Mundial, diversos pesquisadores trabalharam para separar os terras raras por precipitação/recristalização e decomposição térmica [6]. Esse foi o procedimento utilizado por Otto Hahn e Franz Strassmann quando identificaram a presença dos elementos com números atômicos menores que 92, após a irradiação de um sal de urânio com uma fonte de nêutrons [5]. Tais resultados foram interpretados por Lise Meitner e Otto Frisch como sendo oriundos da fissão do núcleo composto formado pela reação de urânio-235 com nêutrons [7]. É dessas observações que data a “Idade Atômica”.

Entretanto, as etapas de precipitação/recristalização para obter esses elementos separados eram muito trabalhosas, e o isolamento de alguns desses elementos requirava até 20000 etapas [6], uma demora inaceitável vista que o Projeto Manhattan, cujo alvo foi o desenvolvimento de bombas atômicas a partir de urânio e, depois, de

plutônio, demandava grandes quantidades desses elementos. Pequenas quantidades dos terras raras eram necessárias para identificação dos radionuclídeos produzidos pela fissão de urânio na pilha nuclear de Chicago, estado de Illinois, e, eventualmente, pelos reatores de pesquisa e de produção baseados em fissão de urânio-235. As separações dos terras raras radioativas também permitiram avaliar as suas radiotoxicidades. Quantidades maiores eram necessárias para atuarem como carregadores na separação desses radioelementos, formados nos reatores pela fissão de urânio-235 durante a produção de plutônio, um elemento “artificial”, resultante da inserção de um nêutron no urânio-238, outro isótopo do urânio encontrado na natureza [7]. O plutônio foi selecionado por ser a melhor matéria fissível para as armas atômicas, mas ele precisava estar “livre” de contaminantes que poderiam reduzir o rendimento da fissão pela absorção dos nêutrons. Quase todos os terras raras, tanto os radioativos como não radioativos, os produtos finais das cadeiras de decaimento dos diversos produtos de fissão, são bons absorvedores de nêutrons.

A obtenção das pequenas quantidades iniciou-se no *Metallurgical Laboratory* na Universidade de Chicago, como parte do Projeto Manhattan ligado à primeira “pilha nuclear” construída nesse local por Enrico Fermi e seus colaboradores [7]. Após a confirmação da reação nuclear nessa “pilha”, em dezembro de 1942, os químicos foram transferidos para novos laboratórios em Clinton, no estado de Tennessee (chamado nessa época *Clinton Laboratory*, hoje *Oak Ridge National Laboratory*). Nesse laboratório, as separações eram realizadas utilizando-se resinas de troca catiônica Amberlite IR-1 e Amberlite IR-100 (polímeros do tipo fenol-formaldeído sulfonado, produzidos pela *Resinous Products and Chemicals*) e Dowex 50 (polímero de estireno entrecruzado com divinilbenzeno, com grupos sulfonatos, produzido pela *Dow Chemical*, Midland, no estado de Michigan). Eles usaram como fase móvel soluções diluídas (~0,5 %) de citrato de amônio com pH controlado (usualmente ao redor de 4) que permitiram separações de pequenas quantidades da maioria dos terras raras a partir de misturas naturais desses elementos e

também a partir de urânio irradiado com nêutrons. O mecanismo de separação envolveu o deslocamento dos prótons (o contraíon dos grupos sulfonados) pelos cátions dos elementos sob estudo e a subsequente remoção desses cátions dos grupos sulfonados pela formação de um complexo dos cátions com citrato, apresentando um equilíbrio competitivo entre os grupos sulfonados ligados ao polímero e aos íons de citrato em solução. As constantes de formação do complexo com os diferentes terras raras decresceram do elemento mais leve (lantânio) ao mais pesado (lutécio), esse último sendo o primeiro a sair da coluna após algumas horas de passagem da fase móvel através das colunas de 120 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno [8,9]. Os pesquisadores do Laboratório Clinton obtiveram separações do “grupo do cério” (lantânio, cério, praseodímio e neodímio) [10,11], utilizando um arranjo muito simples (Figura 2). Outros pesquisadores conseguiram separar o “grupo do ítrio” (ítrio, hólmio, érbio, túlio e lutécio) (Figura 3), utilizando um equipamento que permitiu que a solução eluída da coluna passasse por um detector de radioatividade (Figura 4) [12].

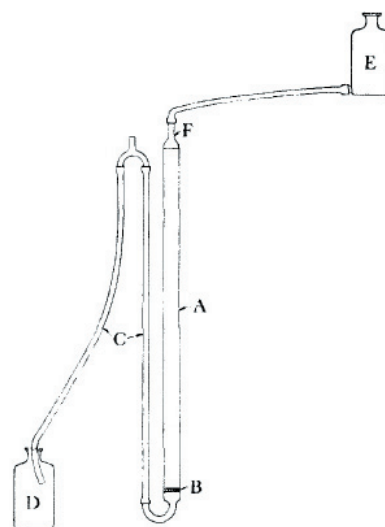


Figura 2. Coluna usada no Laboratório Clinton para a separação dos terras raras. A fase estacionária (Amberlite IR-100 ou Dowex 50) (A) foi mantida no interior de um tubo (F, 15 a 25 cm de comprimento com 1 a 3 cm de diâmetro interno) por uma placa de vidro poroso (B). A fase móvel sai do recipiente E, passa pela coluna e pelo tubo C, cujo formato mantém a presença de líquido na coluna, até a sua coleção no frasco D (modificada da referência 11).

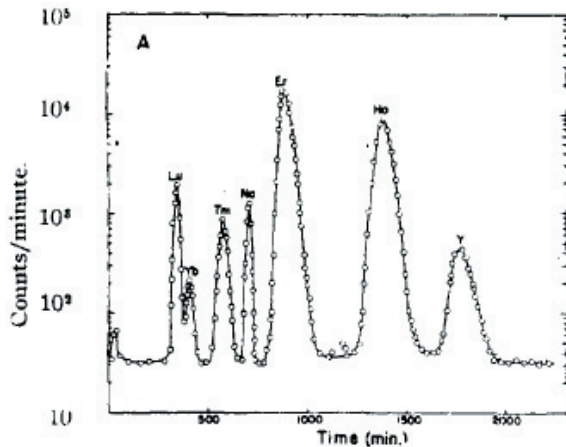


Figura 3. Radiocromatograma mostrando a separação do grupo do ítrio, realizado no Laboratório Clinton, utilizando uma coluna contendo Dowex 50 a 100 °C e fase móvel de citrato de amônio 0,475 % a pH 3,2 (modificada da referência 12).

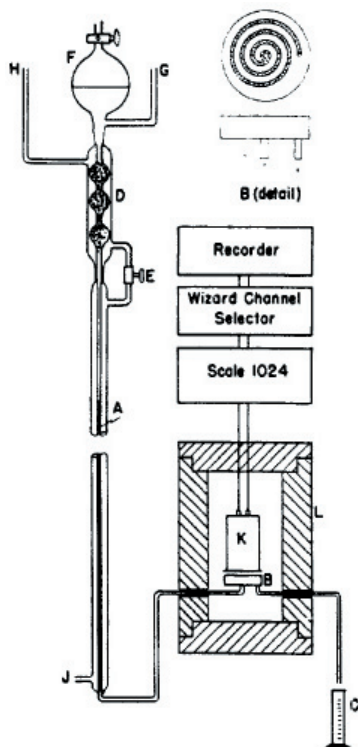


Figura 4. Equipamento que permitiu a detecção contínua durante a eluição dos produtos de fissão. A: resina (Amberlite IR-1 ou Dowex 50); B: cela de contagem; C: recipiente; D: aquecedor da fase móvel (o fluido aquecido entra em H e sai em J); E: controlador da velocidade do fluido aquecedor; F: reservatório da fase móvel; G: entrada para a fase móvel; K: contador Geiger-Müller; L: blindagem de chumbo de 5 cm de espessura (modificada da referência 12).

Os pesquisadores do Laboratório Clinton também realizaram estudos sobre aspectos teóricos do processo de troca catiônica [13-16], aplicando a teoria de pratos proposta em 1941 por Martin e Synge [17].

Desde a aceitação da Tabela Periódica, proposta por Mendeleev, vários pesquisadores tentaram preencher os “espaços” previstos. Um deles correspondia ao terra rara elemento 61, entre neodímio (elemento 60) e samário (elemento 62) [18]. Vários materiais foram propostos para ser “elemento 61”, entretanto até 1945 nenhum apresentou todas as propriedades requisitadas [19]. Por outro lado, durante os experimentos que envolviam a separação dos elementos 60 e 62 dos produtos de fissão de urânio, algumas frações com radioatividade foram detectadas entre as radioatividades de neodímio e samário (Figura 5) [19,20]. A presença dessa radioatividade, usando as mesmas condições de eluição após irradiação de neodímio (quase)puro com nêutrons, possuindo uma meia-vida diferente, confirmou que pelo menos dois radionuclídeos diferentes do elemento 61 foram produzidos. Mais tarde, quantidades maiores eram isoladas para obter o espectro de emissão, confirmando que esses radionuclídeos representavam um novo elemento, cujo nome proposto e eventualmente aceito foi promécio [19].

Os químicos do Laboratório Clinton também realizaram algumas investigações com um polímero de fenol-formaldeído derivado com alquilaminas em vez do grupo sulfonado, Amberlite IR-4B, também produzido pela *Resinous Products and Chemicals*. Eles estabeleceram que os equilíbrios envolvidos com diversos ânions, aplicados nas formas de seus ácidos, foram do tipo de troca aniônica, em que a ordem de troca indicou que o hidróxido foi menos retido, e depois eluíram, em ordem, cloreto < brometo = iodeto = acetato < fosfato < nitrato < tartarato < citrato < cromato < sulfato, e que essa ordem poderia ser invertida com mudanças do pH [21].

Em outro projeto relacionado ao Projeto Manhattan, a purificação de urânio metálico foi assumida pelo *Institute of Atomic Research*, estabelecido no campus da *Iowa State College* (hoje *Ames Laboratory of Iowa State University*) em Ames,

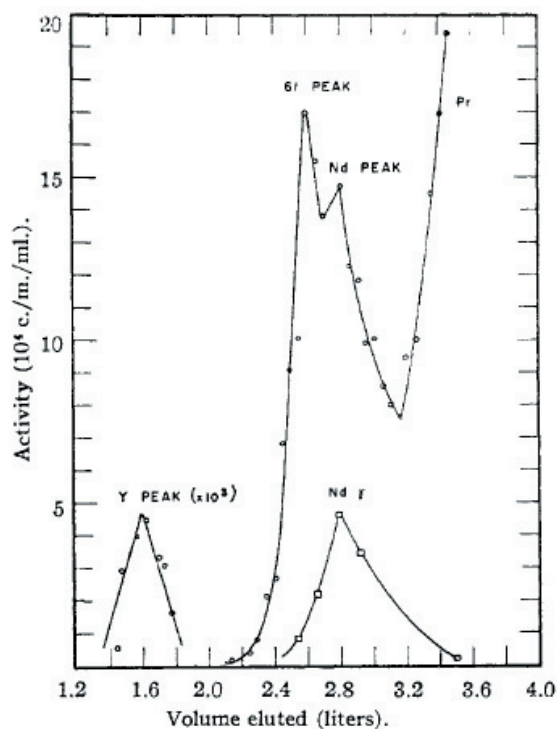


Figura 5. Radiocromatograma mostrando a separação do elemento 61 e neodímio após irradiação deste com nêutrons. A fase estacionária utilizada foi Amberlite IR-1, e a fase móvel foi citrato de amônio ~0,5% a pH 2,75 (modificado da referência 20).

Iowa. Nesse laboratório, um grupo liderado por Frank Spedding e Harley Wilhelm iniciou a produção, em escala quase industrial, de urânio metálico puro. Os tijolos de urânio metálico produzidos foram utilizados na pilha de Chicago e, depois, transformados para serem usados nos reatores construídos em Tennessee e em Pullman, no estado de Washington, para a produção de plutônio [7]. O processo de obtenção de urânio puro envolveu a reação do tetrafluoreto de urânio com magnésio metálico a altas temperaturas. Durante os anos seguintes, mais de 1000 toneladas de urânio metálico foram produzidas pelo Método Ames [22].

Em 1944, após ser informado sobre o sucesso dos químicos do Laboratório Clinton na separação de pequenas quantidades dos terras raras utilizando o processo de troca catiônica, Spedding iniciou um projeto para a purificação de quantidades maiores dos terras raras. Inicialmente, foram repetidas as separações em escala menor, com colunas similares

às utilizadas no Laboratório Clinton, com fases estacionárias de Amberlite IR-1 ou Amberlite IR-100. As “matérias-primas” para essas separações foram produtos comerciais, “didymium” (contendo principalmente samário, neodímio e praseodímio, com traços de outras terras raras), “carbonato de neodímio” (que continha principalmente neodímio) e “oxalato de ítrio” (com quantidades variáveis de ítrio, hólmio, érbio, túlio e lutécio), todos produzidos pela *Lindsey Light and Chemical*, de Chicago. Logo as colunas foram aumentadas para comprimentos de até 1,9 m, com diâmetros de 2 cm. Primeiramente, a resina na coluna foi lavada com ácido clorídrico, 5%, para converter todos os grupos sulfonados à forma protonada. Uma solução, contendo um dos grupos dos terras raras na forma de cloretos, foi colocada no topo da coluna, e os íons cloretos foram eluídos com água destilada. Após isso, a separação dos terras raras foi iniciada com soluções de citrato de amônio. Após vários experimentos, uma concentração de citrato de 0,1% em pH 6 foi selecionada como o melhor compromisso entre uma separação eficiente das bandas dos terras raras e o tempo necessário para a realização da separação [2,23,24]. Com um pH mais elevado, a precipitação dos citratos dos metais no interior da coluna foi evitada, entretanto, devido à baixa velocidade de eluição (0,8 mL/min), as colunas foram sendo entupidadas pela presença de fungos. Tal problema foi resolvido, adicionando 0,1% de fenol à fase móvel.

Com esses resultados em mãos, uma planta piloto foi construída, com uma série de 24 colunas de 2,4 m de comprimento por 10 cm de diâmetro interno, cada uma contendo Amberlite IR-100 (Figura 6). As etapas e a composição de fase móvel foram mantidas, com uma vazão de 17 mL/min, aplicando 50 a 100 gramas de um dos produtos comerciais no topo da primeira coluna. As Figuras 7 e 8 ilustram separações típicas obtidas de misturas de terras raras presentes no minério gadolinite e no “oxalato de ítrio”, respectivamente, após a passagem por uma coluna da planta piloto. Cada ponto nas figuras indica a composição do eluato coletado (em recipiente de 45 litros) em 12 horas. Com a necessidade de repetir a separação por várias vezes, normalmente, as frações coletadas na primeira coluna (após precipitação do

conteúdo com ácido oxálico e redissolução em ácido clorídrico para reduzir o volume) eram aplicadas à coluna seguinte e assim sucessivamente até que os testes químicos indicassem a obtenção de uma separação satisfatória, determinada pela avaliação do espectro de emissão em um espectrógrafo de grade, uma vez que cada um dos elementos de 57 a 71 emitia linhas características. Uma separação típica foi realizada em cerca de 45 dias [6,25]. Se a separação não fosse satisfatória após a passagem em uma série de 12 a 20 colunas, as frações que mostravam superposição de dois (ou mais) terras raras eram recicladas. Após a coleta das frações finais, cada elemento era precipitado com ácido oxálico. Os oxalatos eram convertidos em haletos que eram reduzidos ao estado metálico com cálcio a alta temperatura [26]. Até 1948, estas tarefas produziram 35 g de praseodímio a 99% (contaminado com 1% de Nd_2O_3), 160 g de praseodímio a 90% (contaminado com os óxidos de cério, lantânio e cálcio), 800 g de neodímio a 99,9% (contendo traços de Pr_6O_{11}), 770 g de neodímio a 98% (também contaminado por praseodímio), 160 g de samário a >99,9% (contendo somente traços de Eu_2O_2 e CaO) e 600 g samário a 99% (com os mesmos contaminantes), além de 300 g de itérbio, 15 g de túlio e 15 g de lutécio, cada um classificado como “puro”, sem indicar os níveis de contaminação. [6,25]

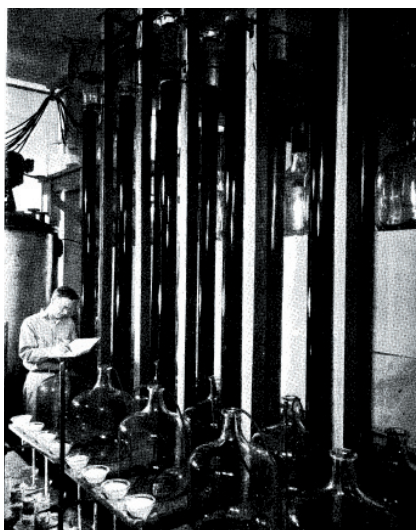


Figura 6. Foto de uma porção da planta piloto, construída no Laboratório Ames, para a separação dos terras raras por troca catiônica (modificado da referência 6).

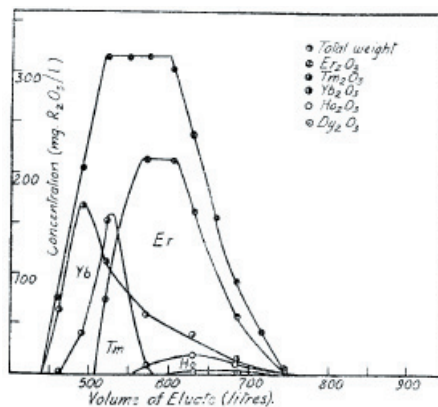


Figura 7. Eluição de 67 g de uma mistura de terras raras presentes no minério gadolinite, utilizando Amberlite IR100 como fase estacionária, 0,1% citrato de amônio a pH 6 como fase móvel a uma velocidade linear de 0,5 cm/min e uma coluna de 9 m x 10 cm (modificado da referência 6).

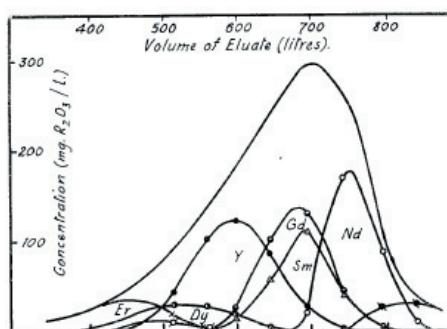


Figura 8. Eluição de 100 g de “oxalato de itrio”, utilizando Amberlite IR100 como fase estacionária, 0,5% citrato de amônio a pH 3,9 como fase móvel a uma velocidade linear de 0,5 cm/min e uma coluna de 9 m x 10 cm (modificado da referência 4).

As atividades nos anos seguintes melhoraram as separações. Para o “grupo do cério”, os diâmetros das colunas aumentaram para 22 cm, Dowex-50 foi utilizada como fase estacionária, a fase móvel de citrato de amônio 1% foi modificada para pH 8, e as colunas foram aquecidas a 50 °C [27-30], produzindo multiquilogramas dos óxidos de samário, neodímio e praseodímio em níveis “muito puro”. As mesmas condições permitiram a separação de érbio, hólmio e disprósio [31]. Porém, a obtenção de quantidades maiores do “grupo de itrio”, em alta pureza, somente

foi conseguida quando foi aplicada a eluição por deslocamento [32]. A fase estacionária, Dowex-50, foi tratada com uma solução de íons de cobre, deslocando os prótons. O íon de cobre tem menor afinidade com os grupos sulfonado da resina e maior afinidade com o EDTA (ácido *N,N,N,N*-etilenodiamina tetraacetato), comparado com as afinidades dos íons dos terras raras com EDTA. A solução da mistura dos terras raras do grupo do ítrio, já complexados com EDTA, foi colocada no topo da primeira coluna, e a eluição foi iniciada com uma solução de EDTA de amônio em pH 8,4. Quando o complexo do terra rara-EDTA encontrou um íon de cobre na resina, o cobre deslocou o terra rara do EDTA e complexou-se com o ligante. A presença de EDTA não complexado removeu o íon do terra rara para a fase móvel, até que esse novo complexo se encontrasse um outro íon de cobre, e esse processo de deslocamento continuava até o fim do leito cromatográfico. Tal processo foi aplicado para a separação de todos os terras raras, utilizando 12 colunas de 30 m x 80 cm, conectadas em série. As primeiras quatro colunas estavam na forma protonada e as últimas oito, na forma de cobre. Após a quinta coluna, as primeiras frações, contendo o grupo de ítrio (lutécio, itérbio, túlio, érbio, hólmio), eram “coletadas” em uma coluna menor (12 m x 80 cm), também na forma de cobre. Essa coluna foi conectada a uma outra série de colunas para completar a sua separação com uma fase móvel mais diluída, também a pH 8,4. A quinta coluna foi reconectada às outras, e os grupos de cério e de térbio, mais itérbio, foram deslocados [33]. As últimas modificações do processo foram a substituição do cobre por zinco, tornando a recuperação do EDTA mais conveniente, e a realização da separação a 92 °C, na qual a solubilidade do complexante é maior [34].

Esse “processo Ames” foi utilizado para a produção de várias toneladas de terras raras, até que algumas indústrias privadas assumiram a produção dos terras raras separados.

Esses desenvolvimentos, iniciados com o Projeto Manhattan, atingiram os objetivos relativos às necessidades requisitadas pela Segunda Guerra Mundial. Entretanto, as contribuições referentes à preparação dos elementos terras raras em alta pureza e ao campo de cromatografia por troca iônica em geral

ainda continuaram a ter implicações importantes em diversas áreas, como a Bioquímica, na qual pode se destacar as separações dos constituintes dos ácidos nucléicos.

Referências Bibliográficas

1. C.H. Collins, *Sci. Chromatogr.* (São Carlos), 2, no. 3, 13 (2010).
2. B.A. Adams, E.L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind.* (Londres), 54, 1T (1935).
3. L.H. Baekeland, *Ind. Eng. Chem.* 1, 149 (1909).
4. L.H. Baekeland, *Ind. Eng. Chem.* 1, 545 (1909).
5. R. Kunin, *Chem. Heritage*, 17(2), 8 (1999).
6. F.H. Spedding, *Disc. Faraday Soc.* 7, 214 (1949)
7. S. Glasstone, “Sourcebook on Atomic Energy”, 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1967.
8. W.C. Bauman, J. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2830 (1947).
9. E.P. Tompkins, S.W. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2859 (1947).
10. E.R. Tompkins, J.X. Khym, W.E. Cohn, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2769 (1947).
11. D.H. Harris, E.R. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2792 (1947).
12. B.H. Ketelle, G.E. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2800 (1947).
13. G.E. Boyd, J. Schubert, A.W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2818 (1947).
14. G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2836 (1947).
15. G.E. Boyd, L.S. Myers, Jr., A.W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2849 (1947).
16. S.W. Mayer, E.R. Tompkins, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2866 (1947).
17. C.H. Collins, *Sci. Chromatogr.* (São Carlos), 1, no. 3, 7 (2009).
18. H.G.J. Mosley, *Phil. Mag.* 27, 703 (1914).
19. J.A. Marinsky, L.E. Glendenin, *Chem Eng. News*, 26, 2346 (1948).
20. J.A. Marinsky, L.E. Glendenin, C.D. Coryell, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2781 (1947).
21. R. Kunin, R.J. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2874 (1947).
22. L.S. Etre, *LCGC*, 17, 1104 (1999).
23. F.H. Spedding, A.F. Voigt, E.M. Gladrow, N.R. Sleight, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2777 (1947).
24. F.H. Spedding, A.F. Voigt, E.M. Gladrow, N.R. Sleight, J.E. Powell, J.M. Wright, T.A. Butler, P. Figard, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2786 (1947).
25. F.H. Spedding, E.I. Fulmer, T.A. Butler, E.M. Gladrow, M. Gobush, P.E. Porter, J.E. Powell, J.M. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2812 (1947).
26. F.H. Spedding, H.A. Wilhelm, W.H. Keller, D.H. Ahmann, A.H. Daane, C.C. Hach, R.P. Ericson, *Ind.*

- Eng. Chem. 44, 553 (1952).
- 27.F.H. Spedding, J.E. Powell, J. Am. Chem. Soc. 72, 2349 (1950).
- 28.F.H. Spedding, E.I. Fulmer, J.E. Powell, T.A. Butler, J. Am. Chem. Soc. 72, 2354 (1950).
- 29.F.H. Spedding, J.E. Powell, J. Am. Chem. Soc. 76, 2545 (1954).
- 30.F.H. Spedding, J.E. Powell, J. Am. Chem. Soc. 76, 2550 (1954).
- 31.F.H. Spedding, E.I. Fulmer, J.E. Powell, T.A. Butler, I.S. Yaffe, J. Am. Chem. Soc. 73, 4840 (1951).
- 32.F.H. Spedding, J.E. Powell, E.J. Wheelwright, J. Am. Chem. Soc. 76, 612 (1954).
- 33.F.H. Spedding, J.E. Powell, E.J. Wheelwright, J. Am. Chem. Soc. 76, 2557 (1954).
- 34.F.H. Spedding, J.E. Powell, Trans. Metall. Soc. Am. Inst. Mining Metall. Eng. 215, 457 (1959).