

graphischer Verfahren in die Hand gegeben werden. Es soll ihm gezeigt werden, auf welchen Gebieten der Chemie die Papierchromatographie wichtige Probleme zu lösen und zu stellen vermag. Die Fülle des bereits jetzt vorliegenden Stoffes zwingt zur Beschränkung auf die ausführliche Behandlung

- 1) der Methodik,
- 2) der Anwendung auf jeweils typische Vertreter der einzelnen Stoffklassen.

Dementsprechend sind die Wiedergaben der Arbeitsvorschriften meist so ausführlich gehalten, daß sich ein Nachschlagen der oft schwer zugänglichen Originalliteratur in der Regel erübrigt. Das Buch gliedert sich in einen allgemeinen Teil, der die Theorie der Papierchromatographie und besonders die Arbeitsmethodik behandelt, und in einen speziellen Teil, in dem die Trennung der einzelnen Stoffklassen, also Aminosäuren, Zucker, Purine usw. beschrieben ist.

Eingegangen am 5. September 1951 [A 383]

Ionenaustauscher als Hilfsmittel im Laboratorium

Von Priv.-Doz. Dr. G. DICKEL und Dipl.-Chem. K. TITZMANN

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

Es wird ein Überblick über die Verwendungsmöglichkeiten von Ionenaustauschern (vorwiegend Kunstharzaustauschern) im Laboratorium gegeben. Im einzelnen werden behandelt: der chemische und physikalische Aufbau der Austauscher und der Austauschvorgang, das Austauschgleichgewicht, die Austauschgeschwindigkeit, die mathematische Erfassung der Trennung in einer Austauschersäule. Zahlreiche praktische Beispiele (Trennung von Aminosäuren, Verwendung für analytische Zwecke, Wiedergewinnung wertvoller Chemikalien, Wasserstoff-beladene Austauscher als Katalysatoren in der organischen Chemie, Vitamingewinnung und -anreicherung usw.) ergänzen den Beitrag.

- A. Allgemeines
- B. Ionenaustauscher im Laboratorium
 1. Austauschersorten
 2. Gesetze des Ionenaustausches

- 3. Trennungen mit Ionenaustauschern
- 4. Austauscher als Hilfsmittel bei der chemischen Analyse
- 5. Austauscher für präparative und allgem. chemische Zwecke

A. Allgemeines über Ionenaustauscher

Vor etwa 100 Jahren entdeckte der englische Chemiker J. T. Way¹⁾, daß Böden die Eigenschaft haben, Calcium und Magnesium bis zu einem gewissen Grade gegen Ammonium und Kalium auszutauschen. Way²⁾, der die Bedeutung seiner Entdeckung richtig erkannte, verwandte bereits 2 Jahre später den Niederschlag aus einer Aluminium-Lösung und einer Natriumsilicat-Lösung als ersten künstlichen Austauscher. 1858 entdeckte H. Eichhorn³⁾ den Ionenaustausch an natürlichen Zeolithen. Diese kristallinen Silicate haben meist schichtartige Struktur und enthalten Zwischenschichten von austauschbaren Kationen. Künstliche oder natürliche Austauscher wurden 1910 erstmals von R. Gans⁴⁾ zur Wasserenthärtung herangezogen. Die damaligen Austauscher eigneten sich nicht für den Austausch von Wasserstoff-Ionen. Ihre jetzige Bedeutung konnten sie erst erlangen, nachdem 1935 die beiden Engländer B. A. Adams und E. L. Holmes⁵⁾ die Brauchbarkeit von Kunstharzen entdeckten. Neben anderen vorzüglichen Eigenschaften besaßen diese auch die Fähigkeit, Wasserstoff-Ionen auszutauschen.

Die Grundkörper der Kunstharze mit saurem Charakter sind gewöhnlich Kondensationsprodukte aus ein- oder mehrwertigen Phenolen mit Formaldehyd, während für basische Austauscher Aniline und Aldehyde kondensiert werden. Diese beiden Grundtypen wurden systematisch weiterentwickelt⁶⁾, indem man Komponenten mit stark sauren bzw. stark basischen Gruppen ein-kondensierte. Man kann so eine Stufenleiter von Austauschharzen mit beliebiger Säuren- und Basenstärke herstellen. Bei Säureaustauschern sind die aktiven Gruppen $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$ und bei Basenaustauschern NH_2 , $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$ u. a. Gute Austauscher-Eigenschaften zeigen auch sulfonlierte Kohlen⁷⁾, die von deutschen und holländischen Chemikern etwa um dieselbe Zeit entwickelt wurden.

Die Austauscher sind in erster Linie für den großtechnischen Gebrauch gedacht. Ihre Anwendung ist nicht auf das Gebiet der Wasserenthärtung beschränkt geblieben; vielmehr wurden umfangreiche neue Anwendungsmöglichkeiten in der Le-

bensmittelindustrie⁸⁾ erschlossen, wobei insbes. die in Deutschland während des letzten Krieges entwickelte Entsalzung des Zuckerrübensaftes zu nennen ist. Wichtig ist auch die Entfernung von Metallsalzen aus industriellen Abwässern. Welche Bedeutung die Austauscher erlangt haben, geht am besten aus der Zahl der Veröffentlichungen hervor, die im letzten Jahre auf diesem Gebiet veröffentlicht wurden. Die Review 1950 der amerikanischen Zeitschrift Industrial and Engineering Chemistry zählt allein 187 Arbeiten auf.

B. Der Gebrauch der Ionenaustauscher im Laboratorium

Neben der großtechnischen Anwendung hat der Ionenaustauscher auch Eingang im modernen Laboratorium gefunden. Die wichtigsten Anwendungsgebiete sind hier:

- a) Die Trennung und Reinigung von anorganischen und organischen Stoffen.
- b) Die Verwendung als Hilfsmittel bei der chemischen Analyse.
- c) Die Verwendung für präparative und allgemeine chemische Zwecke.

1. Die Austauschersorten

Es stehen eine Anzahl von Austauschern zur Verfügung, unter denen man wohl meist einen geeigneten finden wird. Neben den natürlichen Austauschmineralien, von denen die bekanntesten die Zeolithe sind, haben wir die künstlich erzeugten Permutite, die Kohleaustauscher und eine große Anzahl verschiedener Kunstharzaustauscher. Im Laboratorium werden wegen ihrer mannigfaltigen Vorzüge fast ausschließlich die letzteren angewandt. Die Spezialisierung der Austauscher für industrielle Zwecke bringt es mit sich, daß vorläufig die Auswahl für den Gebrauch im Laboratorium noch beschränkt ist. Da die Entwicklung der Austauscher augenblicklich immer noch in vollem Fluß ist, so sind sie bezüglich ihrer Eigenschaften nicht standardisiert.

Tabelle I enthält eine Auswahl der gebräuchlichsten aus der Literatur bekannten Austauscher.

Mit Ausnahme des Dowex 50, der in Form kleiner Kügelchen hergestellt wird, werden die Ionenaustauscher im allgem. von der Fabrik in Form von mehr oder minder zerkleinerten granulierten Teilchen geliefert. Im Laboratorium ist es meist zweckmäßig, eine

⁸⁾ R. Griesbach: Austauschadsorbentien in d. Lebensmittelind. J. Ambr. Barth, Leipzig 1949.

¹⁾ J. Royal Agr. Soc. 11, 313 [1850].

²⁾ J. Royal Agr. Soc. 13, 123 [1852].

³⁾ Pogg. Ann. Physik Chemie 105, 126 [1858].

⁴⁾ Jahrb. kgl. preuß. geol. Landesanstalt 26, 179 [1905]; 27, 63 [1906];

Centr. Mineral. Geol. 22, 728 [1913].

⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. T 64, 1 [1935].

⁶⁾ R. Griesbach, diese Ztschr. 52, 215 [1939].

⁷⁾ O. Liebknecht, U.S.P. 2191060 v. 20. 2. 1940 u. 2106007 v. 25. 6. 1940.

P. Smit, U.S.P. 2191063 v. 20. 2. 1940 und 2205635 v. 25. 6. 1940.

Name	Aus-tausch-fähiges Ion	Austausch-aktive Gruppe	Hersteller	(Max. Beladungs-kapazität in Millival/g)
Amberlite I R-100	Kation	-SO ₃ H	Rohm u. Haas	1,75
Amberlite I R-105	Kation	-SO ₃ H	Rohm u. Haas	2,70
Amberlite I R-120	Kation	-SO ₃ H (Kern)	Rohm u. Haas	4,20
Amberlite IRC-50	Kation	-COOH	Rohm u. Haas	10,0
Amberlite JR 4 B	Anion	schwache Base	Rohm u. Haas	10,0
Amberlite JRA-400	Anion	starke Base	Rohm u. Haas	2,3
Dowex 30	Kation	-SO ₃ H	Dow Chemical	4,00
Dowex 50	Kation	-SO ₃ H (Kern)	Dow Chemical	4,25
Wofatit P	Kation	-SO ₃ H	Bayerwerk Le-verkusen Farb-werke Wolfen	1,35
Wofatit KS	Kation	-SO ₃ H	"	2,45
Wofatit C	Kation	-COOH	"	7,00
Wofatit M	Anion	starke Base	"	5,0

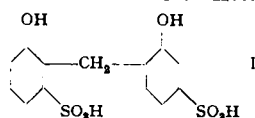
Tabelle 1

möglichst kleine Körnung zu verwenden. Die vielfach empfohlene Zerkleinerung in einer Kugelschwingmühle führt aber zu erheblicher Staubbildung und somit zu größeren Substanzverlusten. Die Verfasser haben die Erfahrung gemacht, daß die Zerkleinerung in einer einfachen Kaffeemühle günstiger ist, zumal hierbei gleichzeitig eine ziemlich homogene Körnung erzielt wird. Mit Hilfe von Sieben kann man anschließend die gewünschte Körnung auswählen.

Jeder Austauscher muß vor Gebrauch erst einige Zeit mit Wasser in Berührung gebracht werden, damit er quillt. Erst dann besitzt er die Fähigkeit eines schnellen Ionenaustausches. Die sauren Austauscher werden gewöhnlich in der Natrium-Form, die alkalischen in der Bicarbonat-Form geliefert. Um die für die Versuche benötigte Form, meist die Wasserstoff-, bzw. die Hydroxyl-Form zu erhalten, behandelt man ihn wiederholt mit Säure bzw. Lauge, bis alle ursprünglich vorhandenen Ionen verdrängt sind. Zweckmäßiger ist es, den Austauscher in eine Säule zu füllen und so lange Säure bzw. Lauge hindurchzuschicken, bis die Lösung die Säule unverändert passiert.

Man kann sich auch Kunstharzaustauscher im Laboratorium ohne Schwierigkeiten selbst herstellen. Als Beispiel sei die Darstellung eines stark sauren Austauschers mit Kernsulfonsäure-Gruppe kurz skizziert. Eine genauere Vorschrift findet man bei T. R. E. Kressman und J. A. Kitchener⁹⁾.

2 Mole m-Phenolsulfonsäure kondensieren sich zunächst mit 1 Mol Formaldehyd unter Wasseraustritt und Bildung einer Methylen-Brücke zu I. Mit weiterem Formaldehyd entstehen längere Ketten mit CH₂-Brücken. Das Molverhältnis zwischen Säure und Aldehyd beträgt dabei 1:1. Vergrößert man aber dieses Verhältnis zu Gunsten des Formaldehyds, so bilden sich zwischen den einzelnen Ketten Methylen-Brücken



und es entsteht ein mehr oder minder enges Netzwerk. Physikalisch setzt hier die Bildung eines Gels ein. Dieses Gel hat die Eigenschaft, eine begrenzte Menge Wasser aufzunehmen, ist aber sonst unlöslich in diesem. Die weitere Zugabe von Formaldehyd macht das Netzwerk immer enger, physikalisch wird die Masse dabei schließlich fest. Der Austauscher ist damit fertig. Er ist ebenso wie die Phenolsulfonsäure eine starke Säure. Das bedeutet, daß die Wasserstoff-Ionen weitgehend dissoziiert sind. Bringt man einen solchen Austauscher in reines Wasser, so können die Wasserstoff-Ionen nicht aus dem Austauscher entweichen, da sonst die elektrische Neutralität nicht erhalten bliebe. Beim Ionenaustausch übernehmen andere positiv geladene Teilchen die Funktion der Wasserstoff-Ionen.

2. Gesetze des Ionenaustausches

a) Allgemeines

Der Ionenaustausch, der eintritt, wenn man eine Ionen-Lösung mit einem Austauscher in Berührung bringt, ist ein chemischer und kein physikalischer Vorgang, d. h. die in der Lösung enthaltenen Ionen werden nicht adsorbiert, also durch irgendwelche van der Waalsschen Kräfte festgehalten, sondern im stöchiometrischen Verhältnis gegen Ionen des Austau-

schers ausgetauscht. Jeder Austauscher besitzt eine bestimmte Anzahl von austauschbaren Ionen (Beladungskapazität). Man sollte zunächst meinen, daß die Beladungskapazität für alle Ionen die gleiche sein müßte. Tatsächlich ist das aber nicht der Fall. Haben wir z. B. einen mit Wasserstoff beladenen Austauscher und beladen ihn bis zur Grenze mit verschiedenen Ionen, so stellen wir fest, daß die Beladungskapazität für die höherwertigen Ionen in der Regel größer ist. Das steht natürlich nicht in Widerspruch zum stöchiometrischen Austausch, vielmehr besagt dieses Ergebnis nur, daß nicht alle Wasserstoff-Ionen durch Fremd-Ionen ausgetauscht werden können. Es kommt also nicht nur auf die Anzahl der austauschbaren Wasserstoff-Ionen an, sondern es spielt auch der den Ionen zur Verfügung stehende Raum eine gewisse Rolle. Die Beladungskapazität der Austauscher ist verhältnismäßig groß, bes. bei den neuen Kunstharzaustauschern, wo sie in der Größenordnung von einigen Äquivalenten/kg liegt. Vielfach ist die Beladungskapazität auch noch eine Funktion des p_H-Wertes; das macht sich bei solchen Austauschern bemerkbar, die mehrere austauschaktive Gruppen haben, wie z. B. -SO₃H und OH-Gruppen. In diesen Fällen werden die OH-Gruppen erst bei p_H-Werten 8 bis 10 austauschaktiv.

Damit überhaupt ein Austausch mit merklicher Geschwindigkeit vor sich gehen kann, muß der Austauschkörper von irgendwie gestalteten Kanälen durchzogen sein. Bei den mineralischen Austauschern haben wir meist ein Schichtgitter, das von Silicatschichten gebildet wird, die durch Zwischenlagen von austauschbaren Ionenschichten voneinander getrennt werden. Besonders ausgeprägt ist ein derartiger Aufbau beim Montmorillonit, der in Wasser ein erhebliches Quellungsvermögen besitzt, wobei das Wasser in den Zwischenschichten aufgenommen wird. Bei den Kunstharzaustauschern hingegen liegt ein unregelmäßiges Netzwerk vor, durch das hindurch sich die Ionen freibewegen können.

Im folgenden beziehen wir uns auf Kationen-Austauscher. Die Aussagen können ohne weiteres auf Anionen-Austauscher übertragen werden. Je nachdem, ob es sich bei der austauschaktiven Säure-Gruppe um eine starke oder schwache Säure handelt, sind die Wasserstoff-Ionen stark oder schwach im Austauscher dissoziiert (s. unten). Dies analoge Verhalten zu starken und schwachen Säuren ist von großem Nutzen bei der Beurteilung der Eigenschaften von Austauschern. Besonders deutlich wird die Analogie, wenn man die Titrationskurven verschiedener Austauscher vergleicht. Bild 1 zeigt die Titrationskurve eines stark sauren und Bild 2 eines schwach sauren Austauschers.

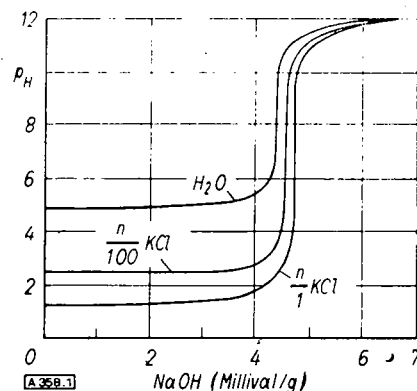


Bild 1. Titrationskurve eines Austauschers von stark saurem Charakter

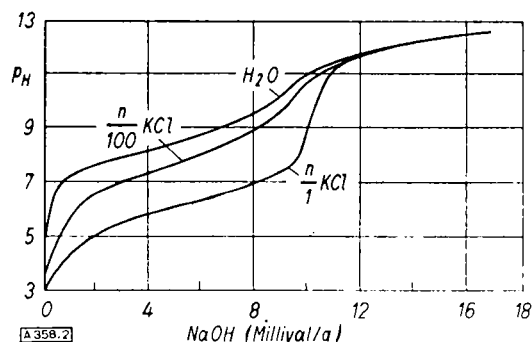


Bild 2. Titrationskurve eines Austauschers von schwachsaurem Charakter

⁹⁾ J. Chem. Soc. [London] 1949, 1190.

Ersetzen wir die Wasserstoff-Ionen eines Austauschers durch irgendwelche Kationen, so gehen diese keine feste Verbindung mit dem Säurerest ein, vielmehr werden sie ionisiert oder dissoziiert vorliegen. Unter ionisiert verstehen wir einen Zustand, bei welchem die Ionen wie bei einem Ionengitter im Kristall gebunden sind, wobei man natürlich von einer regelmäßigen Anordnung absehen muß. Dissoziiert dagegen heißt, daß sich die Ionen ganz ähnlich wie in einer Flüssigkeit verhalten, nur daß eben der Säurerest selbst fixiert ist. Wir bevorzugen letztere Auffassung, zumal der Austauscher selbst eine erhebliche Menge Wasser aufnimmt und auf diese Weise einen lösungsähnlichen Zustand erzeugt.

Nachdem wir so ein rohes Bild vom Wesen eines Austauschers gewonnen haben, wollen wir uns näher mit den Gesetzmäßigkeiten beschäftigen, welchen der Ionenaustausch unterworfen ist. Die ersten Regeln stellte bereits Way¹⁾ auf. Er hatte die Ansicht, daß der Ionen-Austausch irreversibel ist. Dieser Irrtum ist verständlich, wenn man bedenkt, daß zur damaligen Zeit das Massenwirkungsgesetz noch nicht bekannt war. Heute wissen wir, daß der Ionen-Austausch reversibel ist. Es sind jedoch bisweilen Hysterese-Effekte entdeckt worden, die strenggenommen mit der Reversibilität nicht verträglich sind. So stellte A. P. Vanselow¹⁰⁾ bei Experimenten mit Böden fest, daß von zwei verschiedenen, nacheinander adsorbierten Kationen das zuletzt adsorbierte bei der Desorption bevorzugt ausgetauscht wird. Ein ähnlicher Effekt tritt bisweilen bei den Titrationskurven von Austauschern auf, wenn über einen größeren p_H -Bereich titriert wird; ebenso sind auch beim Austausch von verschiedenwertigen Kationen gegeneinander derartige Effekte beobachtet worden. Im allgemeinen können wir diese nur in speziellen Fällen auftretenden Effekte aber unberücksichtigt lassen. Das ist wesentlich, weil nur bei reversibel verlaufendem Austausch eine das Gleichgewicht beschreibende Gleichung aufgestellt werden kann.

b) Das Austauschgleichgewicht

Zur Beschreibung des Austauschgleichgewichts wurden verschiedene Gleichungen herangezogen. Früher vor allem, vereinzelt auch bei neueren Arbeiten¹¹⁾, wurde von der *Freundlichschen* und der *Langmuirschen* Gleichung¹²⁾ Gebrauch gemacht und demnach der Austausch als ein Adsorptionsprozeß aufgefaßt. Die Gleichung gibt den tatsächlich vorliegenden Sachverhalt nur sehr unvollkommen wieder, weil vorausgesetzt wird, daß das Gleichgewicht nur von einem einzelnen Ion abhängt, während in Wirklichkeit immer zwei Ionen im Spiele sind und keines gegenüber dem anderen den Vorrang hat. Dieser Mangel läßt sich beheben, wenn man sinngemäß die *Langmuirsche* Gleichung auf ein binäres Gemisch anwendet, wie es G. E. Boyd, J. Schubert und A. W. Adamson¹³⁾ gemacht haben. Weitere empirische Gleichungen wurden von G. Wiegner und H. Jenny¹⁴⁾ und von P. Vageler und J. Woltersdorf¹⁵⁾ aufgestellt.

Wesentlich besser trägt dem beim Ionenaustausch vorliegenden Sachverhalte das Massenwirkungsgesetz Rechnung. Da jedoch das Massenwirkungsgesetz strenggenommen nur in homogener Phase Gültigkeit besitzt, läßt es sich nicht ohne weiteres auf denjenigen Anteil der an der Reaktion teilnehmenden Ionen anwenden, der von dem Austauscher festgehalten wird. Man muß daher zunächst einmal festsetzen, in welcher Weise dieser Anteil im Massenwirkungsgesetz berücksichtigt werden soll.

Nehmen wir z. B. eine einfache Austauschreaktion zwischen Natrium und Kalium, bei welcher A den Austauscher bzw. das fixierte Anionen-Radikal bedeuten soll: $KA + Na^+ \rightleftharpoons NaA + K^+$, so erhält man ganz formal nach dem Massenwirkungsgesetz den Ausdruck

$$\frac{m_{NaA} \cdot [K^+]}{m_{KA} \cdot [Na^+]} = K \quad (1)$$

Hierin bedeuten K^+ bzw. Na^+ die Konzentrationen der betreffenden Ionen in der Lösung und m_{NaA} bzw. m_{KA} ihre Molmengen im Austauscher. In dieser Form wurde die Gleichung zuerst von H. W. Kerr¹⁶⁾ angewandt.

¹⁰⁾ Soil Sci. 33, 69 [1932].

¹¹⁾ E. M. Gluckauf, J. Chem. Soc. [London] 1947, 1302.

¹²⁾ J. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. 38, 2221 [1916].

¹³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 69, 2818 [1947].

¹⁴⁾ Kolloid-Z. 43, 268 [1927].

¹⁵⁾ Z. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenkunde A. 15, 329 [1930].

¹⁶⁾ J. Amer. Soc. Agron. 20, 309 [1928].

Für die Reaktion mit einem zweiwertigen Ion, z. B. $CaA_2 + 2K^+ \rightleftharpoons 2KA + Ca^{++}$ lautet dann das Massenwirkungsgesetz formal:

$$\frac{m_{KA}^2 \cdot [Ca^{++}]}{m_{CaA_2} \cdot [K^+]^2} = K \quad (2)$$

Da die experimentellen Ergebnisse, insbes. bei mineralischen Austauschern, von dieser Gleichung abweichen, haben V. Rothmund und G. Kornfeld¹⁷⁾ eine empirische Korrektur an dieser Gleichung angebracht, indem sie einen Exponenten p hinzufügten. Demnach schreibt man z. B. für den Natrium-Kalium-Austausch

$$\frac{m_{NaA}}{m_{KA}} \left(\frac{[K^+]}{[Na^+]} \right)^p = K \quad (3)$$

Diese Gleichung wurde eingehend untersucht. Sie gibt die Gleichgewichte verschiedener mineralischer Austauscher befriedigend wieder.

In den Gleichungen (1–3) sind die Konzentrationen eingesetzt, während in Wirklichkeit die Aktivitäten verwandt werden müßten. Diesem Umstand trägt Vanselow¹⁰⁾ Rechnung, indem er die vom Austauscher festgehaltenen Ionen als eine feste Lösung betrachtet und für ihre Aktivitäten die entsprechenden Molbrüche nimmt:

$$(a_K)_A = \frac{m_{KA}}{m_{KA} + m_{NaA}} \text{ bzw. } (a_{Na})_A = \frac{m_{NaA}}{m_{KA} + m_{NaA}}$$

Setzt man diese Ausdrücke an Stelle von m_{KA} und m_{NaA} in (1) unter gleichzeitigem Ersatz von $[K^+]$ und $[Na^+]$ durch die Aktivitäten a_K und a_{Na} ein, so erhält man:

$$\frac{m_{NaA} \cdot a_K}{m_{KA} \cdot a_{Na}} = K \quad (4)$$

Einen größeren Unterschied erhält man bei der Anwendung auf zweiwertige Ionen, z. B. für den Kalium-Calcium-Austausch:

$$\frac{a_{Ca} \cdot m_{KA}^2}{a_K^2 \cdot m_{CaA} \cdot (m_{KA} + m_{CaA})} = K \quad (5)$$

Gleichung (5) unterscheidet sich von (2) um den Faktor

$$\frac{1}{(m_{KA} + m_{CaA})}$$

Eingehender befassen sich C. Krishnamoorthy, L. E. Davis und R. Overstreet¹⁸⁾ mit der Aktivität der Austauscher-Ionen, für die sie auf Grund einer Theorie von Guggenheim über die Adsorption von Gasen an Oberflächen angeben:

$$(a_A)_A = \frac{c_A}{q_A c_A + q_B c_B + q_C c_C + \dots}$$

c_A, c_B, \dots sind die Konzentrationen der Komponenten A, B, ... und q_A, q_B, \dots Parameter, die von der Wertigkeit der Ionen und der Netzstruktur des Adsorbers abhängen. Nimmt man eine ebene Anordnung an¹⁹⁾, so erhält man für q den Wert 1 und kommt somit wieder zur Vanselow'schen Gleichung. In dieser letzten Form wurde das Massenwirkungsgesetz insbes. von Boyd, Schubert und Adamson¹³⁾ in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten gefunden.

Eine ganz andere Auffassung vom Austausch-Gleichgewicht haben L. E. Davis²⁰⁾ und W. C. Baumann und J. Eichhorn²¹⁾ entwickelt. Sie fassen das Gleichgewicht als ein *Donnan-Gleichgewicht* auf. Die *Donnan'sche* Theorie besagt, daß der osmotische Druck der Ionen im Austauscher gleich sein muß dem osmotischen Druck der Ionen in der Lösung. Die Einstellung dieses Gleichgewichts ist durch Wasserauf- oder -abnahme möglich, oder durch Aufnahme von Ionen. Eine Folge davon ist, daß ein Säureaustauscher in verdünnter Salzsäure-Lösung mehr Wasser aufnimmt, also ein stärkeres Quellvolumen zeigt, als in konzentrierter. Bringt man aber einen mit Säure beladenen Austauscher etwa in eine Natriumchlorid-Lösung, so gilt:

$$(a_{Na})_A \cdot (a_{Cl})_A = (a_{Na})_L \cdot (a_{Cl})_L \quad (6)$$

$$(a_H)_A \cdot (a_{Cl})_A = (a_H)_L \cdot (a_{Cl})_L$$

d. h. die Aktivitätsprodukte der Natrium- bzw. Wasserstoff- und der Chlor-Ionen in der Austauscherphase (Index A) und in der Lösung (Index L) müssen im Gleichgewicht gleich groß sein.

Daraus folgt, daß das Verhältnis der Aktivitäten der beiden Ionen in der Lösung und im Austauscher gleich ist.

$$\left(\frac{a_{Na}}{a_H} \right)_A = \left(\frac{a_{Na}}{a_H} \right)_L$$

Im Grenzfalle, in welchem einerseits die Lösung sehr verdünnt und andererseits der Austauscher nur eine geringe Beladungskapazität besitzt, werden die Aktivitäten gleich den Konzentrationen. In diesem Falle würde also keinerlei selektive Trennwirkung vorhanden sein. In Wirklichkeit ist aber die Ionen-Konzentration im Austauscher sehr hoch, und in der Regel auch die Lösung selbst so konzentriert, daß die Aktivitäten nicht mehr durch die Konzentrationen ersetzt werden können. Unter Zuhilfenahme der Aktivitätskoeffizienten μ erhalten wir aus (6)

$$\left(\frac{c_{Na}}{c_H} \right)_A \cdot \left(\frac{c_{Cl}}{c_{Na}} \right)_L = \left(\frac{c_H}{c_{Na}} \right)_A \cdot \left(\frac{c_{Na}}{c_H} \right)_L = K \quad (7)$$

¹⁷⁾ Z. anorg. Chem. 103, 129 [1918].

¹⁸⁾ Science 108, 439 [1948].

¹⁹⁾ C. Krishnamoorthy u. R. Overstreet, Soil Sci. 68, 307 [1949].

²⁰⁾ Soil Sci. 69, 379 [1945].

²¹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 69, 2830 [1947].

Man kommt derart wieder zu der Form des Massenwirkungsgesetzes. Aber die Größe K ist nunmehr keine Konstante mehr, sondern eine Funktion der Aktivitätskoeffizienten bzw. der Konzentrationen selbst. Innerhalb eines beschränkten Konzentrationsbereiches kann man jedoch K als hinreichend konstant annehmen.

Bei Anwendung von (6) auf zweiwertige Kationen (Calcium) erhalten wir zunächst analog:

$$\frac{(c_{Ca})_A}{(c_H)^2_A} \cdot \frac{(c_H)^2_L}{(c_{Ca})_L} = \frac{(\gamma_H)^2_A}{(\gamma_{Ca})_A} \cdot \frac{(\gamma_{Ca})_L}{(\gamma_H)^2_L} = K \quad (8)$$

Daraus ergibt sich, wenn wir die Molenbrüche:

$$x_A = \frac{(c_{Ca})_A}{(c)_A} \quad x_L = \frac{(c_{Ca})_L}{(c)_L}$$

mit $(c)_A$ = Gesamtkapazität des Austauschers und $(c)_L$ = Gesamtkonzentration der Lösung einführen, die Gleichung:

$$\frac{(1-2x_L)^3}{(1-2x_A)^3} \cdot \frac{(c)_L}{(c)_A} = K \frac{x_L}{x_A} \quad (9)$$

Die graphische Darstellung einer Meßreihe von *Bauman und Eichhorn*²¹⁾ ist in Bild 3 wiedergegeben. Man entnimmt daraus eine gute Reproduzierbarkeit der Gleichung (9).

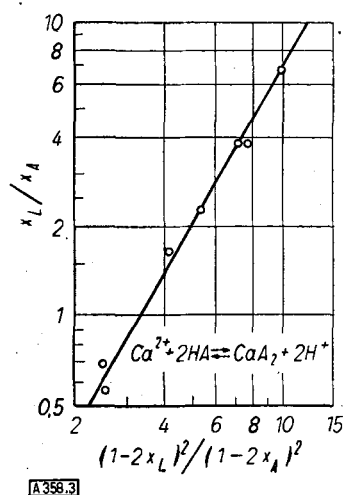


Bild 3. Konzentrationsabhängigkeit des Austauschgleichgewichtes

Das Bemerkenswerte an dieser Theorie ist, daß die Massenwirkungskonstante K (falls man hier überhaupt von einer Konstanten sprechen kann) einfach als das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten der beiden Ionen in den beiden Phasen erscheint. Nun sind zwar die Aktivitätskoeffizienten in der festen Phase nicht bekannt. Für eine qualitative Prüfung kann man aber annehmen, daß diese von der gleichen Größe wie die Aktivitätskoeffizienten in der Flüssigkeit bei entsprechender Konzentration sind. Auf diese Weise erklärt sich auch, daß innerhalb der Alkalien-Reihe das Cäsium die größte und das Lithium die kleinste Massenwirkungskonstante besitzt.

Zu einem ganz ähnlichen Resultat hinsichtlich der Größe der Austausch-Konstanten gelangen empirisch *Boyd, Schubert und Adamson*²³⁾. Sie fanden, daß die freie Energie bzw. der Logarithmus der Massenwirkungskonstanten innerhalb der Alkalien-Reihe mit dem reziproken Wert des wirksamen Ionenradius, der in der *Debye-Hückelschen* Formel für die Aktivität vorkommt, variiert. Allerdings enthalten ihre Berechnungen einige Fehler, wie *Kressman und Kitchener*⁹⁾ festgestellt haben; doch wird das Resultat im Endergebnis nur insofern entstellt, als die Werte an Stelle auf einer Geraden auf einer schwach gekrümmten Kurve liegen.

Neben diesen Theorien, die vom Massenwirkungsgesetz ausgehen, wurden auch noch Theorien aufgestellt, die auf kinetischer und statistischer Grundlage beruhen (*E. N. Gapon*²²⁾, *H. Jenny*²³⁾ und *L. E. Davis*²⁴⁾). Darauf soll hier nicht näher eingegangen werden. Erwähnt sei nur, daß man für einwertige Ionen wieder zum Massenwirkungsgesetz kommt, während für zweiwertige Ionen ein davon etwas verschiedener Ausdruck gefunden wird.

Bei allen Theorien darf aber nicht vergessen werden, daß es sich immer um mehr oder minder grobe Annäherungen an die Wirklichkeit handelt, so daß man immer nur eine beschränkte Gültigkeit erwarten darf. Für die Praxis ist eine solche Näherung meist ausreichend.

c) Die Austauschgeschwindigkeit

Neben dem Austauschgleichgewicht spielt die Reaktionsgeschwindigkeit eine nicht minder große Rolle. Der zeitliche Verlauf des Austausches wird durch den langsamsten Vorgang bestimmt. Nach den Untersuchungen von *G. E. Boyd, A. W. Adamson und L. S. Myers*²⁵⁾ ist bei Konzentrationen von etwa 0,1 n die Diffusion im Inneren des Austauschers der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang, während bei Konzentrationen von etwa 0,003 n die Diffusion durch den die einzelnen Körner umgebenden Film maßgebend ist. Rein formell stimmt der erste Fall mit einer monomolekularen Reaktion, der zweite Fall mit einer bimolekularen Reaktion überein, obgleich es sich hierbei keineswegs um eine chemische Reaktion handelt. Genaue Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit haben insbesondere *W. Juda und M. Carron*²⁶⁾ durchgeführt und das Vorliegen einer bimolekularen reversiblen Reaktion bestätigt. Die Halbwertszeit eines Austauschprozesses liegt etwa in der Größenordnung von 1 min, in vielen Fällen sogar noch darunter. Die Austauschgeschwindigkeit folgt in jeder Hinsicht den Gesetzen der Diffusion, d. h. sie wird größer mit steigender Temperatur. Die gute Temperaturbeständigkeit der Austauscher erlaubt ohne weiteres die Anwendung höherer Temperaturen. Die Austauschgeschwindigkeit erhöht sich merklich mit der Strömungsgeschwindigkeit bzw. der Rührung, weil die Stärke des Films, durch welchen die Ionen diffundieren müssen, mit wachsender Rührgeschwindigkeit verkleinert wird.

Diese Aussagen haben nur Gültigkeit, solange es sich um einen stark sauren Austauscher handelt. Bei Austauschern mit schwachem Säurecharakter sind nur wenige austauschfähige Wasserstoff-Ionen frei vorhanden. Deshalb wird eine wesentlich kleinere Austauschgeschwindigkeit beobachtet, weil jetzt die Dissoziationsgeschwindigkeit die entscheidende Rolle spielt.

3. Die Trennung mit Ionen-Austauschern

a) Allgemeines

Umfangreiche Anwendung haben die Austauscher im Laboratorium zur Trennung von chemischen Stoffen gefunden. Hier unterscheidet man die totale Abtrennung eines Ions von einem oder mehreren anderen Ionen und die selektive Trennung mehr oder minder ähnlicher Ionen voneinander. Eine totale Trennung ist nur dann möglich, wenn die verschiedenen Ionen sich gänzlich verschieden verhalten (wie z. B. Kationen und Anionen). Davon macht man vor allem bei der analytischen und präparativen Trennung Gebrauch (s. unten). Insbes. werden die Ionen-Austauscher dann angewandt, wenn der einfache Austausch zunächst nur einen kleinen Trenneffekt zeigt, der dann durch geeignete apparative Anordnung verstärkt wird. Man bedient sich dabei eines Vervielfältigungsverfahrens, das von der chromatographischen Analyse her bekannt ist und von *G. M. Schwab und K. Jockers*²⁷⁾ erstmalig beim Kationenaustausch an Aluminiumoxyd angewandt wurde. Der Austauscher, der je nach Verwendungszweck entweder in der Wasserstoff-Form vorliegt, oder mit irgendeinem passenden Ion beladen ist, wird in eine Säule geschichtet. Die erste Phase des Trennprozesses ist der eigentliche Adsorptionsvorgang, bei welchem die zu trennenden Ionen-Lösung von dem einen Ende her durch die Säule geschickt wird, wobei die Ionen adsorbiert bzw. gegen das ursprünglich im Austauscher festgehaltene Ion ausgetauscht werden. Man wendet eine begrenzte Lösungsmenge derart an, daß nur einige Prozent der Austauscher-Masse am Eintrittsende umgeladen werden. Dazu ist ein entspr. langsames Durchströmen erforderlich, das bei einem Rohr von etwa 1 cm Durchmesser in der Regel etwa bei 1 Tropfen pro sec. liegt. Daran anschließend

²²⁾ J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 3, 144 [1933].

²³⁾ J. Phys. Chem. 40, 501 [1936]. ²⁴⁾ J. Phys. Chem. 49, 473 [1945].

²⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. 69, 2836 [1947].

²⁶⁾ J. Amer. Chem. Soc. 70, 3295 [1948].

²⁷⁾ Diese Ztschr. 50, 546, 691 [1937].

folgt der eigentliche Entwicklungsprozeß, indem man eine Lösung folgen läßt, welche ein anderes, meist das Wasserstoff-Ion, enthält. Dieses Ion verdrängt nun die am Eintrittsende adsorbierten Ionen und schiebt sie vor sich her gegen das Austrittende. Im Verlauf des Durchströmens werden die Ionen nun zu wiederholten Malen ein- und ausgetauscht. Das zuerst am anderen Ende ankommende Ion ist das, welches die geringste Affinität zum Austauscher besitzt, und das letzte dasjenige, welches die größte Affinität hat²⁸⁾.

b) Die Theorie der Trennung

Wir untersuchen zweckmäßig zunächst nicht den Trennvorgang selbst, sondern die Umladung, bei der ein in einer Säule befindlicher, mit dem Kation M beladener Austauscher durch Passieren einer Lösung, die das Kation N enthält, in einen mit N-Ionen beladenen Austauscher übergeführt wird. Im wesentlichen gilt es, zunächst die Vorgänge in der eigentlichen Umladungszone zu erfassen. Ist man damit vertraut, so macht es keine Schwierigkeiten, zum eigentlichen Trennprozeß überzugehen.

Ein derartiger Austauschvorgang kann mathematisch beschrieben werden durch die Differentialgleichung

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} \cdot dx \cdot dt + \frac{\partial C_L}{\partial x} \cdot v \cdot f \cdot dx \cdot dt = - \frac{\partial C_L}{\partial t} \cdot f \cdot dx \cdot dt$$

In der Gleichung bedeuten C_A die Konzentration eines Ions in der festen Phase und C_L die in der flüssigen Phase, v die Strömungsgeschwindigkeit und f den Bruchteil des freien Zwischenraums zwischen den Körnern des Austauschers. Die Gleichung besagt, daß in einem kleinen Volumenelement von der Länge dx in der Zeit dt die Summe des Konzentrationszuwachses in der festen Phase durch Austausch (1. Glied) und in der flüssigen Phase durch den Flüssigkeitstransport (2. Glied) gleich ist der Abnahme der Konzentration in der flüssigen Phase durch Austausch (3. Glied).

Zur nicht ganz einfachen Lösung der Gleichung nimmt J. E. Walter²⁹⁾ an, daß der Zusammenhang zwischen c_A und c_L durch das Massenwirkungsgesetz gegeben ist; er setzt also voraus, daß sich das Gleichgewicht an allen Stellen spontan einstellt.

Bild 4 gibt den Konzentrationsverlauf von c_A in Abhängigkeit vom Abstand x von der Eintrittsstelle wieder (ausgezogene

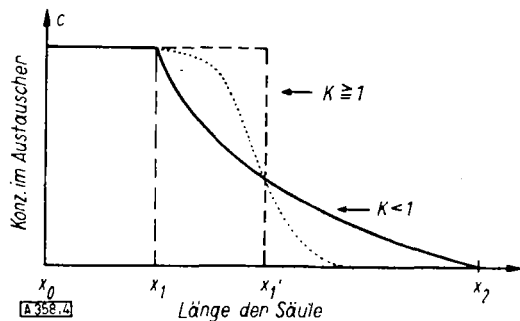


Bild 4. Konzentrationsverlauf beim Umladen einer Austauschersäule

Kurve). Dabei ist angenommen, daß die Massenwirkungskonstante $K < 1$ ist, daß also das Gleichgewicht zu Gunsten des ursprünglich adsorbierten Ions verschoben ist. Der waagrechte Verlauf der Beladungskurve zwischen x_0 und x_1 zeigt an, daß in diesem Gebiet der Austauscher bis zum Sättigungswert umgeladen ist. Daran anschließend folgt von x_1 bis x_2 das eigentliche Gebiet des Umtausches, innerhalb dessen die Konzentration $c_A \sim 1 - 0,5$ abfällt. Anschließend an x_2 folgt das Gebiet, wo noch keinerlei Austausch stattgefunden hat. Der Abfall der Kurve zwischen x_1 und x_2 ist um so steiler, je größer K ist. Ist $K > 1$, ist also das Gleichgewicht zu Gunsten des zu adsorbierenden Ions verschoben, so erfolgt in x_1' ein senkrechter Konzentrationsabfall (gestrichelte Kurve in Bild 4). Wie schon erwähnt, gilt die Theorie nur, wenn sich das Gleichgewicht an allen Stellen eingestellt hat. Das ist praktisch bei sehr langsamer Strömungsgeschwindigkeit der Fall.

²⁸⁾ Adsorptionsmethoden im chem. Laboratorium, W. de Gruyter, Berlin 1943.

²⁹⁾ J. Chem. Phys. 13, 229 [1945].

Geht aber der Austausch mit endlicher Geschwindigkeit vonstatten, so muß der Reaktionsablauf bekannt sein. Wir sagten schon, daß bei kleinen Konzentrationen ein bimolekulares und bei größeren Konzentrationen ein monomolekulares Reaktionsschema vorliegt. Erstere Möglichkeit ist unter speziellen Annahmen für die Geschwindigkeitskonstanten von Walter³⁰⁾ behandelt worden. Er zeigt, daß innerhalb der Reaktionszone die Konzentrationsabnahme durch eine Fehlerfunktion dargestellt werden kann. Eine exakte Lösung gibt H. C. Thomas³¹⁾ an. Die Konzentrationsverteilung erscheint bei ihm als eine Funktion von Bessel-Funktionen und ihren Integralen. Bei einem monomolekularen Reaktionsablauf³²⁾ findet man ebenfalls keine einfache Lösung. Der Konzentrationsverlauf wird durch eine modifizierte Bessel-Funktion in Abhängigkeit von Ort, Zeit und Reaktions- und Durchflußgeschwindigkeit wiedergegeben.

A. J. P. Martin und A. L. M. Synge³³⁾, ferner S. W. Mayer und E. R. Tompkins³⁴⁾ behandeln die Austauschsäule wie eine Rektifikationssäule. Sie denken sich die Säule in lauter einzelne Böden aufgeteilt, innerhalb denen das Verteilungsgleichgewicht eingestellt ist. Obgleich auch diese Theorie die Einstellung des Gleichgewichts fordert (hinreichend kleine Durchströmungsgeschwindigkeit!), so hat sie gegenüber den anderen Theorien den Vorteil größerer Einfachheit und Übersichtlichkeit.

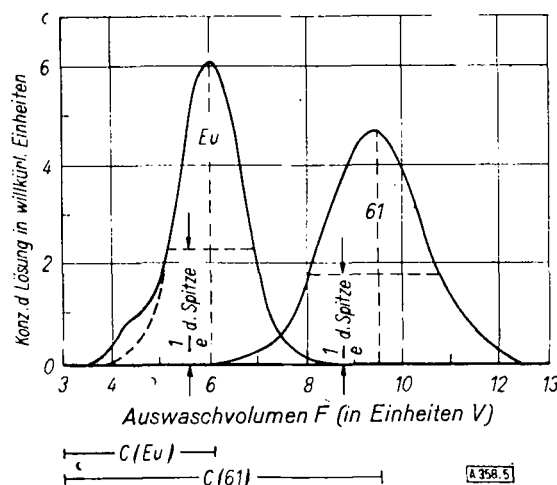


Bild 5. Auswaschkurve für Eu/EI 61

Wir kommen noch einmal auf Bild 4 und die oben angedeuteten Theorien zurück. In der Übergangszone ändert sich die Konzentration entlang einer mehr oder minder steil abfallenden Kurve, die angenähert einer Gaußschen Fehlerkurve entspricht (s. Bild 4, punktierte Kurve, und Bild 5). Der Abfall ist um so steiler, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit und je kleiner die Durchflußgeschwindigkeit ist. Bei monomolekularem Reaktionsverlauf bleibt theoretisch die Steilheit unverändert, wenn die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und die Durchflußgeschwindigkeit um den gleichen Faktor geändert werden. Ist das Gleichgewicht stark zugunsten des erstadsorbierten Ions verschoben, so bleibt die Kurve bei bimolekularem Reaktionsverlauf selbst bei unendlich großer Reaktionsgeschwindigkeit verhältnismäßig flach, während bei monomolekularem Verlauf die Steilheit monoton mit wachsender Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt.

Mit zunehmender Säulenlänge wird die abfallende Kurve monoton flacher, was für das praktische Arbeiten von besonderer Wichtigkeit ist.

Bisher haben wir einen Umladungsprozeß behandelt, bei welchem der M beladene Austauscher in einen N beladenen übergeführt wurde. Um die Wanderung eines Ionenbandes durch eine Austauschersäule zu verfolgen, denken wir uns jetzt noch einen zweiten Prozeß hinzu, der den Austauscher wieder in den ursprünglichen M Austauscher zurückverwandelt. Diese beiden Prozesse folgen unmittelbar aufeinander, wenn man bei einem

³⁰⁾ J. Chem. Phys. 13, 332 [1945].

³¹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 66, 1664 [1944].

³²⁾ G. E. Boyd, L. S. Myers u. A. W. Adamson, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2849 [1947].

³³⁾ Biochemic. J. 35, 1385 [1941].

³⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. 69, 2866 [1947].

z. B. mit Wasserstoff-Ionen beladenen Austauscher ein am Eintrittsende adsorbiertes „Ionenband“ mit einer Säure entwickelt. Dieses Band wandert dann in Form einer Glocken- bzw. Fehlerkurve durch die Trennsäule hindurch, wie es etwa in Bild 5 dargestellt ist. Bei endlicher Reaktions- und Strömungsgeschwindigkeit wird im allgem. eine mehr oder minder steile asymmetrische Glockenkurve resultieren.

Theoretisch ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Kurve, die im allgem. durch die Fortbewegung ihrer Spitze charakterisiert wird, proportional der Strömungsgeschwindigkeit, aber umgekehrt proportional der Affinität des Ions zum Austauscher bzw. dem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten

$$C = \frac{\text{Anzahl der pro cm}^3 \text{ Adsorber adsorbierten Mole}}{\text{Anzahl der pro cm}^3 \text{ Flüssigkeit enthaltenen Mole}} \quad (10)$$

2 Ionen mit verschiedenem C wandern also mit verschiedenen Geschwindigkeiten durch die Säule, worauf die übliche Trennung zweier oder mehrerer Ionen beruht. Je länger die Säule ist, in desto größerem Abstand voneinander werden die verschiedenen Ionen am anderen Ende erscheinen. Die seitlichen Begrenzungen der Bänder werden mit zunehmender durchströmter Länge l flacher, und zwar etwa proportional $\sim l^{0,5}$. Das führt zu einer Verbreiterung der Bänder und, da die gesamte Ionenmenge konstant bleiben muß, zu einer Erniedrigung der Spitze etwa proportional $l^{0,5}$. Allerdings finden E. R. Tompkins, D. H. Harris und J. X. Khyms⁸⁵⁾ nach ihren Experimenten einen etwas größeren Exponenten.

In der Arbeit⁸⁵⁾ wird auch der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit untersucht. Es wurde gefunden, daß das Erscheinen der ersten Spur des Ionenbandes ganz unabhängig von der Durchströmungsgeschwindigkeit ist und nur von dem Volumen der Auswaschflüssigkeit abhängt, das die Säule passiert hat. Die Strömungsgeschwindigkeit hatte bis zu 0,5 ml/cm³ min keinen Einfluß auf die Bandbreite, während bei Werten von 0,75 bis 2,5 ml/cm³ min die Bandbreite linear mit der Strömungsgeschwindigkeit zunahm. Anschließend von 3 bis 4 ml/cm³ min war die Bandbreite wieder konstant. Man wird also zweckmäßig bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 0,5 ml/cm³ min arbeiten, um optimale Bedingungen zu erhalten. Ferner wurde experimentell gefunden, daß die Bandbreite mit dem Logarithmus des Säulenquerschnittes zunimmt.

Als wertvolle Hilfe beim praktischen Arbeiten haben sich einige Beziehungen aus der Theorie von Mayer und Tompkins⁸⁴⁾ erwiesen. Bezeichnet man mit V das Volumen der Flüssigkeit, das sich zwischen den Austauschkörnern einer Kolonne befindet, und nimmt man dieses als Einheit für das Auswaschvolumen, dann erreicht man am Austrittsende gerade dann die maximale Konzentration des ins Auge gefaßten Ions, wenn die Bedingung

$$F_{\max} = C \quad (11)$$

erfüllt ist. Der Verteilungskoeffizient C (s. Gleichung 10) gibt die Anzahl F_{\max} der Einheitsvolumina V an, nach welchen die Spitze des betreffenden Ions erscheint. Für zwei zu trennende Ionen kann man demnach die F_{\max} -Werte leicht ausrechnen, wenn man nur die verschiedenen C-Werte dieser Ionen kennt bzw. experimentell bestimmt hat.

Für Europium wurde z. B. ein C-Wert von 6,20 und für das Element 61 ein solcher von 9,56 gefunden.⁸⁴⁾ Die experimentell bestimmte Auswaschkurve ist in Bild 5 dargestellt. Häufig möchte man den Reinheitsgrad und die gewinnbare Menge der einzelnen Komponenten kennen. Dazu muß man die Verteilungskurve integrieren. Das läßt sich bequem durchführen, wenn man sie als Fehlerkurve betrachtet, was in guter Näherung möglich ist. Dann ergibt sich für das Argument der Fehlerfunktion

$$t = p^{1/2}(F-C) / C(1-C)^{1/2} \quad (12)$$

und wenn C groß ist,

$$t \approx p^{1/2}(F-C) / C \quad (12a)$$

Die Größe p ist nach einer Abschätzung von L. A. Matheson⁸⁶⁾ gegeben durch

$$p = 2C(C-1) / W^2 \quad (13)$$

bzw. wenn C klein ist durch

$$p \approx 2C^2 / W^2 \quad (13a)$$

W bedeutet die Breite der Verteilungskurve bei einem Ordinatenwert, der 1/e des Maximalwertes beträgt, und kann aus der experimentellen Auswaschkurve bestimmt werden. Mit Hilfe von (12) kann man für jeden Wert von F den entspr. Wert von t berechnen und aus einer Tabelle den

⁸⁵⁾ J. Amer. Chem. Soc. 71, 2504 [1949].

⁸⁶⁾ Private Mitt. an Tompkins, J. Chem. Education 23, 32, 92 [1949].

dazugehörigen Ordinatenwert für die Fehlerfunktion entnehmen. Auf Grund der üblichen Normierung dieser Funktionen muß der zunächst gefundene Wert noch durch den Ordinatenwert (0,3989) bei t = 0 dividiert und mit dem Ordinatenwert der Spitze multipliziert werden. In unserem Beispiel findet man für F = 7,46 (Überschnidungspunkt der beiden Kurven):

$$t(\text{Eu}) = \sqrt{104} (7,47-6,08) / \sqrt{6,08 \cdot 7,08} = 2,14$$

$$t(61) = \sqrt{103} (7,47-9,41) / \sqrt{9,41 \cdot 10,41} = 2,00$$

und daraus für die Ordinatenwerte:

$$c(\text{Eu}) = 0,0404 \cdot 6,16 / 0,3989 = 0,63$$

$$c(61) = 0,0540 \cdot 4,72 / 0,3989 = 0,64$$

Die Fläche unter der ersten Kurve beträgt (bis zu F = 7,46) 0,4838, das sind 98,4% der Gesamtfläche bzw. des gesamten Europiums. Ähnlich findet man für das Element 61 den Auswaschanteil an dieser Stelle zu 2,3%. Steigert man die Anzahl der theoretischen Böden, also die Größe p, so kann man natürlich eine weitere Verbesserung der Trennschärfe erzielen.

c) Praktische Beispiele

Im folgenden soll die Trennung anorganischer und organischer Stoffgemische durch Ionen-Austauscher illustriert werden. Zu den schwierigsten Trennungen überhaupt zählt die Isotopentrennung. Daß diese, wenigstens im Prinzip, mit Ionen-Austauschern möglich ist, haben J. T. Taylor und H. C. Urey⁸⁷⁾ bei der partiellen Trennung der Li-, K- und N-(Ammonium-)Isotope gezeigt. Sie verwandten zu ihren Versuchen eine 12 m lange mit Natriumzeolith gefüllte Säule und ließen vom einen Ende her eine 3proz. Lithium-Lösung passieren. Die ersten Spuren, die am anderen Ende zum Vorschein kamen, waren an schwerem Lithium angereichert. Im Anschluß daran wurde mit Kochsalzlösung durchgewaschen, wobei die letzte Menge am leichten Isotop angereichert war. Das Verhältnis ⁷Li: ⁶Li betrug bei der schweren Fraktion 14,1 und bei der leichten 8,8. Trotz der großen Länge der Säule wurde eine relativ geringe Trennung erzielt, weil nicht nach der im theoretischen Teil beschriebenen „Bandmethode“ gearbeitet wurde, sondern nach einem viel weniger wirksamen Restverfahren. K. A. Brewer⁸⁸⁾ konnte dieselbe Trennung bei Anwendung der chromatographischen Bandmethode mit $1/20$ der Säulenlänge erzielen.

Eine Fülle von neueren Arbeiten befaßt sich mit der Trennung der seltenen Erden nach dem chromatographischen Prinzip. Nach anfänglichen orientierenden Versuchen von R. G. Russel und D. W. Pearce⁸⁹⁾, die zunächst nur eine geringfügige Trennung erzielten, gelang es, den primären Trenneffekt durch Anwendung von Komplexen erheblich zu verstärken. Daß komplexgebundene Ionen einen höheren Trennfaktor aufweisen, war bereits seit längerer Zeit bekannt. Russel benutzte Citrat-Komplexe, deren Beständigkeit mit steigendem Atomgewicht zunimmt. Vom Austauscher werden nur die freien und nicht die komplexgebundenen Ionen absorbiert, wobei wegen der größeren Dissoziation diejenigen mit dem kleineren Atomgewicht stärker in der Lösung vertreten sind. Nun adsorbiert aber andererseits auch der Austauscher die leichten Erden stärker. Zusammenwirken dieser beiden Effekte gibt einen verhältnismäßig großen Elementareffekt. Wichtig ist dabei die Einhaltung eines bestimmten p_H -Wertes, der durch das Citrat-Puffergemisch aufrecht erhalten wird. Definieren wir als den Elementareffekt das Verhältnis der Verteilungsfaktoren C (s. Gleichung 10) zweier Kationen, so finden wir für diese Größe z. B. bei der Trennung des Eu vom Element 61 den Wert 1,45 bei Anwendung von Komplexen, während er ohne diese etwa nur den dritten Teil beträgt.

Über die systematischen Arbeiten, die von einem großen Stab von Wissenschaftlern in den USA durchgeführt wurden, ist ausführlich in der Literatur berichtet worden⁹⁰⁾. Mit großem Aufwand an Zeit und Material wurden größere Mengen an spektrelreinen seltenen Erden hergestellt. Die theoretische Plattenzahl der Trennsäulen betrug etwa 240 pro m Säule.

Zirkonium und Hafnium⁴¹⁾ lassen sich ebenso wie Niob und Tantal⁴²⁾ mittels Anionen-Austauscher in Säulen als komplexe, negativgeladene Fluoride voneinander trennen, wenn

⁸⁷⁾ J. Chem. Phys. 6, 429 [1938].

⁸⁸⁾ Private Mitt.

⁸⁹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 65, 595 [1943].

⁹⁰⁾ E. R. Tompkins u. a., ebenda 69, 2769–2874 [1947].

⁴¹⁾ E. Street u. G. T. Seaborg, ebenda 70, 4268 [1948].

⁴²⁾ E. H. Huffman u. R. C. Lilly, ebenda 71, 4197 [1949].

man das Band mit einem Salzsäure-Fluorwasserstoffsäure-Gemisch entwickelt. Daneben kann man Zirkonium und Hafnium auch als vierwertige Kationen mittels Kationen-Austauscher trennen, wobei Salzsäure als Auswäscher angewandt wird. Die Trennung von Radium-Barium-Gemischen⁴³⁾ wurde mit Hilfe der hochselektiv trennwirksamen Citratkomplexe dieser Ionen erreicht.

Der Organiker verwendet die Kunstharz-Austauscher vorwiegend auf dem Gebiet der Eiweiß-Chemie. Auf Grund der Zwitternatur der Aminosäuren, ihrer verschiedenen Basizität und Molekülgröße, sagte schon R. Griessbach⁴⁴⁾ eine Trennung voraus. Unabhängig voneinander bewiesen R. J. Block und K. Freudenberg⁴⁵⁾ als erste, daß man Aminosäuren von anderen Hydrolyseprodukten abscheiden und die basischen von den neutralen und sauren Säuren trennen kann. An Austauschern mit Carboxyl-Gruppen als aktiven Zentren (Wofatit C) gelang es Th. Wieland⁴⁶⁾ und Tiselius⁴⁷⁾, die Aminosäuren Arginin, Histidin und Lysin aus der angesäuerten Hydrolysat-Lösung mit großer Spezifität gegen Wasserstoff einzutauschen. Bei Verwendung desselben Harzes in seiner Kaliumform konnten Arginin und Lysin in neutraler Lösung von Histidin getrennt werden.

S. U. Partridge, R. G. Westall und R. C. Brimley⁴⁸⁾ haben die Trennung von Aminosäuren in mehreren Arbeiten eingehend untersucht. Sie wenden die Prinzipien der Chromatographie auf den Austausch in Säulen an und stellen eine Reihenfolge der Festigkeiten der Bindung an das Kunstharz auf. Bei der Trennung des Dreistoffgemisches Asparaginsäure, Glykokoll, Histidin verfolgten sie Änderungen der Leitfähigkeit und des p_H in einer standardisierten und abwandlungsfähigen Apparatur aus Plexiglas. Ein Hydrolysat handelsüblichen Eialbumins trennten sie zunächst in 7 Fraktionen und gewannen 45,6% der Aminosäuren kristallisiert. Aus diesem kristallinen Anteil konnten sie die reinen Komponenten ebenfalls durch Austausch abtrennen, wobei sie einzelne Fraktionen durch Papierchromatographie analysierten.

Verschiedene Ribosemononucleotide trennt W. E. Cohn⁴⁹⁾ mit Hilfe eines Anionen-Austauschharzes, das gegenüber Kationen-Austauschern folgende Vorteile haben soll: 1) Es sei keine Hydrolyse zu befürchten. 2) Man hätte eine weite Auswahl im Eluierungsmittel hinsichtlich des Anions und des p_H . 3) Die Wiedergewinnung und Konzentrierung der gewünschten Bestandteile sei leichter. Es gelang ihm, ein Isomeres der Adenylsäure zu isolieren.

4. Die Anwendung der Austauscher als Hilfsmittel bei der chemischen Analyse

a) Allgemeines

O. Folin und R. D. Bell⁵⁰⁾ entfernten Kreatinin aus Urin durch Adsorption an Permutit, weil Kreatinin bei der Bestimmung des Ammoniaks nach der bekannten Nessler-Methode stört. Neben der Entfernung von Stoffen, welche den Analysengang beeinträchtigen, kann man Ionen-Austauscher in der Analyse verwenden zum quantitativen Austausch eines schwer bestimmbaren Ions durch ein leicht bestimmbares oder zur Trennung schwer trennbarer Ionen.

b) Spezielle Beispiele

S. J. Gaddis⁵¹⁾ hat gezeigt, daß ein Anionen-Austauscher, der mit Schwefelwasserstoff beladen ist, in der Halbmikroanalyse zur Fällung der Schwefelwasserstoff-Gruppe herangezogen werden kann. Bei der nachfolgenden Säure-Behandlung wird der Austauscher stark angegriffen.

Zur Entfernung der den Analysengang störenden Phosphorsäure dampft man nach R. Klement⁵²⁾ das Filtrat der Schwefelwasserstoff-Gruppe zur Trockne, löst salzsauer auf und schickt

durch eine Säule mit KS-Wofatit, der alle Kationen zurückhält und sie gegen Wasserstoff austauscht. Nachdem die durchfließende Phosphorsäure restlos ausgewaschen wurde, holt man die Ionen mit Säure wieder heraus und fängt sie getrennt auf. Auf ähnliche Weise können auch andere störende Säuren wie Weinsäure u. dgl. entfernt werden.

Auch in der quantitativen Analyse hat der Ionenaustausch Eingang gefunden. Hat man eine reine Salzlösung, deren Kation nicht direkt titrimetrisch bestimmt werden kann, so tauscht man das betreffende Ion in einer Austauscher-Säule gegen das Wasserstoff-Ion aus und titriert die abfließende Säure. Zur Probe kann man das adsorbierte Ion wieder mit Salzsäure in Freiheit setzen, die abfließende Lösung durch Eindampfen von der überschüssigen Säure befreien und im Anschluß daran das Chlor-Ion titrieren. Dieses Verfahren ist bes. zur Prüfung der Reinheit eines Salzes geeignet.

Bei der gravimetrischen Sulfat-Bestimmung⁵³⁾ ist es vorteilhaft, wenn man vor der Barium-Ausfällung die anwesenden Kationen mittels Austauscher durch Wasserstoff-Ionen ersetzt, um dadurch die störenden Einschlüsse zu vermeiden.

Bei der quantitativen Analyse schwer trennbarer Elemente, z. B. der seltenen Erden, mit einer Trennsäule, wie sie zu präparativen Zwecken Anwendung findet, kann man durch einen eleganten Kunstgriff⁵⁴⁾ eine vollständige Trennung umgehen. Man fügt der zu trennenden Lösung in Spuren ein radioaktives Isotop von einem der beiden Bestandteile hinzu. Bei der darauffolgenden Trennung begnügt man sich mit einer z. B. 80proz. Abtrennung – man hat dann auch die Gewißheit, daß das zweite Element nicht durchbricht – und bestimmt in dieser Lösung zunächst den Prozentsatz des vorhandenen radioaktiven Isotops und dann die gesamte Menge beider Bestandteile. Man kann daraus die Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung berechnen.

Die Bestimmung von Spurenelementen, z. B. von Kupfer in Milch, kann durch Austauscher wesentlich vereinfacht werden. Man muß dazu nur eine große Menge der betreffenden Flüssigkeit durch eine Austauscher-Säule hindurchschicken. Auf diese Weise kann man das Eindampfen größerer Flüssigkeitsmengen vermeiden.

Bei der organisch-biologischen Analyse werden die Austauscher insbes. zur Entfernung störender Beimengungen herangezogen. Bei der Harnstoff-Bestimmung im Urin durch enzymatische Hydrolyse stört das ursprünglich bereits vorhandene Ammoniak. Nach G. E. Jounberg⁵⁵⁾ kann man es durch Austausch an Permutit entfernen. Auch Verunreinigungen oder Begleitstoffe, die häufig bei Farbreaktionen stören, lassen sich ähnlich beseitigen. Bei der Morphin-Bestimmung im Urin nach F. W. Oberst⁵⁶⁾ adsorbiert man nach einigen Vorreinigungen das Morphin an Permutit und setzt es in reinem Zustand wieder mit Soda-Lösung in Freiheit. Von neueren Bestimmungen soll noch die Bestimmung der Guanidoessigsäure neben Arginin mittels Natrium-Amberlite JR-100 erwähnt werden⁵⁷⁾.

5. Austauscher für präparative und allgemeine chemische Zwecke

Man kann freie Säuren aus ihren leicht zugänglichen Salzen mit Austauschern bequem herstellen. So werden die freie Rhodanwasserstoffsäure aus Kobaltrhodanid⁵⁸⁾, die unterphosphorige Säure und andere Phosphorsäuren aus ihren Salzen dargestellt, indem man die betreffenden Salze durch einen Wasserstoff-Austauscher passieren läßt.

Um verdünnte Lösungen polarer Stoffe zu konzentrieren, schickt man die Lösung durch eine entspr. Säule und eluiert das adsorbierte Ion wieder. Je geringer die Breite der Auswaschkurve ist, desto höher ist die erzielte Konzentrierung. Das Verfahren ist meist der zeitraubenden Eindampfung sehr verdünnter Lösungen vorzuziehen.

Als sehr nützlich haben sich die Austauscher für die Wiedergewinnung wertvoller Chemikalien erwiesen, z. B. für

⁴³⁾ E. R. Tompkins, ebenda 70, 3520 [1948].

⁴⁴⁾ R. Griessbach, Melland Textilber. 20, 577 [1939].

⁴⁵⁾ R. J. Block u. K. Freudenberg, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 51, 252 [1942]; Naturwiss. 30, 87 [1942].

⁴⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 77 B, 539 [1944].

⁴⁷⁾ Experientia 3, 651 [1947].

⁴⁸⁾ Biochemic. J. 44, 418, 513 [1949].

⁴⁹⁾ J. Amer. Chem. Soc. 71, 2275 [1949].

⁵⁰⁾ J. biol. Chemistry 29, 329 [1947].

⁵¹⁾ J. Chem. Educat. 19, 327 [1942].

⁵²⁾ Z. analyt. Chem. 127, 2 [1944].

⁵³⁾ O. Samuelson, Z. analyt. Chem. 116, 328 [1939]; M. Goehring u. I. Darge, ebenda 125, 180 [1943].

⁵⁴⁾ E. R. Tompkins, J. Chem. Educat. 26, 92 [1949].

⁵⁵⁾ J. biol. Chemistry 45, 391 [1921].

⁵⁶⁾ J. Lab. Clin. Med. 24, 318 [1938].

⁵⁷⁾ E. A. H. Sims, J. biol. Chemistry 158, 239 [1945].

⁵⁸⁾ R. Klement, Z. anorg. Chem. 260, 267 [1949].

Silber und Platin, die zur Chlor- bzw. Kalium-Bestimmung benötigt werden. Die Silberchromat-Niederschläge und das Chlorid von der Mohrschen Titration können direkt durch eine Wasserstoff-Austauschersäule⁵⁹⁾ geschickt werden, wobei sich der Niederschlag auflöst und das Silber vom Austauscher aufgenommen wird. Die Kalium-chloro-platinat-Niederschläge und überschüssige Chloro-platinsäure werden am besten an der Chlorid-Form eines Anionen-Austauschers adsorbiert.

Zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten von komplexen Salzen, z. B. der Citrat-Komplexe der seltenen Erden⁶⁰⁾, kann das Austauscher-Verfahren herangezogen werden. Bekanntlich tauschen nur die Ionen aus, welche in freier Form vorliegen, und nicht die komplexgebundenen. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes läßt sich aus den Meßresultaten die Dissoziationskonstante ermitteln.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei den Chromsalz-Komplexen, wie sie in der Gerbereitechnik verwandt werden. Hier kommt das Chrom als Kation, in ungeladenem Zustand und als Anion vor, und für den Gerber ist es wichtig, die Verhältnisse genauer zu kennen. K. A. Gustavson⁶¹⁾ schickte die Lösung zunächst durch ein Kationenharz und anschließend durch ein Anionenharz, wobei nacheinander die kationischen und die anionischen Chrom-Ionen gebunden werden, während die ungeladenen die Säule unverändert passieren. Diese Methode ist nicht ganz exakt, da sich immer ein Gleichgewichtszustand einzustellen trachtet, durch den das entfernte Ion nachgebildet wird. Bei raschem Arbeiten erzielt man für das praktische Arbeiten hinreichend genaue Resultate.

„Destilliertes Wasser“ wird durch aufeinanderfolgende Anwendung von Kationen- und Anionen-Austauscher hergestellt, wobei eine Leitfähigkeit von 10^{-6} Ohm erreicht werden kann.

In der organischen Chemie stellt der mit Wasserstoff beladene Austauscher einen für viele Reaktionen sehr wirksamen Katalysator dar⁶²⁾, der im Prinzip dieselbe Wirkung besitzt wie die freien Wasserstoff-Ionen. Er kann angewandt werden zu Veresterungen, Umesterungen und Esterverseifungen, zur Acetal-Synthese, Zucker-Inversion u. dgl. Der Katalysator kann durch einfache Filtration nach Beendigung der Reaktion wieder entfernt werden. Daneben erlaubt die gute Hitzebeständigkeit der Austauscher ein einfaches Abdestillieren der Reaktionsprodukte. Ein besonderer Vorteil liegt in der Anwendung auf säureempfindliche Substanzen, die bei Einwirkung freier Säure verharzen würden. So kann z. B. der Furfurylalkohol direkt mit Essigsäure verestert werden; wenn die Ausbeute auch nur 10 bis 20% beträgt, so ist doch keinerlei Harzbildung zu beobachten.

In der Alkaloid-Chemie benutzt man zur Erhöhung der Löslichkeit der freien Basen wässrig-alkoholische Lösungen

(schon E. Ungerer⁶³⁾ hatte auf die Störungen hingewiesen, die ausgefallene Alkaloide bei seinen Versuchen mit anorganischem Austauschmaterial bewirkten). Bis zu 80% der Alkaloide Morphin, Atropin, Scopolamin gewannen N. Applezweig und S. Ronzone⁶⁴⁾ aus dem ausgesäuerten Extrakt der Rohdroge durch Ionenaustausch mit Zeokarb der Permutitkompanie.

Nach Herzog⁶⁵⁾ wird Nicotin aus Tabakrauch durch leicht oxydierte, also endständige Carboxyl-Gruppen enthaltende Cellulose gebunden.

Die organischen Ionenaustauscher haben bei der Vitamingewinnung und -Anreicherung häufig eine höhere Kapazität und bessere spezifische Wirkung als die anorganischen Austauscher. Aus Molke kann zunächst Laktoflavin durch Wofatit KS⁶⁶⁾ gebunden und anschließend das Vitamin B₁ durch basisches Harz festgehalten werden. Das amerikanische Produkt Amberlite I. R. 100 H. war ebenfalls sehr geeignet zur Trennung der Vitamine B₁ und B₂. Harzaustauscher haben außerdem gegenüber Zeolith den Vorteil, daß das Vitamin mit flüchtiger Salzsäure wieder gewonnen werden kann, die sich erheblich leichter entfernen läßt als die sonst erforderlichen Mengen Natriumchlorid-Lösung⁶⁷⁾.

Zur Gewinnung von Ascorbinsäure werden basische Harze verwendet, nachdem der rohe Citruspreßsaft zuvor mit einem Kationenaustauscher entbast wurde. Die Oxydation einer empfindlichen Säure kann vermieden werden, wenn man den Anionen-Austauscher mit SO₂ oder H₂S vorbehandelt und ihm so eine Reduktionswirkung verleiht.

Vor allem in der Lebensmittelindustrie verwendet man Austauscher zur Entfernung störender Ionen. In seiner Monographie gibt R. Griessbach⁶⁸⁾ einen Überblick über die Verwendung von „Austauschabsorbentien in der Lebensmittelindustrie“, in der er auch die Rolle der organischen Austauschharze eingehend schildert und in zahlreichen Literaturangaben und Patenthinweisen auch die ausländische Literatur weitgehend berücksichtigt. Weiterhin findet man Beispiele für die Gewinnung brauchbarer Lebensmittel durch eine Austausch-Entsälzung sonst wertloser Fruchtsäfte, die sich danach zu schmackhaften Sirupen einengen lassen.

Eine Monographie über das gesamte Gebiet der Ionen-Austauscher wurde von F. C. Nachod⁶⁹⁾ herausgegeben. Die einzelnen Kapitel, die von verschiedenen Autoren abgefaßt wurden, vermitteln ein umfassendes Bild vom heutigen Stand der Ionen-Austauscher in Theorie und Praxis. Die Schrift zeigt deutlich, wie stürmisch die Ionen-Austauscher sich während der letzten Jahre entwickelten und welche Bedeutung sie gegenwärtig erlangt haben.

Eingeg. am 9. Mai 1951

[A 358]

⁵⁹⁾ O. Samuelson, Ph. D. Dissert., Horsal, Schweden 1944.

⁶⁰⁾ E. R. Tompkins u. S. W. Mayer, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2859 [1947].

⁶¹⁾ Svensk Kem. Tid. 58, 274 [1946]; Chem. Abstr. 41, 7799 [1947].

⁶²⁾ S. Sussman, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 38, 1228 [1946].

⁶³⁾ Kolloid-Z. 36, 228 [1925].

⁶⁴⁾ Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 38, 576 [1946].

⁶⁵⁾ Schwed. Pat. 250/360 v. 3. 5. 1944.

⁶⁶⁾ I. G. Wolfen u. Tropp, DRP 78593 v. 20. 11. 1944.

⁶⁷⁾ D. S. Herr, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 37, 631 [1945].

⁶⁸⁾ Ion Exchange, Acad. Press New York 1949.

Autoradiochromatographie

Von Dr. phil. H. WEIL, London, und TREVOR I. WILLIAMS, Oxford, B. A., B. Sc. Ph. D.

Papierchromatogramme, welche radioaktive Isotope enthalten, lassen sich durch ihre Wirkung auf Photoschichten sichtbar machen. Die Versuchstechnik und einige bisher erzielte Erfolge der Autoradiochromatographie werden geschildert.

Grundlagen der Autoradiochromatographie

Die Radiochromatographie ist eine Verbindung von Chromatographie und Radiometrie. Sie scheint von R. Lindner^{1, 2)} erstmals beschrieben worden zu sein (vgl. auch^{3, 4)}). Als Radiometrie wird nachstehend die qualitative und quantitative Bestimmung von Substanzen durch ihre radioaktive Strahlung bezeichnet, während Chromatographie im weitesten Sinne des Wortes gebraucht wird⁵⁾.

¹⁾ R. Lindner, Z. Physik. Chem. 194, 51 [1944].

²⁾ R. Lindner, diese Ztschr. 62, 387 [1950].

³⁾ H. Weil, Canad. Chem. Process Ind. 33, 1036 [1949].

⁴⁾ H. Weil, Atomics [London] 1, 230, 345 [1950].

⁵⁾ L. Zechmeister: Progress in chromatography 1938–1947. London, 1950.

Bei radiochromatographischen Trennungen handelt es sich in der Regel um Trennungen von Substanzen, denen relativ kleine Mengen radioaktiver Indikatoren, häufig aktive Isotope, zugesetzt wurden. Dadurch wird die Bestimmung der in „Zonen“ chromatographisch angesammelten Substanzen wesentlich erleichtert. Mit ihrer Hilfe gelingt es auch unsichtbare Zonen farbloser Substanzen zu erkennen. Ob solche Bestimmungen auf Zonenfeststellungen und qualitative Identifizierung beschränkt sind oder auch auf quantitative Ermittlungen ausgedehnt werden können, ist für die Zukunft der Autoradiochromatographie ausschlaggebend.