

# Deutsche Bunsen-Gesellschaft, Diskussionstagung über „Ionenaustausch“

Grosse-Ledder, 29.-31. Oktober 1952

**R. GRIESSBACH**, Wollfen: *Entwicklung und Probleme der Austauschadsorbentien.*

Der einleitende Vortrag gibt einen umfassenden Überblick über das gesamte Gebiet des Ionenaustauschs. Die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten für Ionenaustauscher in Technik, Forschung, Lebensmittelindustrie, auf biologischem Gebiet und in der Medizin werden im einzelnen angeführt. Es folgt eine ausführliche Übersicht über die historische Entwicklung. Die Herstellung synthetischer Austauscher wird in ihren Grundzügen behandelt. Hinsichtlich der Struktur werden die extramembranen Töne den intramembranen mineralischen und Kunstharz-Austauschern gegenübergestellt. Es wird hingewiesen auf eine Reihe von Anomalien, die bei theoretischer Behandlung und technischer Verwendung berücksichtigt werden müssen, bzw. deren Ursachen noch nicht völlig aufgeklärt sind. Für die künftige Entwicklung knüpfen sich besondere Hoffnungen an die Züchtung selektiver Austauscher, die Entwicklung von Austauschermembranen und an Arbeiten in nichtwässrigen Lösungsmitteln. Es besteht weiter der Wunsch nach einer „Klaviatur“ von Austauschern abgestufter Basen- bzw. Säurestärke, verbunden mit einer Normung der zahlreichen Handelstypen.

**Aussprache:**

Auf eine Anfrage von **F. Runge**, Halle, berichtet **G. Manecke**, Berlin, über Entsalzung von Meerwasser. Während Verwendung von Ionenaustauschersäulen zu kostspielig ist, führt Elektrodialyse mit Anionen- und Kationenaustauscher-Membranen zum Ziel. Das Verfahren wird in USA bereits angewendet. Das Prinzip ist das gleiche wie beim Membranakkumulator. **W. Lausch**, Berlin, berichtet über Austauscher, die auf dem Wege der Komplexadsorption Schwermetall-Ionen selektiv aufnehmen (enthalten z. B. Phthalocyanin- oder Porphyrin-Gerüst), sowie über Versuche asymmetrischer Synthesen mit Ionenaustauschern. **B. Sansoni**, Regensburg, hat Ionenaustauschvorgänge in organischen Lösungsmitteln und Schmelzen (z. B. geschmolzenem Harnstoff) untersucht. Die unterschiedliche Bindung anorganischer Ionen zum Lösungsmittel konnte unter Verwendung handelsüblicher Ionenaustauscher zu fast quantitativen Trennungen (z. B. Co/Ni) ausgenutzt werden.

**G. E. BOYD**, Oak Ridge: *Gleichgewichts- und kinetisches Verhalten vernetzter hochpolymerer Ionenaustauscher.*

**Austauschgleichgewichte:** Untersucht wird die Frage nach den Ursachen für die Selektivität von Austauschern (bevorzugte Aufnahme eines Ions gegenüber einem anderen). Die exakte thermodynamische Behandlung zeigt, daß für den Selektivitätskoeffizienten zwei Terme entscheidend sind, die als „osmotische freie Energie“ und „freie Energie der interionischen Wechselwirkung“ bezeichnet werden. Hiervon enthält der erste den Quellsdruck (Druckdifferenz zwischen Austauscherinnerem und Lösung) und die Differenz der stöchiometrischen partiellen Molvolumina der beiden konkurrierenden Ionen gleichen Vorzeichens, der zweite das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten beider Ionen im Austauscher. Es soll entschieden werden, welcher beider Terme stärker ins Gewicht fällt.

Der Quellsdruck von Austauschern wird aus isopiestic Messungen (**Robinson** und **Stokes**) berechnet. Hierbei wird der relative Wasserdampfdruck einmal über dem vernetzten Austauscher, zum anderen über einem analogen, jedoch praktisch unvernetzten Austauscher gemessen. Es ergibt sich eine lineare, vom Gegenion unabhängige Beziehung zwischen Quellsdruck und (pyknometrisch bestimmten) Äquivalentvolumen.

Im Vergleich mit experimentell bestimmten Selektivitätskoeffizienten zeigt das Einsetzen der berechneten Quellsdrücke (bis 160 atm), daß der Beitrag der osmotischen freien Energie verschwindet gegenüber der der interionischen Wechselwirkung, die demnach für die Selektivität entscheidend ist.

Auf anderem Weg geht **Gregor**<sup>1)</sup> vor, der an Stelle der stöchiometrischen partiellen Molvolumina die der hydratisierten Ionen einsetzt und entsprechend die Aktivitätskoeffizienten im Austauscher anders definieren muß. Dann überwiegt die osmotische freie Energie bei weitem. Der Unterschied in der Behandlung ist rein formal. **Gregors** Theorie ist äußerst wertvoll für qualitative Betrachtungen. Für die quantitative Weiterführung erscheint es dem Vortragenden besser, an den stöchiometrischen partiellen Größen festzuhalten.

**Kinetik:** Selbstdiffusionsvorgänge werden mit radioaktiver Indizierung untersucht. Dies Verfahren vermeidet Störungen durch unterschiedliche Quellung und Gradienten von Aktivitätskoeffizienten. Ein Leuchtmassezähler erhöht die Genauigkeit gegenüber Geiger-Müller-Zählern wesentlich. Aus Beobachtungen der Isotopenaustauschgeschwindigkeit an kugelförmigen Teilchen wer-

den die Selbstdiffusionskoeffizienten, aus Messungen bei verschiedener Temperatur die Aktivierungsenergien berechnet. Eine Anzahl von Beobachtungen über die Abhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten von Ladung und Größe des Ions, Vernetzung, Größe der funktionellen Gruppen, Gegenwart anderer Ionen, sowie über die Selbstdiffusion von Wasser (an  $H_2^{18}O$ ) u. ä. werden mitgeteilt.

**Aussprache:**

**G. Dickel**, München, wendet ein, daß aus den isopiestic Messungen nicht der Quellsdruck, sondern die Differenz zwischen Quellsdruck und osmotischem Druck bestimmt wird. Er berichtet über Bestimmung der Quellsentropie aus dieser Größe und Messung der Quellsentropie. **E. Wicke**, Göttingen: Trenneffekte zwischen zwei Ionen kommen dadurch zustande, daß deren Hydratation in Lösung und Austauscher verschieden ist und daß im Austauscher ein Teil der Hydrathülle abgesichert und durch polare Gruppen des Austauschers ersetzt wird.

**H. DEUEL**, Zürich: *Selektives Verhalten von Ionenaustauschern.*

Der Einfluß von Konstitution und Ladungsdichte (Kapazität) auf die Ionenselektivität wird untersucht an Polyacrylsäure-Polymerisaten und an durch Vernetzen von Polysacchariden gewonnenen Austauschern. Die Herstellung gelingt durch Polymerisation von Acrylsäure-äthylester mit Divinylbenzol und partieller Verseifung, die Polysaccharide (z. B. Carubin) werden mit bifunktionellen Verbindungen (z. B. Epichlorhydrin) vernetzt, Pektine mit Formaldehyd vernetzt, vollständig verestert und dann partiell verseift. Man gelangt so zu Austauscherklassen, deren Vertreter jeweils in Konstitution und Vernetzungsgrad übereinstimmen, jedoch je nach Veresterungsgrad verschiedene Ladungsdichten besitzen.

Auslockungsversuche an den entsprechenden unvernetzten, wasserlöslichen Polyelektrolyten ergeben Anhaltspunkte für die zu erwartende Selektivität und zeigen, daß bereits geringfügige Konstitutionsänderungen die Elektrolytempfindlichkeit entscheidend beeinflussen können.

An den vernetzten Austauschern werden die Selektivitätskoeffizienten für den Austausch  $NH_4^+$  gegen  $H^+$  (Essigsäure) sowie Alkali- und Erdalkali-Ionen (Chloride) experimentell bestimmt. Sie erreichen z.T. sehr verschiedene Werte. An Polyacrylsäureharzen wächst die Selektivität mit der Ladungsdichte, an Pektinsäureharzen liegen die Verhältnisse umgekehrt.

Die Selektivitätskoeffizienten für Kontaktaustausch  $NH_4^+/Li^+$  zwischen einem Carboxylharz (Amberlite IRC 50) und unvernetzten gelösten Polyelektrolyten zeigen ebenfalls eine starke Abhängigkeit von der Ladungsdichte des gelösten Polyanions. Das Polyanion ist zu groß, um in den Austauscher eindringen zu können. Auf die Bedeutung für die Regeneration von Gemischbetten ohne Trennung der Kationenaustauscher von den Anionenaustauschern wird hingewiesen.

**Aussprache:**

**R. Klement**, Regensburg, berichtet über eigene Versuche mit Kontaktaustausch  $Ca^{2+}/K^+$  zwischen Serum und Kationenaustauscher. Das Serum nimmt das ihm entzogene  $Ca^{2+}$  im selben Bindungszustand wieder auf. Auf Anfrage von **K. Haagen**, Leverkusen, ergänzt **Vortr.**, daß die Austauschgeschwindigkeit beim Kontaktaustausch nicht klein ist, evtl. sogar höher sein kann als beim Austausch mit monomerer Elektrolytlösung. **G. Fischer**, Hannover, weist hin auf eigene Untersuchungen über Austauschadsorption im Boden.

**K. HAAGEN**, Leverkusen: *Ionenaustausch an Carboxyl- und Sulfo-Gruppen enthaltenden Kationenaustauschern.*

Messungen der Austauschgeschwindigkeit  $H^+$  gegen  $Na^+$  zeigen einen großen Unterschied zwischen Austauschern mit Carboxyl- und solchen mit Sulfo-Gruppen. Der langsamere Austausch an Carboxylharzen wird erklärt mit Behinderung der Diffusion im Austauscher infolge wesentlich geringerer Quellung und damit geringerer Porenweite. Die Annahme wird gestützt durch Vergleich der Austauschgeschwindigkeiten zweier Carboxylharze verschiedener Porenweite. Für praktische Zwecke kann die Austauschgeschwindigkeit von Carboxylharzen gesteigert werden durch 1) Verwendung feiner gekörnter Materials, 2) Temperaturerhöhung und 3) (falls der Verwendungszweck es erlaubt) Verwendung der stärker gequollenen  $Na^+$ -Form an Stelle der  $H^+$ -Form.

Im Gegensatz zu den Erwartungen tauschen in einem Carboxyl- und Sulfo-Gruppen enthaltenden Harz nicht beide Gruppen gleichzeitig ihre  $H^+$ -Ionen gegen  $Na^+$ -Ionen, sondern die Sulfo-Gruppen zuerst, wie durch Behandlung mit NaCl- und anschließend mit Natriumacetat-Lösung gezeigt werden kann. Der Grund wird in einem direkten Ionenaustausch zwischen benachbarten aktiven Gruppen gesehen. Der Austausch an den Carboxyl-Gruppen verläuft hier jedoch schneller als an reinen Carboxylharzen.

<sup>1)</sup> **H. P. Gregor**, J. Amer. Chem. Soc. 73, 642 [1951].

Einen Überblick über den entscheidenden Einfluß der Affinität der auszutauschenden Ionen zu den aktiven Gruppen gibt der Verbrauch an Regeneriermittel (unter praktischen Bedingungen) für Austauscher, die mit Härtebildnern des Wassers (Ca, Mg) beladen sind. Während  $\text{Ca}^{2+}$  aus der Sulfo-Gruppe durch  $\text{Na}^{+}$  oder  $\text{H}^{+}$  mit etwa demselben Überschuß an Regeneriermittel entfernt werden kann, wird es aus der Carboxyl-Gruppe durch  $\text{H}^{+}$  sehr leicht, durch  $\text{Na}^{+}$  jedoch nur sehr schwer verdrängt.

#### Aussprache:

G. Dieckel, München, regt Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Quellungsvolumens an. Der relativ große Temp.-Koeffizient der Austauschgeschwindigkeit an Carboxylharzen könnte teilweise seine Ursache in wachsender Dissoziation der Carboxyl-Gruppe haben, deren freiwerdende  $\text{H}^{+}$ -Ionen dann durch Einfangen einer Hydrathülle die Quellung erhöhen würden. E. Wicke, Göttingen, bemerkt demgegenüber, daß eine teilweise Dehydratisierung der Ionen mit steigender Temperatur parallel laufen dürfte. K. J. Vetter, Berlin, weist hin auf die Bedeutung des Konzentrationsgefälles der  $\text{H}^{+}$ -Ionen für die Austauschgeschwindigkeit, das im Carboxylharz infolge unvollständiger Dissoziation der  $-\text{COOH}$ -Gruppen geringer ist. — Es wird Einigung darüber erzielt, daß kein Unterschied besteht zwischen einem direkten Austausch benachbarter aktiver Gruppen und der normalen Selbst- oder Gegendiffusion im Austauscher. Diese kann jedoch überlagert werden von Diffusionsvorgängen, an denen sich Anionen und Kationen beteiligen.

K. W. PEPPER und D. REICHENBERG, Teddington: *Der Einfluß des Vernetzungsgrades auf grundlegende Eigenschaften von Kationenaustauschern auf der Basis vernetzter, sulfonierter Polystyrole* (vorgetr. von D. Reichenberg).

Der Grad der Vernetzung ist durch den Gehalt an Divinylbenzol gegeben. Systematisches Variieren des Vernetzungsgrades gibt Aufschluß über dessen Einfluß auf die Eigenschaften des Austauschers. Die spezifische Kapazität bleibt hiervon nahezu unabhängig (Kerne sind durchweg monosulfoniert), verändert wird in erster Linie der Wassergehalt. Die Quellung geht mit steigendem Divinylbenzol-Gehalt zurück (analog verhalten sich nichtsulfonierte vernetzte Polystyrole in Toluol), es besteht ein einfacher linearer Zusammenhang zwischen Wasseraufnahme und Äquivalentvolumen, der für alle Vernetzungsgrade erfüllt ist.

Es wird angenommen, daß nur ein Teil des im Austauscher enthaltenen Wassers „frei“ vorliegt, der andere als Hydrathülle an die Sulfosäure-Gruppen (bzw.  $\text{H}^{+}$ -Ionen) gebunden ist. Die Unterscheidung erscheint physikalisch sinnvoll, da auf drei verschiedenen Wegen befriedigend übereinstimmende Werte für die Größe dieser Hydrathülle gefunden werden:

1) Bei der Aufnahme von Nichtelektrolyt aus einer umgebenden Lösung zeigt es sich, daß diese mit steigender Vernetzung zurückgeht, und zwar stärker als der Wassergehalt des Austauschers. Der Effekt kann quantitativ erklärt werden durch die Annahme, daß der Nichtelektrolyt nur im freien Wasser gelöst ist. Entsprechende Berechnung für Essig-, Propion- und Buttersäure liefern übereinstimmend 4  $\text{H}_2\text{O}$  als Hydrathülle je Sulfosäure-Gruppe.

2) Der Unterschied in den Gegendiffusions-Koeffizienten  $\text{Na}^{+}/\text{H}^{+}$  (berechnet aus Austauschgeschwindigkeit) in verschieden vernetzten Austauschern ist wesentlich größer, als der Änderung des Wassergehalts entspricht. Die Annahme, daß die Diffusion nur durch das freie Wasser erfolgt, führt zu 5  $\text{H}_2\text{O}$  als Hydrathülle je Sulfosäure-Gruppe.

3) Aus der Theorie von Gregor<sup>1)</sup> wird abgeleitet, daß das freie Wasser im Austauscher abnimmt, wenn dieser infolge Beladung mit einem stärker hydratisierten Ion stärker quillt, und zwar beträgt diese Abnahme bei Extrapolation auf null % Divinylbenzol-Gehalt die Hälfte der Zunahme des Gesamt-Wassergehalts. Aus den Quellungsvolumina der  $\text{H}^{+}$ - und  $\text{Na}^{+}$ -Form wird hieraus ein Mindestwert für die Hydrathülle der  $\text{H}^{+}$ -Ionen von 5  $\text{H}_2\text{O}$  berechnet.

#### Aussprache:

F. Helfferich, Göttingen, zeigt, daß sich weitere experimentell beobachtete Effekte (Abhängigkeit des Selektivitäts-Koeffizienten von der Zusammensetzung der Lösung, gegenseitige Beeinflussung der Selbstdiffusions-Koeffizienten von Ionen gleichen Vorzeichens) aus der Theorie von Gregor und der Unterscheidung zwischen freiem und Hydratwasser verstehen lassen. K. Ueberreiter, Berlin, weist darauf hin, daß die Maschenweite nicht einheitlich ist. Statistische Berechnung ergibt jedoch für den vorliegenden Fall eine erstaunlich gleichförmige Verteilungsfunktion, so daß wegen der Charakterisierung der Maschenweite durch den Divinylbenzol-Gehalt nichts einzuwenden ist.

G. MANECKE, Berlin: *Elektronenaustauscher*.

Elektronenaustauscher sind hochmolekulare Verbindungen auf Kunstharzbasis, die, analog der Reaktion des Redoxpaares Hydrochinon/Chinon, je nach Vorbehandlung reduzieren oder oxydieren können (unter Aufnahme bzw. Abgabe von Protonen und Elektronen). Vor Herstellung stabiler Verbindungen dieser Art sind auch mit Redoxsystemen (z. B.  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , Leukome-

thylenblau/Methylenblau) beladene Ionenaustauscher verwendet worden (Redoxaustauscher<sup>2)</sup>).

Von brauchbaren Elektronenaustauschern wird verlangt:

- 1) Schnelle Reaktionsgeschwindigkeit verbunden mit möglichst hoher Kapazität,
- 2) Chemische und mechanische Beständigkeit.

Hier wird berichtet über Polykondensationsprodukte aus Hydrochinon (Pyrogallol, Brenzkatechin), Phenol und Formaldehyd in verschiedenen Mengenverhältnissen. Sie sind den früher von Cassidy<sup>3)</sup> (Polymerisation von Vinylhydrochinon) hergestellten Elektronenaustauschern überlegen.

Die Oxydation bzw. Reduktion der Präparate wurde in schwefelsaurer  $\text{Ce(IV)}$ -sulfat- bzw. Titantrichlorid-Lösung vorgenommen. Beim ersten Behandeln tritt eine z.T. irreversible Oxydation ein, die als Oxydation einkondensierten Phenols zu Chinonmethiden gedeutet wird.

Die Kapazität der Produkte (gemessen durch Reduktionsvermögen gegenüber  $\text{Fe(III)}$ -sulfat in n/1 schwefelsaurer Lösung) nimmt bei Brenzkatechin- und Pyrogallol-Präparaten von Beladung zu Beladung um ca. 10–20 % ab. Einkondensieren von Phenol strigert die Beständigkeit. Als vollständig regenerierbar erwies sich ein Kopolymer von Hydrochinon, Phenol und Formaldehyd im Molverhältnis 1:1:2.

Der Verlauf der Reaktion kann durch potentiometrische Titration gut verfolgt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei allen Produkten annähernd gleich. Das ( $p_{\text{H}}$ -abhängige) Normalpotential charakterisiert das Oxydations- bzw. Reduktionsvermögen der eingebauten elektronenaustauschenden Gruppe.

#### Aussprache:

W. Lautsch, Berlin, berichtet über verschiedene Typen von Präparaten, die in ihrem Verhalten biologischen Stoffen (Katalase, gelbes Ferment u. a.) nahestehen. B. Sansoni, Regensburg, berichtet über Redoxaustauscher, an denen sichtbarer Farbumschlag eintritt. Ausbau zu quantitativer optischer Bestimmung scheint möglich.

R. SCHLÖGL, Göttingen: *Ionenbeweglichkeiten in Austauschern*.

Austauscher in Membranform sind als Studienobjekt besonders geeignet, weil sie durch Einspannen zwischen zwei verschiedenen Lösungen auch stationäre Messungen ermöglichen. Im einzelnen werden folgende Methoden diskutiert:

- 1) Flußmessung: Membran ist eingespannt zwischen Lösungen verschiedener Konzentration. Gemessen wird die Konzentrationszunahme der verdünnteren Lösung. Bestimmt wird der Selbstdiffusionskoeffizient der austauscherfremden Ionen (Anionen in Kationenaustauschern und umgekehrt). Nur für kleine Konzentrationen.
- 2) Leitfähigkeitsmessung (Wechselstrom): Bestimmt wird der Selbstdiffusionskoeffizient der Gegenionen (Kationen in Kationenaustauschern und umgekehrt). Nur für kleine Konzentrationen.
- 3) Überführungsmessung: Liefert Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten beider Ionen. Nur für hohe Konzentrationen.
- 4) Membranpotential-Messung: Membran zwischen Lösungen verschiedener Konzentration. Bestimmt wird das Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten beider Ionen. Beim Verfahren nach Meyer-Sievers<sup>4)</sup> muß es hierfür als unabhängig von der Konzentration angenommen werden. Voitr. gibt eine verbesserte, voraussetzungsärmere Methode an.
- 5) Selbstdiffusions-Messung: Membran zwischen Lösungen der gleichen Konzentration, von denen eine radioaktiv indiziert wird. Gemessen wird das Anwachsen der Radioaktivität in der anderen Lösung. Bestimmt wird der Selbstdiffusionskoeffizient des indizierten Ions.
- 6) Effusions-Messung: Mit radioaktiv indizierter Lösung beladene Membran wird in inaktive Lösung gebracht. Gemessen wird das Anwachsen der Radioaktivität in der Lösung, bestimmt wird der Selbstdiffusionskoeffizient des indizierten Ions.

Mögliche Störungen (asymmetrische Quellung, Gradient der Aktivitätskoeffizienten, Konvektionsleitfähigkeit, Druckgradient des Wassers) werden diskutiert. Sie sind nur in Messungen nach 5 und 6 mit Sicherheit auszuschließen. Die Methoden 1–5 liefern als stationäre Messungen die Produkte aus Selbstdiffusionskoeffizient und Konzentration des Ions in der Membran. (Muß analytisch bestimmt werden).

An Anionen- und Kationenaustauscher-Membranen nach Manecke<sup>5)</sup> werden übereinstimmende Ergebnisse nach den bisher angewendeten Methoden 1, 4 (verbessert), 5 und 6 erhalten.

<sup>1)</sup> B. Sansoni, Naturwiss. 39, 281 [1952].

<sup>2)</sup> H. G. Cassidy, J. Amer. Chem. Soc. 71, 402 [1949].

<sup>3)</sup> K. H. Meyer u. J. F. Stevers, Helv. Chim. Acta 19, 649 [1936].

<sup>4)</sup> G. Manecke, Z. Elektrochem. 55/475 [1951]; Z. physik. Chem., im Druck.

Entsprechend niedrigerem Wassergehalt sind die Selbstdiffusionskoeffizienten im Anionenaustauscher kleiner. In beiden Austauschern sinkt mit wachsender Konzentration die Beweglichkeit der austauscherfremden Ionen, was durch Rückgang der Quellung erklärt werden kann, die anfangs geringe Beweglichkeit der Gegenionen steigt jedoch. Deutung: Durch Coulomb-Kräfte sind die Gegenionen stark an den fixierten Membranladungen lokalisiert, die Austauschwahrscheinlichkeit benachbarter Ionen ist gering. Bei höheren Konzentrationen treten zunehmend auch austauscherfremde und mit diesen nichtlokalisierte Gegenionen auf.

Aussprache:

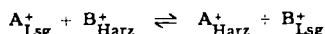
F. Helfferich, Göttingen, gibt ergänzend ein Verfahren an, Diffusionskoeffizienten bei stationären Messungen aus der Anlaufzeit bis zur Einstellung des stationären Zustands zu berechnen bzw. umgekehrt diese Anlaufzeit aus Diffusionskoeffizienten. (F. Helfferich, Z. Elektrochem., im Druck). F. Wolf, Leipzig, berichtet ausführlich über Versuche, Austauschvorgänge durch Leitfähigkeitsmessungen zu verfolgen. Die Ergebnisse an mehrwertigen Ionen machen es wahrscheinlich, daß ein Teil von diesen in „Hauptkanälen“ relativ frei beweglich, ein anderer in Abzweigungen stark lokalisiert ist.

G. DICKEL, München: *Gegenstromaustausch mit Kationen-austauschern.*

Beschreibung einer Anlage zur Trennung schwer trennbarer Kationen durch kontinuierliches Gegenstromverfahren. In einer Säule werden die feste Austauschphase von oben nach unten und die Lösung von unten nach oben (in zeitlich abwechselnder Reihenfolge) gegeneinander bewegt. Das vom Austauscher fester gebundene Ion reichert sich dadurch im unteren Teil der Säule an. Um eine Phasenumkehr zu ermöglichen, wird der Austauscher im untersten Teil der Säule durch von unten einströmende Säure regeneriert, so daß er in reiner  $H^+$ -Form unten austritt, die oben wieder zugefügt werden kann. Dadurch tritt am Oberende der Säule auch nur reine Säure aus, die (nach Konzentrierung) wieder unten zum Regenerieren verwendet wird. Die eigentliche Kationen-Trennung geschieht also nur im Mittelteil der Säule, wo auch im praktischen Betrieb die Lösung der zu trennenden Ionen zugeführt werden muß.

Für das Ionenpaar  $K^+/NH_4^+$  (einfacher Trennfaktor 1,14) wurde in einer Säule von 3,1 m Höhe eine Anreicherung von 50 auf 99,5% erreicht, Länge eines theoretischen Bodens also 7,5 cm (bei Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeit 5,5 cm)!

Der Trenneffekt ist von Austauschgeschwindigkeit und Transport abhängig und läßt sich aus einer eingehenden Theorie\*) vorausberechnen. Diese Theorie setzt voraus, daß sich der Austausch



formal als bimolekulare Reaktion darstellen läßt. Die Rechnung gilt zunächst nur für den stationären Fall, läßt sich jedoch durch nachträgliches Einführen von Randbedingungen auf den praktischen Betrieb mit ständigem Abzapfen ausdehnen.

O. SAMUELSON, Göteborg: *Über die Verwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie, XXV.*

1) Durch Anionenaustauscher in Citrat-Form werden verschiedene Kationen wie  $Fe^{3+}$ ,  $VO^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  komplex gebunden und können quantitativ aus Lösungen, die Alkalimetalle enthalten, abgetrennt werden. (Erdalkalimetalle werden nur bei hohem  $pH$  aufgenommen). Die nun als Citrate vorliegenden Alkalimetalle können durch erneuten Ionenaustausch in Hydroxyde übergeführt und acidimetrisch bestimmt werden.

2) Eine Gruppentrennung für Säuren, Alkohole, Aldehyde und Ketone wird beschrieben. Die Säuren werden durch Behandlung mit einem Anionenaustauscher in Bicarbonat-Form entfernt. Eine Anionenaustauschersäule in Bisulfit-Form läßt die Alkohole passieren und nimmt die Aldehyde und Ketone auf. Die Ketone werden mit heißem Wasser selektiv eluiert.

3) In alkoholischer Lösung wird Acetal von einem Austauscher in Bisulfit-Form nicht gespalten, in wäßriger Lösung ist die Spaltung quantitativ.

4) Die Reaktionen zwischen einem Ionenaustauscher in Bisulfit-Form und verschiedenen Typen von Ketonen werden kurz besprochen.

Aussprache:

Auf eine Anfrage von W. Lautsch, Berlin, berichtet Vortr. über Trennung von Zuckern in einer Anionenaustauscher-Säule in Bisulfit-Form. Die Zucker werden aus alkoholischer Lösung gebunden und durch stufenweises Verdünnen des Lösungsmittels selektiv eluiert. Ähnlich können reduzierende Zucker von störenden Begleitstoffen (z. B. in Bisulfit-Ablauge) abgetrennt und dann in üblicher Weise quantitativ bestimmt werden. B. Sansoni, Regensburg, berichtet über Verwendung farbloser, mit ionogenen Farbreagenzien vorbehandelter Ionenaustauscher in der anorganischen qualitativen Analyse: z. B. ist die Farbreaktion auf  $Co^{2+}$  mit Rhodanid-Anionenaustauscher empfindlicher als die entsprechende in der Lösung.

\*) G. Dickel, Z. Elektrochem. 54, 353 [1950].

T. H. BERSIN, St. Gallen: *Austauschreaktionen unter pharmakologischen Gesichtspunkten.*

Der Ionenaustausch spielt bei der pharmakologischen Wirkung von Arzneimitteln eine bisher zu wenig beachtete Rolle. Das Auftreten von durch Austausch mobilisierten körpereigenen Kationen wird am Beispiel von verschiedenen gut verträglichen Präparaten des kolloidalen Eisenzuckers demonstriert. Nur die anionisches Eisen enthaltenden intravenös injizierbaren Präparate zeigen eine hohe Verträglichkeit; kationisches Eisen setzt wie alle mehrwertigen Kationen Gewebshormone, z. B. Histamin, frei, wirkt daher toxisch. Dem Kontaktaustausch zwischen Organkolloiden unterliegen auch die körpereigenen Gegenanionen (Phosphorsäureester,  $C_4$ -Dicarbonsäuren). Schließlich wurde auf den Austausch von kolloidalen Gegenionen an Kolloiden gegen Mineralsalz-Ionen hingewiesen, wie er bei der Enzym-Substrat-Bindung und Permeabilitätsänderung von Gefäßmembranen durch Kolloide von Plasmaexpandern auftritt.

Aussprache:

K. Schäfer, Heidelberg: Physiologisch wirksame Stoffe (z. B. Novocain) beeinflussen Grenzflächenpotentiale sehr stark (Ergebnis polarographischer Untersuchungen). Es bestehen Beziehungen zwischen Potentialbeeinflussung und physiologischer Wirksamkeit.

U. SCHINDEWOLF, Göttingen: *Ionenaktivitätsbestimmung mit Austauschermembranen.*

Sind zwei Lösungen verschiedener Elektrolytkonzentration durch eine semipermeable Wand getrennt, so stellt sich an dieser ein Membranpotential ein, dessen Größe allein durch die Aktivitäten des durchtrittsfähigen Ions in beiden Lösungen gegeben ist. Unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der fixierten Membranladungen groß ist gegen die Konzentrationen der Lösungen, sind Kationenaustauschermembranen semipermeabel für Kationen, Anionenaustauschermembranen für Anionen. Wird auf der einen Membranseite eine Lösung bekannter Aktivität vorgelegt, so kann aus Potential-Messung die unbekannte Aktivität des durchtrittsfähigen Ions in der anderen Lösung bestimmt werden. Solche Membranelektroden sind damit universell anwendbar, sie können je nach Versuchsbedingungen auf praktisch jedes Ion ansprechen. Die nicht durchtrittsfähigen Ionen beeinflussen die Messung nicht, sie können zu beiden Seiten der Membran verschieden sein. Es stören jedoch Ionen gleichen Vorzeichens, sofern sie in kommensurablen Konzentrationen vorliegen, damit auch evtl.  $H^+$ - bzw.  $OH^-$ -Ionen. Hierdurch sind – je nach  $pH$ -Wert – untere Grenzen des Meßbereichs gegeben und – je nach Konzentrationen der Lösungen – nur beschränkte Unterschiede im  $pH$  beider Lösungen zulässig. Die obere Grenze des Meßbereichs liegt für die besten Membranen\*) etwa bei 0,1 n, darüber hinaus ist die Voraussetzung der Semipermeabilität nicht mehr erfüllt.

Reine Lösungen von K-, Na- und Li-Polyphosphaten verschiedener Kettenlängen wurden hergestellt (z. T. mit Hilfe von Ionenaustauschern) und in diesen die Kation-Aktivitäten mit der Membranelektrode gemessen. Der scheinbare Dissoziationsgrad (elektrochemisch nachweisbares Kation zu Gesamtmenge Kation) nimmt mit wachsender Kettenlänge ab und erreicht einen Grenzwert bei etwa 120  $PO_3$ -Einheiten, der sich bis zu 10000 nicht mehr ändert (0,23 für Na-Salze in n/100 Lsg.). Die erhaltenen Werte für K-, Na- und Li-Polyphosphate unterscheiden sich nur wenig, sie liegen für K am höchsten, für Li am niedrigsten. Das Produkt aus scheinbarem Dissoziationsgrad und Phosphat-Überführung (pro Stromeneinheit transportierte Anzahl  $PO_3$ -Einheiten) ergibt eine von der Kettenlänge unabhängige Konstante. Es wird angenommen, daß die Kationen nicht komplex oder koordinativ gebunden sind, sondern nur infolge der hohen Ladungsdichte der Anionen so in deren Bereich gezogen werden, daß sie elektrochemisch nur noch teilweise nachweisbar sind.

Aussprache:

E. Thilo, Berlin, schlägt die Verwendung der Membranelektrode zur Kettenlängenbestimmung von Polyphosphaten mit Hilfe einer einmal ermittelten Eichkurve vor. Auf Anfrage von O. Samuelson, Göteborg, weist H. Deuel, Zürich, darauf hin, daß die Dissoziationskonstanten kettenförmiger Polyelektrolyte nicht konstant sind, sondern mit abnehmender Konzentration kleiner werden wegen der hohen Ladungsdichte und wachsender Aufladung am Poly-Ion. Dagegen vertritt E. Wicke, Göttingen, den Standpunkt, daß bei genügend großer Verdünnung die idealen Grenzwerte und damit die Konstanz der Dissoziationskonstanten wieder erreicht werden müssen, möglicherweise jedoch erst in Bereichen, in denen nicht mehr gemessen werden kann. Auf Anfrage von R. Griessbach, Wolfen, gibt G. Manecke, Berlin, Versuche an, bei denen Ionen auf Grund ihrer verschiedenen Beweglichkeit in Austauschern unter Anlegen einer Gleichspannung scharf getrennt werden konnten.

F. GERSTNER, Dormagen: *Die Wiedergewinnung von Kupfer in der Kupferfaser-Erzeugung.*

Kupferseide und -zellwolle werden nach dem Streckspinnprinzip im 2-Bad-Verfahren gewonnen. Die erste Koagulation der Kupferoxyd-Ammoniak-Spinnlösung geschieht in enthärtetem Wasser. Hierbei fällt das Blauwasser an (enthält  $1/3$  des verwendeten

Kupfers und das gesamte Ammoniak). Die Endkoagulation wird durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure erreicht. Hierbei gelangt der Rest des Kupfers in die Spinnsäure.

Zur Wiedergewinnung des Kupfers wird dem Blauwasser der Kupfer-Ammoniak-Komplex durch Levatit DN (Austauscher auf Basis Phenol/Formaldehyd/Natriumsulfit mit seitenkettenständigen Sulfo- und phenolischen Hydroxyl-Gruppen) entzogen. Der Austauscher wirkt für diesen Komplex spezifisch. Anschließend wird der Austauscher mit der anfallenden Kupfer-haltigen Spinnsäure regeneriert. Im Regenerat sind Blauwasser-Kupfer und Säure-Kupfer vereinigt. Sie werden mit Ammoniak als basisches Kupfersulfat gefällt und dem Betrieb wieder zugeführt. Nach dem Kupfer-Austausch kann auch der größte Teil des Ammoniaks zurückgewonnen werden (Ausgasen unter vermindertem Druck). Das entgaste Wasser geht ohne wesentlichen Temperaturverlust als Spinnwasser wieder in den Betrieb.

Mit wachsender Anzahl der Beladungen treten am Austauscher irreversible Änderungen auf:

- 1) Die Quellung nimmt zu. Zurückdrängung der Quellung durch Elektrolytzusatz (Ammonsulfat) erhöht die Haltbarkeit.
- 2) Die Austauschgeschwindigkeit nimmt ab.
- 3) Stickstoff wird irreversibel gebunden.
- 4) Peptisation tritt ein (Gelbfärbung im Ablauf, Substanzverlust).

- 5) Die Kapazität der stark sauren Gruppen nimmt ab (obwohl der Gehalt an S nach analytischen Bestimmungen erhalten bleibt), die der phenolischen zu. Das Aufnahmevermögen für Kupfer aus Blauwasser ändert sich hierdurch nicht.

Verantwortlich für die Peptisation sind die phenolischen Gruppen, auf die jedoch nicht verzichtet werden kann: Austauscher, ohne diese lassen sich mit Kupfer-haltiger Spinnsäure nicht hinreichend ausregenerieren.

Levatit DN kann etwa 90 Mal beladen werden. Bei Zusatz von Ammonsulfat zum Blauwasser (3–4 g/l) sinkt die Kupfer-Kapazität des Harzes auf etwa die Hälfte, die Anzahl der möglichen Beladungen steigt jedoch auf über 1200.

Aussprache:

M. Werth, Wuppertal, gibt Zahlenangaben über die Verwendung von Amberlite IR 120 (enthält nur Sulfo-Gruppen): Kupferkapazität aus Blauwasser 87 kg/m<sup>3</sup> (gegenüber 42 bei Levatit DN), jedoch Anwachsen der Quellung um 40 % nach 20 Beladungen und Peptisation schon nach 5 Beladungen (gegenüber 90 bei Levatit DN). F. Runge, Halle, deutet die irreversiblen Veränderungen im Austauscher mit Bildung eines Triazin-Produkts aus bei Säure-regenerierung auftretendem Formaldehyd und Ammoniak, das verstopfend wirkt. W. Lautsch, Berlin, deutet die Veränderungen mit Bildung aminierter Sulfo-Gruppen, die dann auf dem Wege der Komplexadsorption langsamer tauschen. W. Hagge, Leverkusen: Wiederherstellung der Kapazität der Sulfo-Gruppen ist chemisch möglich, doch halten die so behandelten Austauscher dann weniger Beladungen aus. Die Theorie der Komplexadsorption ist daher verlassen worden.

F. Helfferich [VB 437]

## Zentralausschuß für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie

am 2. Oktober 1952 in Bad Neuenahr

Anlässlich der diesjährigen Hauptversammlung der *Deutschen Gesellschaft für Metallkunde e. V.* in Bad Neuenahr fand eine Sitzung des Zentralausschusses für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie statt.

W. Seith (Münster/W.) begrüßte die zahlreich erschienenen Teilnehmer und berichtete über den Verlauf der diesjährigen internationalen Spektraltagung in London. Auf erneute Anfrage erklärte sich Deutschland bereit, die internationale Spektraltagung 1953 abzuhalten, u. zw. wurde Münster/W. als Tagungsort vorgeschlagen.

K. H. HELLWEGE, Göttingen: *Spektroskopische Strukturfor-schungen an Kristallen und Lösungen.*

Sie wird gewöhnlich mit Hilfe der Beugung von Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenwellen betrieben. Die Beugungsversuche liefern direkt die Translationssymmetrie des periodischen Kristallgitters, jedoch erst sekundär durch Intensitätsmessungen den Feinbau der einzelnen Zelle. In gewissen Fällen ist es möglich, den Feinbau einer Zelle spektroskopisch registrieren zu lassen. Ergebnisse liegen vor über die Spektren von Ionen der Seltenen Erden in Einkristallen. Für die Auswertung der Spektren muß die Aufspaltung der Elektronenterme der Ionen und die Polarisierung der Spektrallinien in inhomogenen elektrischen Kristallfeldern vorgegebener Symmetrie theoretisch bekannt sein. Beim Spektrum von Eu<sup>3+</sup> in einem monoklinen Europiumchlorid-Einkristall und pseudohexagonalen Europiumbromat-Einkristall werden Punktsymmetrie im Europiumchlorid und eine stetige Deformation des Bromat-Gitters von pseudo-hexagonal über pseudo-monoklin zu triklin mit sinkender Temperatur festgestellt. Bei der Verteilung der Schwingungen eines PrZn-Nitrat-Einkristalls auf die möglichen Symmetrietypen wird die Aufspaltung der Nitrat-Schwingungen durch Resonanzkopplung beobachtet, woraus sich eine Struktur mit einer Molekel in einer Gitterzelle der Symmetrie D<sub>3d</sub> und mit 2 Pr-Ionen auf der dreizähligen Achse mit der Symmetrie C<sub>3v</sub> ergibt. Eine störepfindliche Kristall-Hyperfeinstruktur einzelner Absorptionslinien kann durch die Eigenschaften einer Zelle nicht erklärt werden, sondern erfordert Resonanzwechselwirkung verschiedener Zellen. In elektrolytischen Salzlösungen existiert in der nächsten Umgebung von Ionen der Seltenen Erden eine feste Struktur, die über die Hydrathülle auch bis in den Bereich der Anionen hinausgreift.

M. F. HASLER, Glendale (USA): *Die Analyse von niedrig- und hochlegierten Stählen sowie Schlacken mit Hilfe des Quantometers.*

In den *Applied Research Laboratories*, USA, wird seit 11 Jahren an der Entwicklung und Vervollständigung der direkt ablesbaren Quantometer gearbeitet. In den letzten 6 Jahren wurden mehr als 100 Quantometer fertiggestellt, von denen 26 in Europa in Betrieb sind. Um weitere europäische Kreise für die Anschaffung von Quantometern zu interessieren, wurde von den ARL ein Kundendienst in Lausanne, Schweiz, eingerichtet. Vortr. zeigte Bilder einer vollständigen Quantometereinrichtung, bestehend aus Anregungsaggregat, Gitterspektrograph mit einem Bereich

von 2000 Å bis 8000 Å und einer Meß- und Registriereinrichtung mit Hauptkontrolltafel zur Eichung von verschiedenen Analysenarten. Am Registriergerät können die Gehalte unmittelbar ohne Rechnung abgelesen werden, oder sie werden auf vorgedruckte Registrierblätter mit gleichzeitig drei Kopien geschrieben, wobei die Skalen die Gehalte der gesuchten Elemente in der Reihenfolge wiedergeben, in welcher die Photozellen vom Schrittzähler abge-schritten werden.

Die Ergebnisse und mittleren Fehlerbestimmungen zeigten eine sehr große Genauigkeit: z. B. in niedriglegierten Stählen wurde u. a. Cr mit 1,35 ± 0,1 % und Ni mit 3,22 ± 0,2 %, in hochlegierten Stählen Cr mit 18,52 ± 0,11 % und Ni mit 8,21 ± 0,05 %, in Werkzeugstählen W mit 18,05 ± 0,13 % bestimmt; oder z. B. P im Bereich von 0,042 bis 0,5 % oder Ta in Bor, welches in USA als Zusatz zu Stählen verwendet wird, in einem Konzentrationsbereich von 0,005 bis 0,5 %.

Für die Analyse von Schlacken wird die Substanz mit Lithiumchlorid und Borsäure in kleinen Graphit-Tiegeln vorgeschmolzen und mit Kohle zu kleinen Briketts gepreßt. Um mehrfach Analysen machen zu können, wird die Tablette nach dem Abfunken einfach etwas „abasiert“. Es wurden u. a. bestimmt: SiO<sub>2</sub> mit 19,40 ± 0,45 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 4,93 ± 0,10 %, CaO mit 34,5 ± 0,41, MgO mit 7,13 ± 0,11 %, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 14,64 ± 0,34 %, TiO<sub>2</sub> mit 0,54 ± 0,017 %, P mit 1,74 ± 0,17 %.

J. van CALKER und R. WIENECKE, Münster/W.: *Spektroskopische und elektrische Messungen an gesteuerten Funkenentladungen* (vorgetr. von R. Wienecke).

Die Auswertung der mit FF aufgenommenen Spektren von Legierungsreihen zeigen bei bestimmten Metallzusammensetzungen scheinbar unsystematische Abweichungen von dem normalen Verlauf der Intensitäts-Konzentrationskurven. Daß hier ein enger Zusammenhang mit dem Zustandsdiagramm vorliegt, wurde an Beispielen von Sn–Cd und Sn–Bi gezeigt. Ausgezeichnete Stellen im Zustandsdiagramm verursachen fast regelmäßige Änderungen im Spektralcharakter der Funkenentladung gegenüber solchen benachbarter Konzentrationen. Diese spektroskopischen Untersuchungen wurden ergänzt durch oszillographische Messungen der Funkenspannung und des linear und quadratisch gleichgerichteten Funkenstromes.

G. MAASSEN, Hamburg: *Die Spektralanalyse von Kupfer und Kupfer-Legierungen.*

Die quantitative spektralanalytische Bestimmung der geringen Verunreinigungen des Reinkupfers ist mit den üblichen Anregungsbedingungen des Funkens oder Abreißbogens nicht möglich. An Hand der Literatur der letzten 12 Jahre wird gezeigt, daß bei Verwendung leistungsfähiger Spektrographen die Anwendung des Kugelbogenverfahrens für diese Bestimmung Erfolg verspricht.

Bei verunreinigtem Cu, beispielsweise Anodenkupfer, und Cu-Legierungen reicht sowohl für metallische Elektroden wie auch für Lösungen der Funken oder der Abreißbogen zur Anregung aus. Im Messing werden nicht nur die Verunreinigungen, sondern auch