

isoindolin XXXIII, dessen Bildung auch bei Anwendung von Natrium-äthylat in siedendem Äthanol dominiert. Unter den Bedingungen des Hofmannschen Abbaus schließlich — bei etwa 200 °C — isoliert man neben XXXIII N-Methyl-isoindol in 40% Ausbeute.

Aus diesen Daten ergibt sich, daß nicht so akzentuiert die Natur des Protonen-Acceptors den Reaktionsablauf bestimmt, da ja die benutzten Amid-, Phenyl-, Äthylat- und Hydroxyl-Anionen einunddasselbe Ylid XXXI bilden. Vielmehr fällt der jeweiligen Temperatur die entscheidende Rolle zu, die das weitere Schicksal des Ylides gestaltet.

Als Erklärung für diese betonte Temperaturabhängigkeit erscheint die folgende einleuchtend zu sein. Bei tiefen Temperaturen wird der die Sommeletsche Umlagerung zum o-Tolyl-isoindolin XXXII vermittelnde Übergangszustand mit dem Fünfring bevorzugt, da sich das den Ringschluß vermittelnde ortho-ständige Kohlenstoff-Atom im Kern der Benzyl-Gruppe spannungsfrei, also ohne sonderlichen Energieaufwand dem negativ geladenen Kohlenstoff des Ylides nähern kann. Diese günstige Ausgangsposition wird der Benzyl-Gruppe durch ihre mit Temperatursteigerung zunehmende Bewegung verwehrt. Daher lagert sich das Ylid bei höheren Temperaturen vorwiegend über den energiereicherem Dreiring hinweg im Sinne der Stevensschen Isomerisation zum Benzyl-isoindolin XXXIII um. Bei weiterer Temperatursteigerung schließlich schlingert die Benzyl-Gruppe so stark hin und her, daß sie sich unter Mit-

nahme des verfügbaren Wasserstoffs als Toluol abspaltet, wobei das Methyl-isoindol verbleibt.

Ausblick

Der Fortschritt auf dem Gebiet der organischen Anionochemie berechtigt zu der Erwartung, daß sie einmal den gleichen Rang wie die Kationochemie erhält, wenn das Brachland mit derselben Intensität wie das ertragreiche Feld der Kationochemie kultiviert wird. Dabei darf aber eins nicht übersehen werden. Die eingangs gebrachte Aufgliederung organischen Geschehens in drei Grundphänomene mag als heuristisches Prinzip wertvoll sein, aber sie sollte nicht zu einem starren Schematismus führen. Ge-wisse Indizien³⁷⁾ weisen darauf hin, daß die drei Reaktionsarten nicht scharf abgegrenzte Bereiche darstellen, sondern in theoretisch noch unerfaßten Zonen ineinanderfließen. Ihnen wird die künftige Forschung ihre besondere Aufmerksamkeit schenken. Ohne engen Kontakt mit der stetig sich verfeinernden Elektronentheorie wird das nicht möglich sein; denn experimentelle und theoretische Chemie können sich nur in einem Prozeß wechselseitiger Be-fruchtung weiterentwickeln. Dabei bleibt das durch das Experiment Gegebene, während das durch die Theorie Aufgegebene — im Doppelsinn des Wortes — kommt und geht.

Eingeg. am 2. Oktober 1953 [A 532]

³⁷⁾ S. u. a. M. S. Kharasch, G. Stampa u. W. Nudenberg, J. org. Chemistry 18, 575 [1953].

Selektive Wirkungen durch Ionenaustauscher

Von Dr. R. GRIESSBACH, Wolfen, Kreis Bitterfeld

In Wissenschaft und Technik haben sich seit fast 50 Jahren Ionenaustauscher auf Grund ihrer selektiven Eigenschaften zur Isolierung, Anreicherung und Gewinnung von Substanzen sowie zur Feinreinigung von Lösungen bewährt. Ihre Selektivität kann einmal durch Abwandlung der Arbeitsbedingungen, zum andern durch Variation des Austauschers selbst der speziellen Aufgabe angepaßt werden. Es wird eine Übersicht über Auf trennung von Ionen, Molekularelektrolyten von Kolloiden, Elektrolyten und Nichtelektrolyten beschrieben. Von den neueren Arbeitsmethoden seien genannt der „Kontakt-austausch“, das „Elektrolyt-Vorlaufverfahren“ und die „maßgerechten“ Austauscher. Letztere schaffen eine neue Möglichkeit zur Lösung von Sonderproblemen zu bieten, wie sie die Medizin und Biologie häufig aufwerfen.

Einleitung

Als vor nahezu 50 Jahren die Riedel-A.G., Berlin, auf Grund der Vorarbeiten von Gans mit einem künstlichen Ionenaustauscher, dem bekannten Na-Permutit auf den Markt kam, eroberte sich dieses Material als Anwendungsgebiet zunächst die Entzährtung von Brauch- und Kesselspeisewässern. Schon diese erste Verwendungsmöglichkeit eines Ionenaustauschers beruht auf einer selektiven Reaktion, der bevorzugten Bindung des Ca und Mg durch den Basenaustauscher, der dafür Na in die Lösung schickt. Gans, dem zahlreiche weitere Anwendungsbiete vorschwebten, untersuchte u. a. die Entfernung des Melassebildners Kalium aus Zuckersäften mittels Na-Permutits. Wenngleich Kalium vor dem Natrium adsorptiv bevorzugt ist, so vermochte er doch auf diesem schwierigen Arbeitsgebiete ebensowenig wie seine Vorgänger Harms und Rümpler oder Majert, von denen der letztere den ersten Kohle austauscher entwickelt hatte, praktische Erfolge zu erzielen. Noch weniger gilt dies für das wesentlich höher gespannte Ziel, das sich die Schöpfer der ersten künstlichen Permutite steckten: die selektive Anreicherung des Goldes aus dem Meerwasser. Es lassen sich noch mehr Beispiele dafür anführen, wie an ein neues technisches Hilfsmittel geknüpfte Hoffnungen und der Enthusiasmus der Erfinder oft einer Entwicklung weit vorausgreifen. Waren die damals zur Verfügung stehenden Ionenaustauscher schon hinsichtlich ihrer chemischen Stabilität den hohen Anforderungen der letzterwähnten Reaktionen nicht gewachsen, so waren auch weiterhin hinsichtlich ihrer Selektivität die Erwartungen überspannt. Inzwischen sind

eine ganze Reihe neuer Typen von Ionenaustauschern entwickelt worden und auf den Markt gekommen: Verschiedene Typen von Basenaustauschern silicatischen Charakters wurden entwickelt, sulfurierte Kohlen kamen hinzu, und schließlich sind die Kunstharzaustauscher hinzugereten, die zu den Kationenaustauschern die zum Anionenaustausch befähigten Adsorbentien hinzufügten und vor allem die Möglichkeit einer außerordentlich vielseitigen Abwandelbarkeit bieten.

Knüpfen wir, um einen Vergleichsmaßstab zu gewinnen, an die natürlichen Vorbilder an, die Zeolith-Mineralien oder auch die Humusbestandteile unserer Kulturböden, so erkennt man, daß die Technik hinsichtlich der Quantität der Leistung (Kapazität) und auch der chemischen Stabilität Beachtliches geleistet hat. Zahlreiche synthetische Ionenaustauscher haben die Naturzeolithe hierin erreicht und z. T. sogar erheblich übertroffen. Doch gilt dies nicht bezüglich ihrer Selektivität. So besitzen die glimmerartigen Mineralien unserer Kulturböden ein starkes Kalium-Anreicherungsvermögen, während Humusstoffe Mg und Ca bevorzugt binden, was bekanntlich von hoher pflanzenphysiologischer Bedeutung ist. Erstaunlicher noch sind die Glanzleistungen, die hinsichtlich selektiver Anreicherung einiger chemischer Elemente gewisse Pflanzen und Tiere vollbringen.

Gewisse Manteltiere reichern den geringen Vanadin-Gehalt des Meerwassers von ca. 0,3 γ/l auf 10 % im Aschegehalt des Chromogens ihrer Elutköpfchen an. Die Anreicherung des Goldes in gewissen Pflanzen ist so erheblich, daß diese Goldsuchern als Anzeiger für Goldlagerstätten dienen können u. a. mehr.

Die meisten natürlichen Mineralien wie auch manche künstlichen Zeolithe besitzen eine „natürliche Selektivität“. Man kann sie leicht daran erkennen, daß diese Stoffe aus einer mehrere Ionen enthaltenden Lösung das eine oder andere Ion bevorzugt herausnehmen. Filtriert man überschüssige Mengen an Salzlösung über den Austauscher, so tritt eine gegenseitige Verdrängung der Ionen ein, die durch das Massenwirkungsgesetz allein nicht erklärt werden kann. Eintausch wie Verdrängung verlaufen bei Versuchen mit einer Ionenreihe in einer bestimmten Reihenfolge, ein Umstand, der bereits dem ersten systematischen Beobachter von Ionenaustauschvorgängen, dem Agrikulturchemiker Way, auffiel. Indessen setzten erst mit G. Wiegner und seinen Schülern systematische Untersuchungen über selektive Adsorption an Ionenaustauschern ein. Die Adsorptionsbreite, welche die einzelnen Austauscher bei Beanspruchung durch eine bestimmte Ionenreihe aufweisen, läßt sich mit der Lichtabsorption vergleichen. Ähnlich wie es dort Banden-, Kanten- sowie Linienabsorption gibt, nehmen manche Ionenaustauscher ein verhältnismäßig breites Band von Ionen unterschiedlicher Größe auf. Nach beiden Seiten ist dann ein allmählicher Abfall zu bemerken nach Menge und Intensität der Aufnahme. Es kann aber die Aufnahmefähigkeit für Ionen von einer bestimmten Größe an auch ziemlich scharf abschneiden und schließlich Spezifität für nur eine ganz bestimmte Ionenart bestehen.

Ein sehr schmales Adsorptionsband und damit sehr hohe, in diesem Falle strukturbedingte Spezifität weisen bestimmte natürliche Zeolithe wie z. B. der Heulandit auf. Demgegenüber sind gewisse kolloidale Austauscher mit „Schwarmionenstruktur“ wie etwa Kaolin durchaus unspezifisch.

Die meisten künstlichen Ionenaustauscher besitzen ein verhältnismäßig breites Adsorptionsgebiet. Das Adsorptionsmaximum liegt z. B. etwa in der Gegend des Kaliums und ist bei den quellungsfähigen Austauschern auf Kunstharzbasis deutlich flacher als bei den künstlichen Silicat-Austauschern, die offenbar ein mehr oder weniger starres Gitter besitzen.

Diese natürliche Differenzierung bei Einwirkung von Elektrolyten auf Ionenaustauscher beruht teils auf strukturellen Verschiedenheiten der Austauscher, teils auf Unterschieden in der Natur der austauschaktiven Gruppen (Anker-Ionen). Von seiten der einwirkenden Ionen (Haft-Ionen) kommen individuelle Unterschiede hinsichtlich Größe (Hydrat- bzw. Solvathülle), Ionenform und -La-

dung hinzu. Darüber hinaus können neben statischen auch dynamische Momente eine Rolle spielen usw.

Um unter Zuhilfenahme von Ionenaustauschern selektive Wirkungen zu erzielen, stehen im wesentlichen zwei Wege offen. Einerseits kann man, an natürliche Differenzierungen anknüpfend, versuchen, unter entsprechender Abwandlung der Arbeitsbedingungen, einzelne für die beabsichtigte Trennung günstige Faktoren durch Summierung zu verstärken. Andererseits wird man häufig vor der Aufgabe stehen, auf Grund der Kenntnisse über das chemische Reaktionsverhalten der betreffenden Stoffe, aus einer Reihe von Austauschern den mit der gewünschten selektiven Adsorptions-Leistung durch Ausprobieren zu finden; oft muß man ihn gar erst synthetisieren. Der Erzielung einer Selektivität durch Abwandlung der Adsorptionsbedingungen steht somit die durch eine Variation des Austauschers selbst gegenüber; in gewissen Fällen wird es sogar notwendig, beide Möglichkeiten zu kombinieren.

Die wichtigsten Aufgaben sind folgende: Einsteils will man oft durch selektive Adsorption die Feinreinigung einer Lösung erreichen, in anderen Fällen ist die Isolierung der einzelnen Bestandteile eines Stoffgemisches aus ihrer gemeinsamen Lösung beabsichtigt, und schließlich besteht bisweilen das technische Ziel der Anreicherung und Gewinnung eines bestimmten Stoffes.

I. Selektivität durch Abwandlung der Adsorptionsbedingungen

Wissenschaftlich und technisch besonders interessante Trennungsmöglichkeiten zeigt Tabelle 1.

Wir befassen uns zunächst mit der Trennung von Ionen voneinander.

Trennungen von Elektrolyten

Trennung Kationen/Anionen

In die erste Gruppe gehört die Trennung der Kationen von den Anionen durch H- bzw. OH-Austausch. Als Beispiel sei die präparative Darstellung zahlreicher, anders schwer darstellbarer Säuren oder Basen aus ihren Salzen genannt, etwa der freien Permangansäure aus Kaliumpermanganat oder der freien Rhodanwasserstoffsäure oder unterphosphorigen Säure aus ihren Alkalosalzen. Sie werden durch Filtrieren über einen Wasserstoffaustauscher erhalten¹⁾ (Wofatit KS). Für die Reindarstellung

¹⁾ R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. 260, 267ff. [1949]; Hein u. Lille, ebenda 270, 45ff. [1952].

Aufgabe	Trennungsvorgang	Mittel
Elektrolyte von Elektrolyten bzw. Ionen von Ionen	<i>Ionen entgegengesetzter Ladung:</i> Anionen von Kationen <i>Ionen gleicher Ladung:</i> Kationen von Kationen Anionen von Anionen	Entbasung bzw. Entsäuerung
Molekular-Elektrolyte von Kolloiden	Elektrolyt festgehalten Kolloid festgehalten Unterschiedlicher Polymerisationsgrad Austausch der vom Kolloid adsorbierten Ionen	Chromatographie (analytische und technische Chromatographie) „Ionensieb“ Filterung
Elektrolyte von Nicht-Elektrolyten	Entsalzung von Wasser Entbasung Entsäuerung von Lösungen Entsalzung Organ. Stoffe	„Kontaktaustausch“ Doppelfilterung Mischbett Einfache Filterung über H-Austauscher bzw. über OH-Austauscher Doppelfilterung oder Mischbett Elektrolyt-Vorlaufverfahren
Nicht-Elektrolyte von Nicht-Elektrolyten	Bildung ionisierter Komplexe Elektronendonator- und Acceptor-Beziehung	Anionische Komplexe Kationische Komplexe gute Komplexbildner schlechte Komplexbildner

Tabelle 1. Selektivität durch Abwandlung der Adsorptionsbedingungen

einer komplexen Base aus ihren Salzen, die leicht mit Hilfe eines stark basischen Harzes (Dowex 2) erreicht werden kann, geben D'Ans und Mitarbeiter²⁾ ein Beispiel in der Darstellung einer komplexen Kobaltamminbase $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_3$. Schwieriger ist die Isolierung wenig stabiler Stoffe bzw. auch solcher, die, wie manche Alkaloidbasen, infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser nach Bindung des Anions durch den Austauscher auf diesem ausfallen. Hier hilft oft die Anwendung eines nichtwässerigen Lösungsmittels. Zur Darstellung von freiem Chinin oder Strychnin aus ihrem Hydrochlorid arbeitet man z. B. zweckmäßig in alkoholischer Lösung.

Als Beispiel für die Reinigung einer Säure von unerwünschten Fremdmetallspuren sei die Beseitigung von Eisenspuren aus Salzsäure genannt, die, wie wir fanden, leicht durch Filtrieren der konz. Säure (sie muß > 32 proz. sein) über einen Wofatit P erzielt werden kann³⁾. Technisch wichtig ist die Regenerierung der Phosphorsäure-Bäder durch einen Wofatit-Enteisenungsfilter. Die Arbeitsweise wird z. Zt. in einem Beizwerk unter Verwendung von Wofatit (F) in der H^+ -Form technisch ausgeübt.

Trennung von Ionen gleichen Ladungstyps

Wir kommen nun zur Trennung und Isolierung von Ionen gleichen Ladungstyps. Bei der Trennung verwandter Kationen bzw. Anionen müssen im allgemeinen mehrere günstige Einflüsse zusammenwirken, um ein befriedigendes Ergebnis zu erreichen. Daher benutzt man zumeist den Weg der Adsorptionsverdrängung, auf einer längeren Austauschersäule, oder den der selektiven Eluierung (analytische oder auch technische Chromatographie). Ein Beispiel ist die Trennung der Alkalimetalle in einer Filtersäule mittels eines Wasserstoff-Austauschers nach Wickbold⁴⁾.

Valenz. Mehrwertige Ionen werden bekanntlich mit höherer Intensität festgehalten als einwertige. Da bei zahlreichen Elementen die niedrigen Valenzformen basischen, die Verbindungen höherer Wertigkeit aber Säurecharakter haben, lassen sich auch auf diesem Wege vielfach ausgezeichnete Trenneffekte erzielen. Nach Samuelson läßt sich z. B. in einer Kaliumvanadylsulfatlösung das Kalium sehr leicht abtrennen und bestimmen, wenn man das Vanadin erst zur Vanadylsäure oxydiert und alsdann das Kalium mittels eines Kationenaustauschers abtrennt.

Ionenaustrauschvorgänge in Verbindung mit Redox-Wirkungen haben besondere Bedeutung, wenn es sich um Anreicherung und Gewinnung von Edelmetallen handelt. Die Reduktion des Metalles findet zumeist erst nach Anreicherung auf dem Ionenaustauscher statt. Oft ist der Ionenaustauscher selbst das Reduktionsmittel (Aurat-Lösung auf Aminharz, Silber an Sulfitzellstoff, Pt an Kohle). Z. B. gelang uns eine hohe Anreicherung von Gold aus einem Gold-haltigen Nickel-Elektrolyten. Als Adsorbens diente Wofatit P (ein Kationenaustauscher), auf dem sich das Edelmetall so weitgehend anreicherte, daß es daraus durch einfache Veraschung gewonnen werden konnte.

Trennungen nach Ionen- bzw. Molekelgröße

Für die Möglichkeit einer Sortierung von Ionen oder Molekülen nach ihrer Größe gaben als erste wohl Wiegner und Cernescu⁵⁾ ein eindrucksvolles Beispiel, in dem sie das

unterschiedliche Verhalten eines Silicataustauschers Chabasit gegenüber dem Eintausch von Ammoniak bzw. substituierten Aminen und quaternären Ammoniumbasen darlegten.

	A	Kap.-Ton	Kap.-Chabasit
NH_4^+	2,90	100	100
CH_3NH_2^+	3,18	95	28
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	5,94	98	9
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	6,54	98	9
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	6,98	106	4

Trennung nach Ionengrößen an Chabasit^{5a)}

Neuerlich hat Richardson⁶⁾ das Prinzip der selektiven Diffusion in Ionenaustauscherharze zur Reinigung von direkten Baumwollfarbstoffen verwandt. Er zeigte, daß man die großen organischen Anionen der Farbstoffmolekülen (Benzopurpurin 4 B, Chlorazol, Himmelblau FF) wirksam von den viel kleineren der verdünnenden Beigleitsalze (Kochsalz, Natriumsulfat usw.) trennen kann. Die Reinigung mittels Ionenaustauscher führt wesentlich schneller und vollständiger zum Ziele als die übliche Reinigung mittels Na-acetats und anschließende Extraktion im Soxhlet (vgl. a. Elektrolytvorlauf-Effekt).

Sind die Unterschiede in der Ionengröße nicht groß genug, um einen Trenneffekt unmittelbar zu erzielen, so läßt sich dieses Ziel vielfach durch eine Vergrößerung des Ions unter Heranziehung von Komplexbildnern erreichen, wodurch bisweilen zugleich eine Verstärkung des Säure- bzw. Basencharakters des Ions eintritt. Ein Beispiel ist die adsorptive Gewinnung des Kupfers aus den Blauwässern der Kupferkunstseide. Das Kupfer wird hier in Form des Ammin-Komplexes mittels eines Phenolharzes gebunden, und zwar in hoher Anreicherung und durchaus selektiv gegenüber den daneben noch vorhandenen Natrium- und Ammonium-Ionen⁷⁾. Z. Zt. werden in zwei westdeutschen Werken nach diesem von uns mit diesen Werken gemeinsam entwickelten Verfahren ca. 10000 t Kupfer jährlich zurückgewonnen.

Ein klassisches Beispiel für eine Trennung durch selektive Eluierung unter Zuhilfenahme von Komplexbildnern ist die Trennung der Seltenen Erden⁸⁾. Nach Adsorption auf einer längeren, mit einem H^+ -Austauscher beschickten Säule eluiert man selektiv als Citrat-Komplexe (Aufgabe von Citronensäure-Lösungen vom p_H 2,5 bis schließlich 6). Das Durchbrechen der einzelnen Erden wurde dabei mit einem Geiger-Müller-Zählrohr verfolgt (Indizierung durch Zugabe von Spuren der betreffenden Radioelemente).

Durch die Beschäftigung mit Ionenaustauschvorgängen ist in zahlreichen Fällen erst deutlich geworden, daß selbst bei „einfachen Salzen“ in wäßrigen Lösungen Komplexbildung viel häufiger anzutreffen ist, als man bisher annahm. Hinweise dieser Art enthalten bereits ältere Arbeiten (z. B. von Günther-Schulze mit Natriumpermutiten, dessen Resultate allerdings, wie Samuelson zeigte, z. T. durch Abscheidung basischer Salze auf dem Austauscher gefälscht sind). D'Ans⁹⁾ zeigte an Tonerdegel als Adsorbens, daß beim Chromatographieren neutraler Lösungen von Salzen mehrwertiger Schwermetalle neben dem metallischen Bestandteil vielfach zugleich anionische Reste mitgebunden sind.

^{2a)} N. Cernescu, Ann. Inst. geol. Români 16, 777-859 [1931].
³⁾ J. Chem. Soc. [London] 1951, 910/14; Nature [London] 164, 916 [1949].

⁴⁾ Gerstner, Z. Elektrochem. 57, 221ff. [1952].

⁵⁾ Ketelle u. Boyd, J. Amer. chem. Soc. 73, 1863 [1951]; Spedding u. Mitarb., ebenda 69, 2277, 2786, 2812 [1947]; 70, 1671 [1948].

⁶⁾ Chem.-Z. 77, 240ff. [1953]; s. a. Umland u. Fischer, Naturwiss. 40, 439-40 [1953].

Samuelson und Mitarbeiter¹⁰⁾ vermochten die Komplexität einer ganzen Anzahl von Salzen (z. B. Eisen(III)-poly-metaphosphaten, Chromsalzen u. dgl.) mittels Ionenaustauscher zu erweisen. Durch Filtration z. B. einer Chromalaun-Lösung über einen Wasserstoff-Austauscher lassen sich neben den vom Austauscher festgehaltenen Chrom-Ionen die anionischen, Chrom-haltigen Komplexe leicht nachweisen, da sie ins Filtrat übergehen. In der Filtration über einen Ionenaustauscher ist damit ein einfacher Weg zur Trennung beider Ionenarten gegeben.

Bisweilen kann man durch Komplexbildung die praktisch quantitative Umwandlung eines Kations in ein Anion erreichen, d. h. Umstellung auf den anderen Ladungstyp. Verdünnte Cu²⁺-Chlorid-Lösung enthält bekanntlich das Cu kationisch. Ist dasselbe Salz aber in einer konz. Alkalichlorid-Lösung gelöst, geht es in ein komplexes Anion, etwa vom Charakter CuCl₃⁻ über. Es wird¹¹⁾ dann leicht und vollständig von einem Anionenaustauscher gebunden. So erwächst die Möglichkeit, Buntmetalle wie Cu, Zn und Pb u. dgl. aus armen Erzen durch Laugung mit Alkali- oder Erdalkalichlorid-Lösungen (unter Cl₂-Einwirkung) zu gewinnen. Diese Laugungsart bietet bekanntlich besonderen Vorteil bei kalkreichen Erzvorkommen, bei denen eine Säurelaugung nicht in Frage kommen kann. Hier ist eine Laugung mit konz. Kochsalz- oder Erdalkalichlorid-Lösungen in Verbindung mit einer anschließenden Konzentrierung der Wertmetalle auf einem Anionenaustauscher ein aussichtsreicher Weg, zumal bei der Filtration über das Aminharz gleichzeitig die Laugungsflüssigkeit regeneriert wird.

Der Weiß-Effekt

Ein elegantes Trennverfahren, besonders für große aromatische Moleküle, besteht darin, den Austauscher hinsichtlich seiner Ionenaustauschfähigkeit zu blockieren, um ihn ausschließlich auf Allgemeinadsorption zu beanspruchen. Es ist dies ein weiterer Weg, organische Bestandteile von einfachen Begleitelektrolyten zu trennen. Der Trenneffekt beruht auf einer Änderung des Dissoziationszustandes des Austauschharzes durch pH-Änderung und tritt daher besonders deutlich in Erscheinung bei Verwendung schwach saurer bzw. schwach basischer Harze. Weiss¹²⁾ erläutert das Prinzip an einigen Farbstoffen. Saure Farbstoffe wie Methylorange, Chikagoblau u. dgl. werden durch ein Carbonsäureharz in undissoziiertem Zustand, d. h. aus saurer Lösung gut adsorbiert. (Weiß verwandte Amberlite IRC-50), während aus alkalischer Lösung keinerlei Adsorption des Farbstoffes eintritt, weil alsdann Harz wie Farbstoff praktisch vollständig ionisiert sind, sich also infolge Gleichheit der Ladung gegenseitig abstoßen. Entsprechend werden basische Farbstoffe wie Methylenblau von einem schwach basischen Aminharz (Amberlite IR-4B) im alkalischen Medium adsorbiert, weil dann das Harz undissoziiert ist. Säurezusatz bewirkt unter Salzbildung sofortige Desorption des zuvor adsorbierten basischen Farbstoffes. Die Arbeitsweise bietet besondere Vorteile, wenn Begleitsalze in vergleichsweise großer Menge zugegen sind. Der Fremdelektrolyt läuft bei der Filtration über das Harz unadsorbiert durch; es ist also kein Regeneriermittel aufzuwenden, da allein der Farbstoff durch Allgemeinadsorption (Betätigung von der Waalscher Kräfte) festgehalten wird.

Auf ähnlicher Grundlage beruht das „Elektrolyt-Vorlauf-Verfahren“ (s. u.).

¹⁰⁾ Ion Exchangers In Analytical Chemistry, S. 245ff., das. auch weitere Literatur.

¹¹⁾ Nach Versuchen meines Mitarbeiters Dr. Richter.

¹²⁾ Nature [London] 166, 66 [1950]; vgl. ferner Davies u. Thomas, J. Chem. Soc. 1951, 2624.

Trennung Molekular-Elektrolyte von Kolloiden

Für die Abtrennung echter Elektrolyte von Kolloidelektrolyten sei als erstes Beispiel die Reinigung wäßriger kolloidalen Nitrat-Lösungen des Hafniums oder Zirkons von Begleitsalzen angeführt. Filtriert man eine Lösung dieser Art, wie J. Ayres¹³⁾ und auch B. A. J. Lister¹⁴⁾ des näheren darlegten, über einen Kationenaustauscher, so hält dieser die echten, die Lösung verunreinigenden Elektrolyte zurück, während Hafnium- und Zirkonium-Verbindungen infolge ihrer kolloidalen Natur unadsorbiert bleiben und daher unverändert ins Filtrat übergehen. Ayres benützte z. B. ein Phenolsulfosäureharz; Beryllium sowie Seltene Erden wurden eingetauscht und daher vollständig entfernt. Bei Eisen und Titan gelang der Eintausch und damit die Entfernung zu 95% bzw. 80%.

Die gleiche Arbeitsmethode lässt sich, wie Deuel zeigte, mit Vorteil auch auf Probleme übertragen, die auf dem organischen Gebiet liegen. Er verwandte sie z. B. zur Bestimmung der Pektinstoffe in Fruchtsäften. Als Ionenaustauscher benützte er ein stark basisches Aminharz. Dieses hielt alle organischen Säuren, insbes. Weinsäure und Citronensäure usw. zurück, während die hochmolekulare Polygalakturonsäure selbst bei großem Überschuss an Ionenaustauscher nicht adsorbiert wurde¹⁵⁾.

Bisweilen lassen sich Austauschadsorbentien auch benützen, um den kolloidalen Stoff adsorptiv festzuhalten, während – eine passende Vorbefladung des Austauschers vorausgesetzt – die echtgelösten durchlaufen. Für Aufgaben dieser Art werden im allgemeinen relativ weitporige Harze herangezogen (Wofatit E-Typen, Entfärbungs-harze). Die Wirkung sei gezeigt an einem Beispiel^{16a u. b)}, Nachenteisenung bzw. Beseitigung organischer Substanzen aus Brauchwasser nach vorheriger Eisenchlorid-Flockung.

Wiedervereisentes Leitungswasser mg/l Fe	Filtration über Wofatit E (stündl. 10 Volumteile Wasser über 1 Volumteil Wofatit) mg/l Fe
0,20	0
0,25	0
0,25	0
3,3	0,04
2,2	0,04
3,3	0,04

Tabelle 2
Nachentseisenung mit Wofatit E

Geflocktes u. über Doppelschicht- klesfilter filtr. Muldwasser mg/l Fe	mg/l KMnO ₄ Verbrauch	Nach anschließender Filtration über Wofatit E	
		mg/l Fe	mg/l KMnO ₄ Verbrauch
0,40	14	0,15	5
0,15	15	0,15	5
1,55	31	0,04	11
0,15	19	0,04	8
0,26	40	0,07	9
0,11	20	0,04	9

Tabelle 3
Nachfiltrierung über Wofatit E

Zahlreiche weitere Anwendungen dieses Prinzips fanden sich bei der Entfärbung vieler organischer Flüssigkeiten: Glukose, Glycerin-Lösungen usw. Für Lösungen von Gärungs-Milchsäure kam in der DDR neuerlich eine Anlage in Betrieb.

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 2879ff. [1947].

¹⁴⁾ J. Chem. Soc. [London] 1951, 3123ff.

¹⁵⁾ Helv. chim. Acta 33, 2171ff. [1950].

¹⁶⁾ a) Textil- und Faserstoff-Technik 2, 290 [1952].

b) Jahrb. f. Textilveredl. 1953, Bd. 1, S. 116/117.

c) Ebenda, S. 127.

Ein Beispiel aus dem anorganischen Gebiet für die Trennung nach der Ionengröße gab *Deuel*¹⁶): Trennung verschiedener Phosphorsäuren. Die Versuche, deren Ergebnis Tabelle 4 zeigt, wurden an einem Hydroxyl-Austauscher (Amberlite IR-4B) ausgeführt.

	Hydrolysedauer h	Adsorb. Säure, % Gesamtsäure
Polymetaphosphorsäure	0	7,4
dieselbe hydrolysiert	20	20,5
	28	20,8
	48	24,6
	72	48,0
	120	61,0
Pyrophosphorsäure	—	100,0
Phosphorsäure	—	100,0

Tabelle 4

Einfluß verschiedener Kettenlängen¹⁶)
(Adsorption an Amberlite IR-4 B, OH-Form)

Den Einfluß der Ionengröße auf den Adsorptionsvorgang zeigt *Deuel* auch in Austauschversuchen an Polygalakturonsäuren verschiedenen Hydrolysegrades an einem stark basischen Ionenaustauscher, vgl. Tab. 5.

	Enzymwirkung h	Adsorb. Poly- galakturonsäure, % Gesamtsäure
Polygalakturonsäure ...	0	0
enzymatisch abgebaut	0,25	17,0
Polygalakturonsäuren	0,50	29,5
	1,00	63,4
	3,00	74,0
	18,00	78,0
Galakturonsäure	—	100,0

Tabelle 5

Einfluß verschiedener Kettenlängen¹⁶)
(Adsorption an Amberlite IR-4 B, OH-Form)

Um eine Trennung kolloidaler Stoffe nach der Molekellgröße handelt es sich auch bei Versuchen von *Mark* und *Saito*¹⁷), die zwecks Fraktionierung von Acetylcellulose, chromatographische Filtration über eine Säule aus Blutkohle anwandten. Die niedermolekularen Anteile wurden im oberen Teil der Säule angereichert, während der hochmolekulare Anteil durchlief. Weitere Beispiele dieser Art: Abtrennung Hochpolymerer von Niedrig-Polymeren (Nitrocellulose, Methylmethacrylat, Neopren) gibt *S. Claesson*.

Kontaktaustausch

Eine neuartige interessante Arbeitsmöglichkeit ergibt sich dadurch, daß zwischen zwei verschiedenen, zum Ionenaustausch befähigten Stoffen ein Austausch der adsorbierter (Haft-)Ionen möglich ist, ein Vorgang, der mit „Kontaktaustausch“ bezeichnet wird.

Bringt man z. B. ein Carbonsäureharz in der Natrium-Form mit einem Polyelektrolyten (etwa Pektin) in der H-Form in Berührung, so tritt ein nahezu 100proz. Austausch der Na- und H-Ionen ein. Entsprechendes gilt, wenn ein schwach basisches Harz in der Cl-Form mit einem stark basischen Harz in der OH-Form gemischt wird. Auch hier

¹⁷) *Mh. Chemie* 68, 237 [1936].

wird weitgehender Austausch der adsorbierten Ionen festgestellt. Nach Vorschlägen von *Deuel* kann man so im Mischbett benutzte Ionenaustauscher regenerieren, ohne sie vorher voneinander trennen zu müssen. Selbstverständlich muß der zur Regenerierung verwandte Polyelektrolyt genügend fein verteilt vorliegen, so daß er mit einem Flüssigkeitsstrom durch das Austauschbett geführt werden kann. Seine Menge muß auf die Kapazität des grobkörnigen Austauschers abgestimmt sein; der anzuwendende Überschuß ist für technische Begriffe natürlich sehr groß¹⁸) (vgl. Tab. 6).

Trennung der Elektrolyte von Nicht-Elektrolyten

Die Trennung der Elektrolyte von Nicht-Elektrolyten ist heute eine bekannte, technisch in vielen Varianten ausgeübte Maßnahme. Je nach der Aufgabe ist sie möglich durch eine einfache Entbasung bzw. Entsäuerung oder Entsalzung. Daß letztere entweder durch Doppelfilterung über H- und OH-Austauscher oder Filtration über ein Mischbett geschehen kann, ist zu bekannt (z. B. Entfernung von Metallspuren aller Art aus organischen Lösungen), um hier noch näherer Ausführungen zu bedürfen.

Dagegen sei über das „Elektrolytvorlauf“-Verfahren¹⁹), „Ion Exclusion“-Verfahren, Näheres berichtet. *Wheaton* und *Bauman*²⁰) bringen eine Anzahl interessanter Beispiele. Zur Aufklärung des Phänomens haben natürlich Untersuchungen von *Reichenberg*²¹) beigetragen. Diese Trennungsmöglichkeit für Elektrolyte von Nicht-Elektrolyten beruht darauf, daß (sofern der Austauscher mit dem betreffenden Kation bereits gesättigt ist) weiterer Elektrolyt nur noch in geringen Mengen nach einem *Donnan*-Gleichgewicht aufgenommen wird (die aufgenommene Elektrolytmenge steigt erst bei höherer Außenkonzentration des Elektrolyten stärker an), demgegenüber werden Nicht-Elektrolyte nach der *Langmuir-Freundlich*schen Isotherme adsorbiert (d. h. bei Anwesenheit in niedriger Konzentration in vergleichsweise sehr großer Menge). Demzufolge bricht bei Aufgabe einer gemischten Lösung von Nicht-Elektrolyt und Elektrolyt der letztere fast sofort durch, während der Nicht-Elektrolyt erst erheblich später nachfolgt. Man kann daher bei passender Dosierung der aufgegebenen Lösungsmenge eine Trennung erreichen. Filtriert man z. B. eine Kochsalz-Harnstoff-Lösung über einen mit Natrium beladenen Kationenaustauscher, so erscheint, da dieser schon mit Na gesättigt ist, der Elektrolyt praktisch unverändert in den ersten Fraktionen, während der Harnstoff durch Allgemeinadsorption auf dem Austauscher zurückgehalten wird und

¹⁸) *Experientia* 7, 294 [1951].

¹⁹) Die Erscheinung als solche ist bekannt und z. B. bei Regenerierung von Ionenaustauschern mit Farbstoff-vergälltem Kochsalz dem Fachmann vielfach begegnet. So wird beispielsweise Ponceau vom Austauscher bei der Aufgabe der rot gefärbten Kochsalzlösung festgehalten — und zwar je nach dem Basenaustauscher-Typ mit verschiedener Intensität — um erst nach Verdrängung des Elektrolyten durch das Spülwasser, d. h. beim Auswaschen wieder ins Filtrat überzugehen.

²⁰) *Ind. Engng. Chem.* 45, 228 [1953].

²¹) *Pepper* u. *Reichenberg*, *Z. Elektrochem.* 57, 184 [1953].

Ionenaustauscher		Menge in mÄqu.	Polyelektrolyt		Menge in mÄqu.	Umfang der Regenerat. zur H- bzw. OH-Form in %
Schwache Säure, Na-Form Amberlite IRC 50	grobkörnig	9,75	Schwache Säure, H-Form Pektin	gelöst	45,0	97,3
Starke Säure, Na-Form Dowex 50	Ø 1 mm	3,78	Starke Säure, H-Form Amberlite IR-120	Ø 0,1 mm	60,0	72,0
Schwache Base, Cl-Form Wofatit M	Ø 1 mm	2,65	Starke Base, OH-Form Amberlite 1RA-400	Ø 0,1 mm	36,0	06,0

Tabelle 6. Kontaktaustausch von Kationen und Anionenaustauschern¹⁸)

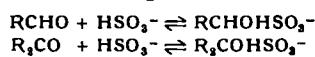
erst später bei der Elution mit größeren Mengen Wasser ins Filtrat übertritt. Da sich schwache Säuren in Gegenwart starker Mineralsäuren wie Nicht-Elektrolyte verhalten, so läßt sich dieses Prinzip u. a. auch zur Trennung von Salzsäure-Essigsäure, Salzsäure-Phenol u. dergl. verwenden.

Ein präparativ interessantes Beispiel, das sich auf die Reinigung eines Triphenylmethan-Farbstoffes, und zwar des Vorproduktes von Bromkresolgrün bezieht, und bei dem offenbar mehrere Effekte (selektive Diffusion, Elektrolytvorlauf-Effekt u. a.) zusammenwirken, gibt A. Richter^{14a}). Bei der Darstellung dieses Farbstoffes sind die nicht zur Kondensation kommenden monomolekularen Ausgangssäuren neben der Katalysatorsäure vom Farbstoffvorprodukt zu trennen. Dies geschieht in einfacher Weise durch Filtration über eine H-Austauschersäule (Sulfosäureharz: Wofatit KS), wobei die monomolekularen Ausgangssäuren unadsorbiert abgestoßen werden. Der Farbstoff selbst neben höhermolekularen harzigen Nebenprodukten wird hingegen durch Allgemeinadsorption am Wofatit festgehalten. Bei der anschließenden Elution mit Methanol-Wasser wird zunächst nur der reine Farbstoff desorbiert (die Verharzungsprodukte erscheinen erst in den Nachläufen). Die anschließende Bromierung liefert unmittelbar den reinen, sonst nur unter großen Verlusten zu reinigenden Indikatorfarbstoff.

Trennung der Nichteletrolyte von Nichteletrolyten

Bildung ionisierter Additionsverbindungen

Samuelson verwendet geschickt das Komplexbildungsvermögen der Aldehyde und Ketone mit Schwefeldioxyd, um Trennungen untereinander und von anderen mit SO_2 nicht reagierenden organischen Bestandteilen zu erreichen. Durch die Addition des SO_2 :



erhalten die vorher elektrolytisch mehr oder weniger neutralen Moleküle der Aldehyde bzw. Ketone selbst Säurecharakter, so daß sie durch ein stark basisches Aminharz festgehalten werden und von nicht ionisierten Begleitstoffen abgetrennt werden können. Da der Aldehyd-Komplex wesentlich stabiler ist als der Keton-Komplex, kann man beide durch eine anschließende Elution trennen. Man löst durch Eluieren mit heißem Wasser zuerst den Keton-Komplex; der Aldehyd-Komplex geht erst bei anschließender Behandlung mit Alkali ins Filtrat über.

In der Tabelle 7 sind die dargelegten, durch Abwandlung der Außenbedingungen gegebenen Möglichkeiten zur Trennung von Ionen und Molekülen noch einmal übersichtlich nebeneinandergestellt. Je nach der gestellten Aufgabe wird man, wie oben ausgeführt, das Trennverfahren auf eine Beanspruchung der Coulombschen oder *van der Waalschen* Kräfte abstellen.

II. Selektivität durch Abwandlung des Austauschers

Physikalische Faktoren

Für die Wahl des Austauschers sind zunächst seine Struktur und Konstitution von Bedeutung. Als allgemeine Regel kann gelten, daß Austauscher von kolloidaler Form, wie etwa Tonsuspensionen, oder von fadenförmiger Gestalt, wie Sulfitcellulose, und überhaupt stark quellungsfähige Austauscher nicht strukturselektiv sind, da ihre austauschaktiven Gruppen an der Oberfläche haben und infolgedessen Ionen aller Art beliebig zugänglich sind. Für laminare Ionenaustauscher gilt ähnliches, soweit Haft-Ionen nur durch Randwirkung festgehalten werden können. Ionenaustauscher mit Schichtstruktur wie Bentonite und Montmorillonite, die unter einer mehr oder weniger starken Aufquellung ihrer Schichten (d. h. unter Arbeitsaufwand) Außenionen in ihr Schichtgitter aufzunehmen vermögen, nehmen eine Mittelstellung ein und weisen wie z. B. Vermiculit (Hysteresis) bisweilen eine begrenzte Selektivität auf²².

Bei räumlich strukturierten Austauschern finden wir Typen teils mit starrem, teils mit mehr oder weniger quellungsfähigem Gitter, wobei in beiden Fällen engporige und weitporige Typen vorhanden sind. Austauscher mit besonders hohem Quellungsvermögen zeigen Ionen gegenüber in der Regel keine oder nur geringe Selektivität, können aber Kolloiden oder Halbkoloiden gegenüber bemerkenswert selektiv sein. Mineralische Ionenaustauscher weisen, wie schon am Heulandit und Chabasit gezeigt, meist sehr hohe

²²⁾ Bekannt ist z. B. von Montmorilloniten Farbstoffbildung auf dem Mineral nach Adsorption von Dimethylanilin (Krüger u. Oberlies, Eisenack) oder Xylool-Dampf (Balduin u. Wieden), spez. Verhalten bei der Benzidinprobe usw. (Hendricks u. Hoffmann). Doch ist diese katalytische auf O_2 -Adsorption zurückgeführte Eigenschaft wohl nicht im eigentlichen Sinne strukturbedingt.

Art der am Austauscher beanspruchten Kräfte	Außenbedingungen sind unterschiedlich hinsichtlich			
<i>Coulombsche Kräfte</i> (Beanspruchung auf Austauschadsorption)	Ladungstyp Valenz Redoxverhalten Aktivität der Ionen bzw. Dissoziationsgrad Ionengröße Polymerisations- bzw. Hydrolysegrad Komplexbildungsvermögen	Kationen, Anionen oder Ampholyte ein- oder mehrwertige Elemente Trennung der Edelmetall-Ionen von unedierenden Metallen starke u. schwache Elektrolyte Hydratation bzw. Solvation Temperatur Diffusionsgeschwindigkeit (Hysteresis) Ionen- bzw. Molekelform Komplex mit Lösungsbestandteil mit Austauscher Umstimmung des Ions: Kation \rightleftharpoons Anion Adsorption der nichtionisierten Moleküle durch nicht-ionisierte Austauscher ionengleichen Ladungssinnes Elektrolyt erscheint vor dem Nicht-Elektrolyten	Valenzwechsel: Kationen Anionen Abhängigkeit vom Lösungsmittel, pH usw.	kugelähnlich, sperrig, flach, fadenförmig, gestreckt, verzweigt usw. Bindungsfestigkeit verstärkt oder abgeschwächt, evtl. auch Ionenvergrößerung! Blockierung der austauschaktiven Gruppen
<i>Van der Waalsche Kräfte</i> (Beanspruchung auf Allgemeinadsorption)	Weiss-Effekt Wheaton-Baumann-Effekt: „Elektrolyt-Vorlaufverfahren“			

Tabelle 7. Selektive Wirkungen durch Abwandlung der Außenbedingungen

strukturbedingte Selektivität auf. Hier sei auch erinnert an katalytische Beobachtungen von *O. Schmidt*²³⁾, der selektive Wirkungen an Chabasit in der Gas- bzw. Dampfphase feststellte.

Auf Grund ihres streng periodischen Gitterbaues schließen sich die Hohlräume im Innern des Zeolith-Kristalles zu einem wohlgeordneten Röhrensystem zusammen, innerhalb dessen die zu- und abwandernden Ionen sich bewegen können und welches das Austauschverhalten bestimmt. Diese Auffassung wird durch umfangreiche neuere Untersuchungen von *Barrer*²⁴⁾ über das Ionenaustauschverhalten natürlicher Zeolithe in wässriger Lösung unter hydrothermalen Bedingungen in der Schmelze wie auch aus der Dampfphase (z. B. mit NH_4^+ -Salzen) durchaus bestätigt. Bemerkenswert sind z. B. die unterschiedlichen Befunde *Barrers* zwischen Analcim und Chabasit. Der erstere tauscht sein Na^+ leicht gegen K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Ti^+ , Rb^+ aus, nicht aber gegen Li^+ , Ca^{2+} , Ca^{3+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} . Bei Chabasit gelingt der Eintausch auch von Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} und Sr^{2+} , während sich Mg^{2+} auch hier nicht eintauschen lässt. Diese Unterschiede werden teils auf die Beschaffenheit der Gitterkanäle, teils auf hydrolytische Reaktionen zurückgeführt. Wie *Barrer* durch Röntgenuntersuchung feststellen konnte, besteht bei Analcim eine Grenze von 1,5 Å für die Ionenradien: (Rb mit 1,48 Å vermag noch einzudringen, Cs mit 1,65 Å nicht mehr). Bei Analcim tritt durch Basenaustausch leicht ein Wechsel vom kubischen zum tetragonalen Gitter ein, bei Chabasit wurde dergl. nicht beobachtet usw.

Den synthetischen Ionenaustauschern muß ein gel- oder glasartiges, mehr oder weniger ungeordnetes Raumnetz zugesprochen werden, das von unregelmäßigen Kanälen und Spalten durchzogen ist. Dies trifft sowohl für die synthetischen silicatischen Gelaustauscher wie auch für die Kunstarzaustauscher zu. Es ist daher von vornherein eine geringere Struktur Selektivität zu erwarten als bei den Naturzeolithen.

Ein gewisser Ausgleich liegt indessen bei den Kunstarzaustauschern darin, daß man bei der Synthese die Bauelemente, einschließlich gewisser Strukturfaktoren weitgehend willkürlich und planmäßig abwandeln kann. Dies gilt u. a. für Vernetzungsgrad und Ladungsdichte und damit die Quellbarkeit der Harzaustauscher. Vernetzungsgrad und Ladungsdichte sind nicht nur für die Ionenaustauschvorgänge an Kunstarzaustauschern von Bedeutung, sondern auch bei ihrer Betätigung zu Molekular- oder Allgemein-Adsorption. Über die Frage des Zusammenhangs zwischen den Strukturfaktoren der Kunstarzaustauscher und ihren selektiven Adsorptionseigenschaften besteht eine ziemlich umfangreiche Literatur²⁵⁾. Gleichwohl sind die Meinungen darüber noch geteilt, welcher Einfluß den einzelnen Strukturfaktoren zuzuerkennen ist. *Wicke*²⁶⁾ sieht z. B. die Ursache des Trenneffektes „in der Verschiedenheit der Ionenvolumina- und Hydrata-

tions- (bzw. Solvations)kräfte. Es kommt dadurch zu stande, daß 1. die Hydratation in Lösung und Austauscher verschieden ist und 2. im Kraftfeld des Austauschers ein Teil der Hydrathülle abgeschnitten und gegebenenfalls durch polare Gruppen ersetzt wird“. *Boyd*²⁸⁾ (s. ebenda) ist der Meinung, daß „im allgemeinen Änderungen in der freien Energie von Druck und Volumen an Ionenaustauschern nicht ausreichen, um die an diesen beobachteten Selektivitäten quantitativ zu beschreiben“.

Er betont demgegenüber den entscheidenden Einfluß der zwischen Ionen und Lösungsmittel wirksamen Kräfte auf die Selektivität neben spezifischen Wechselwirkungen mit den Ankergruppen. Zusammenfassend läßt sich z. Zt. wohl nur so viel sagen, daß den strukturellen, mit mehr oder weniger physikalischen Einflüssen gepaarten Faktoren wie Art, Anteilverhältnis und Konstitution der Bauelemente, Vernetzungsgrad und Quellbarkeit, Kapazität und damit auch Polarisation und Ladungsdichte eine mehr oder weniger deutliche Auswirkung auf die Selektivität von Ionenaustauschern zukommt, ohne daß sich die beobachteten Effekte einzelnen Faktoren in völlig bestimmter Weise zuordnen oder auch scharf auseinanderlegen lassen. Einige Beispiele mögen dies erläutern.

Den Einfluß von Konstitution und Quellungsgrad auf die Stärke der Bindung einfacher Ionen zeigte *Deuel* (Tabelle 8).

Austauscher	Austauschkapazität Milliäq. pro g Trockengewicht	Quellungs- wasser des NH_4^+ -Harzes in H_2O in g	Li^+	Na^+ K_S	H^+	Ca^{2+}	Ba^{2+}
Polyacrylsäure-Harze	2,5	1,1	0,62	0,29	3,6	8	12
	3,9	1,7	0,37	0,24	13	20	28
	5,8	2,4	0,18	0,12	24	>50	>50
Pektinsäureharze	1,7	10,2	1,7	1,4	3,8	>30	>30
	4,3	15,7	0,59	1,2	2,1	30	25
	5,5	17,8	0,44	0,66	1,6	9	9

Tabelle 8
Trennfaktoren K_S für den Austausch an Kationenaustauschern verschiedener Austauschkapazität ($\text{X}_S \cdot \text{NH}_4^+ - \text{X}_S \cdot \text{Me}^+$)

Ein Polyacrylsäureharz mit verhältnismäßig geringer Quellung wird verglichen mit einem Pektinsäureharz, das nahezu die 8–10fache Quellung aufweist. Man erkennt in der Zusammenstellung der Trennfaktoren, daß bei den einzelnen, verschiedener Kapazität der Austauscher gleichen Typs entsprechenden Ionen-Reihen die Selektivität sich zum Teil in entgegengesetzter Richtung verändert. Damit tritt offenbar zugleich eine Abhängigkeit des Trennfaktors von der Konstitution des Austauschers in Erscheinung. Bemerkenswert ist u. a., daß bei den Pektinsäureharzen im Gegensatz zu Beobachtungen an den meisten Ionenaustauschern die Selektivität für H^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} im Vergleich mit NH_4^+ mit fallender Austauschkapazität sich verstärkt.

Unterschiede im Vernetzungsgrad zeigen sich besonders deutlich bei Einwirkung von Molekülen unterschiedlicher Größe²⁷⁾ (Tabelle 9).

Austauscher	Austauschvermögen Milliäq./cm ³	Arginin adsorbiert %	Clupein adsorbiert %
Amberlite IR-120	1,23	100	0
Formaldehyd-Pektinsäure IV	0,98	100	78
Formaldehyd-Pektinsäure II	0,19	100	100

Tabelle 9
Austauscher verschiedenem Quellungsgrades²⁷⁾ (H-Form)

²³⁾ Z. physik. Chem. 133, 263 [1928].
²⁴⁾ J. Chem. Soc. [London] 1950, 2342–50.
²⁵⁾ B. B. D. Reichenberg, K. W. Pepper u. D. M. Mc. Cauley, J. Chem. Soc. [London] 1951, 493. K. W. Pepper u. D. Reichenberg, Z. Elektrochem. 57, 183 [1953]. E. Gieckauf, Nature [London] 166, 775 [1950]. F. Bernstein u. H. P. Gregor, Abstr. 12th Internat. Congr. Pure and applied Chem. 1951, 279. H. P. Gregor u. J. I. Bregman, J. Coll. Sci. 6, 323 [1951]. G. E. Boyd u. B. A. Soldano, Z. Elektrochem. 57, 173 [1953]. D. Deuel, K. Huischnecker u. J. Solms, ebenda 57, 172–78 [1953]. A. L. S. Bär u. H. J. C. Tendlo, Kolloid-Behl. 44, 97 [1936]. H. Jenny u. R. Overstreet, J. Physic. Chem. 43, 1185 [1939]. K. Fajans, Chem. Engng. News 27, 900 [1949]. H. G. Bungenberg, de Jong, Collold. Sci. 2, 259 [1949]. T. R. E. Kressman u. J. A. Kitchener, J. Chem. Soc. [London] 1949, 1201. I. Kawagawa u. R. Kasashi, J. chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect) 54, 177 [1951]. W. A. Weyl, Bull. 57, Mln. Ind. Experiment. Station, Pennsylvania 1951. R. Feinland u. H. P. Gregor, Abstr. 122nd Meeting Amer. Chem. Soc. 1952, 8G.O. Samuelson, Dissert. T. H. Stockholm 1944.
²⁶⁾ Z. Elektrochem. 57, 171 [1953], Diskussion.

²⁷⁾ Deuel, Helv. chim. Acta 33, 2174 [1950].

Clupein, ein zu $\frac{1}{3}$ aus Arginin bestehendes, stark basisches Protamin vom Molgewicht 2000 wird von dem stark sauren, ziemlich engvernetzten Amberlite IR-120 nicht aufgenommen, während die schwach sauren, aber viel weniger vernetzten Formaldehydpektinsäure-Kondensate diese große Molekel recht erheblich zu binden vermögen. Demgegenüber bestehen bei der kleinen Arginin-Molekel bei allen drei Austauschern keinerlei Unterschiede in der Adsorbierbarkeit (sämtlich 100%).

Harze hoher Quellungsfähigkeit haben neuerlich auch technische Bedeutung gewonnen, wenn es sich um adsorptive Bindung großer Moleküle handelt. So sind die sehr quellungsfähigen Carbonsäureharze für die Herstellung bzw. Reindarstellung von Streptomycin wichtig geworden. Polyacryl-divinyl-Polymerisate sind zur selektiven Abtrennung des Streptomycins von den in der biologischen Nährflüssigkeit enthaltenen zahlreichen Verunreinigungen wesentlich besser geeignet als die säurestarke, aber wesentlich weniger quellungsfähigen Sulfo-Polymerisate.

Der Einfluß der Ladungsdichte zeigt sich vielfach mit Deutlichkeit bei Beanspruchung der Austauschadsorbentien auf Allgemein-(Molekel)-Adsorption^{27a)}. Dies erweist u. a. eine Studie von Davies und Thomas²⁸⁾ über Adsorption schwacher organischer Säuren (und Basen) an einigen Kationenaustauschern. Die Adsorption folgt bei den vergleichsweise untersuchten Kationenaustauschern Wofatit C, Zeokarb, Amberlite IR-100 für schwache Säuren wie Essigsäure der Freundlichschen Gleichung $\frac{x}{m} = A^{1/n}$, wobei n etwa gleich 1, für die stärker adsorbierten Säuren > 1 ist. Von den aromatischen Säuren (Phenylsäure, Benzoesäure) adsorbierte das Sulfoäureharz (Amberlite IR-100) deutlich größere Mengen als das Carbonsäureharz (Wofatit C).

Die gefundenen Werte erwiesen sich von der Teilchengröße unabhängig und lagen über der maximalen Austauschkapazität²⁹⁾ der Harze für Kationen. Bei einigen aromatischen Sulfoäuren, wie Benzol-, Naphthalin- und Antrachinonsulfoäure wurde bei Harzen normaler Körnung nur geringe Adsorption festgestellt; bei fein zerkleinertem Harz (100 Maschen) stieg der Adsorptionswert. Der Anstieg ist hier offenbar als Oberflächenwirkung zu deuten, da die großen Moleküle nicht in das Innere des Harzes hineinzu diffundieren vermögen.

Molekel-Adsorption wurde bei höheren Konzentrationen auch für Basen beobachtet, z. B. wurden von Pyridin erheblich größere Mengen aufgenommen als der Ionisation bei Salzbildung der Carboxyl-Gruppen des Austauschers (Zeo-Karb) entsprach. (Anstieg von 2,1 auf 5,9 mval/g bei Erhöhung der Konzentration 0,01 n auf 0,57 n). Die Differenz von 0,38 mval/g muß der Molekeladsorption zugeschrieben werden.

Ähnliche Beobachtungen machten Peterson und Jeffers³⁰⁾ die eine größere Anzahl aliphatischer Säuren auf ein stark basisches Anionenharz wirken ließen (Nalcit SAR, Dowex 2). Erhebliche, über die Absättigung der basischen Gruppen hinausgehende Säuremengen wurden gebunden.

^{27a)} Molekeladsorption an Ionenaustauschern tritt übrigens, noch nicht veröffentlichten Versuchen meines Mitarbeiters F. Wolf zufolge, in erheblichem Maße und zwar spezifisch auch aus der Dampfphase ein. Harze hoher Ladungsdichte wie z. B. Styrolsulfoäureharze zeigen z. B. hohe Spezifität für polare Dämpfe wie Alkohole, während nicht-polare Dämpfe wie etwa Benzol praktisch kaum adsorbiert werden.

²⁸⁾ J. Chem. Soc. [London] 1951, 2624.

²⁹⁾ In gleicher Richtung liegen eigene und von anderer Seite mehrfach bestätigte Beobachtungen über die hohe Aufnahmefähigkeit von Sulfoäureharzen (Wofatit P) für Phenol; offenbar kommt bei Beispielen dieser Art auch schon die stoffliche Qualität des Adsorbens bzw. die chemische Verwandtschaft zum Adsorbendum mit zum Durchbruch.

³⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 1605 [1952].

(Das Vorliegen von Molekeladsorption wurde u. a. auch durch den starken Temperatureinfluß bestätigt.)

Chemische Faktoren

Ankergruppen

Unter Ankergruppen versteht man diejenigen Gruppen, die als Träger der Austauschaktivität auf dem Gerüst des Austauschers fest verankert sind. Sie können sich sowohl nach Qualität wie nach Anordnung und Zugänglichkeit unterscheiden. Bekanntlich gibt es monofunktionelle und polyfunktionelle Austauscher; beide können entweder zum Kationen- oder zum Anionenaustausch befähigt sein; darüber hinaus gibt es Ionenaustauscher mit gemischter Ladung, d. h. Stoffe, die positive wie negative Ankergruppen nebeneinander enthalten. Als saure Gruppen kommen in Frage:

Sulfosäure-Gruppen
Phosphatyl-Gruppen

Carboxyl-Gruppen
Phenol. Hydroxyl-Gruppen

Als basische Gruppen:

Amino-Gruppen
Substituierte Amino-Gruppen
Quaternäre Basen

Polyfunktionelle Ionenaustauscher, d. h. solche, die austauschaktive Gruppen verschiedener Stärke, aber gleicher Ladungsart, nebeneinander enthalten, wie SO_3H , COOH , OH , zeigen hinsichtlich ihrer Austauschfähigkeit starke p_H -Abhängigkeit und verfügen im allgem. über ein breiteres Adsorptionsband als monofunktionelle. Sie sind daher u. a. für Pufferungszwecke wichtig geworden. Ionenaustauscher mit Ankergruppen gemischter Ladung werden in der Regel in stark quellungsfähiger Form hergestellt, um zur Abtrennung kolloidalen Stoffen von echten gelösten Stoffen verwendet zu werden, z. B. Entfernung färbender Bestandteile aus Zuckerlösungen karamellartiger Stoffe, die bezüglich ihrer Molekel-Größe zwischen den kolloidalen und den echtgelösten Stoffen stehen.

Die Säurestärke der Ankergruppen wirkt sich gegenüber Außen-Ionen im allgemeinen so aus, daß die starken Sulfoäure-Gruppen kaum selektiv sind, weil sie sämtliche Basen, selbst sehr schwache, festhalten.

Eine höhere Selektivität besitzen die Phosphatyl-Gruppen, die nach Bregman und Murata³¹⁾ die Alkalionen mit umgekehrter Intensität festhalten wie die meisten bekannten Austauscher: d. h. $\text{Na} > \text{Li} > \text{K}$. Carbonsäureharze zeigen, verglichen mit Sulfoäureharzen, eine ausgeprägte Selektivität für zwei- und mehrwertige Ionen³²⁾. Die bevorzugte Bindung von Mg gegenüber Ca durch Acrylsäureharze findet neuerlich Interesse zur Restenthärtung weitgehend vorenthärteter Wässer. Es gelingt, die Resthärte, da diese durch das zuerst durchbrechende Mg verursacht wird, leicht auf den zehnten Teil des bisher erreichbaren Wertes, d. h. bis auf 0,004–0,006° d Härtegrade zu reduzieren.

Harze mit phenolischen Hydroxyl-Gruppen sind wie erwähnt wichtig für die selektive Adsorption des Kupfers aus den ammoniakalischen Blauwässern. Das Kupfer wird von einem Spezialharz Wofatit D bis zu 15–18%, bezogen auf das Trockengewicht des Harzes, aufgenommen. Das Harz enthält neben den phenolischen Hydroxyl-Gruppen noch SO_3H -Gruppen als Fanggruppen.

Auch als Adsorbentien für Allgemeinadsorption haben Phenolharze Bedeutung gewonnen. Sie zeichnen sich z. B. durch bevorzugte Bindung von Aromaten aus und sind daher für die Adsorption von Phenolen aus Schweißwässern interessant geworden²⁹⁾.

³¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 1867–68 [1952].

³²⁾ Kunin u. Barry, Ind. Engng. Chem. 41, 1269 [1949]; W. I. Bauman, J. R. Skidmore u. R. H. Osmun, ebenda 40, 1350 [1948].

Von den basischen Harzen sind die mit starken quaternären Basen als Austauschträgern wichtig geworden, weil sie selbst sehr schwache Säuren (wie CO_2 und SiO_2) festzuhalten vermögen. Hat man ein Gemisch von Säuren sehr verschiedener Stärke zu trennen, so schaltet man zweckmäßig mehrere Filter, die mit Austauschbasen zunehmender Stärke beschickt sind, hintereinander. Man nimmt alsdann aus dem Säuregemisch mittels eines schwach basischen Harzes zunächst die starken bzw. mittelstarken Säuren heraus, um schließlich die schwächsten Säuren durch ein hochbasisches Harz zu binden. Als Kuriösrum sei erwähnt, daß ein gelegentlich von uns hergestelltes Anilinschwarz-Präparat die merkwürdige Selektivität zeigte, Chlorid bevorzugt vor Sulfat aufzunehmen.

„Maßgerechte“ Austauscher“

„Maßgerechte“ Austauscher sind solche, die für einen bestimmten selektiven Adsorptionsvorgang „zugeschnitten“ sind. Für den Chemiker liegt es nahe, hierbei an den Einbau spezifischer Reagentien als Wirkungsgruppen in das Netzgerüst des Adsorbens zu denken, also an Reagenzien, wie sie für empfindliche analytische Nachweise chemischer Elemente oder Individuen gebräuchlich sind. Aussichtsvoll erscheint es auch, Ausgangsstoffe zu benutzen, die — soweit sie selbst polymerisations- oder kondensationsfähig sind — mit dem zu adsorbierenden Stoff schon als Monomere sehr stabile Adsorptions- bzw. Additionsverbindungen oder Umsetzungsprodukte von nur geringer Löslichkeit bilden. Auch solche Stoffe, die dem zu bindenden Ion gegenüber eine sehr hohe Elektrolyt-Koagulationsempfindlichkeit aufweisen, erscheinen als Bausteine für spezifisch wirksame Harze interessant.

In gewissen Fällen kann es auch aussichtsvoll erscheinen, anstatt einer Entwicklung des Austauschers nach der stofflichen Seite, bestimmte physikalische Eigenschaften zu entwickeln, wie etwa das Redoxverhalten, die Katalysator-eigenschaften des Adsorbens oder eine bestimmte Raumstruktur³³⁾. Zu diesen Aufgaben kommen noch oftmals schwer zu erfüllende Forderungen von Seiten einzelner Fachgebiete wie der Biologie oder Medizin an den Hersteller von Ionenaustauschern.

Löslichkeit der Monomeren

Von zahlreichen anorganischen Ionen sind schwerlösliche organische Komplexe bekannt. Es erhebt sich die Frage, ob und inwieweit Beziehungen zwischen Ionenselektivität und Löslichkeit der Salze der monomeren Bausteine bestehen. Diese Frage wurde u. a. von W. A. Klijatschko³⁴⁾ sowie von H. P. Gregor³⁵⁾ angeschnitten.

In Verfolgung dieses Gedankens liegt es nahe, ein organisches Reagenz geringer Löslichkeit unmittelbar als Adsorbens in einer chromatographischen Trennsäule einzusetzen. Im Bereich der Trennung von Metall-Ionen liegen Vorschläge dieser Art auch bereits vor. So verwenden beispielsweise Erlenmeyer und Dahn³⁶⁾ die „Festsäure“ o-Oxychinolin als Substrat. Die untersuchten Schwermetallionen ergaben nach der Stärke ihrer Adsorberbarkeit geordnet die Reihe:



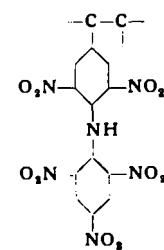
³³⁾ Es sei hier als Beispiel für Moleköl-Adsorption ein Vorschlag von F. H. Dickey (Proc. Natl. Acad. Sci. 35, 227 [1949]; J. Amer. chem. Soc. 74, 4946 [1952]; vgl. auch diese Ztschr. 65, 197 [1953]) angezogen, nach welchem ein Farbstoff einer bestimmten Reihe spezifisch adsorbierendes Kieselgel durch Einbau eines Farbstoffes mit gestreckter Moleköl schon beim Ausfällen der Kieselgallerie erzeugt wurde. Ähnlich auch R. Curti, Gazz. chim. Ital. 82, 491–502 [1952].

³⁴⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR 81, 235 [1951].

³⁵⁾ Abstr. 120th Meeting Amer. Chem. Soc. 1951 11 N.

³⁶⁾ Helv. chim. Acta 22, 1369–71 [1939].

Einen anderen Weg ging A. Skogseid³⁷⁾, der (mit dem Ziele einer selektiven Adsorption des Kaliums aus dem Meerwasser) ein K-spezifisches Harz zu entwickeln suchte. Er knüpft an die bekannte Tatsache an, daß das Kaliumsalz der Pikrinsäure und ihrer Derivate schwerlöslich ist; insbes. gilt dies für das Kaliumdipikrylaminat. Es gelang ihm, auf der Basis von Styrol-Derivaten Dipikrylamin-Reste an der Polymerisationskette zu verankern und auf diese Weise in der Tat ein Kalium-spezifisches Harz zu erzielen.



H. P. Gregor³⁸⁾ berichtet über einen besonders wertvollen Austauscher mit der Eigenschaft, bevorzugt Nickel zu adsorbieren. Er erhielt ihn durch Vernetzung von N-Carboxymethylen-phenyldiamin mit Formaldehyd. Der Austauscher enthält Chelat-Gruppen vom Typ der Äthylen-diamin-tetraessigsäure. H. P. Gregor, M. Taifer und E. I. Becker³⁹⁾ berichteten ferner über ein Aminharz (ein Kondensationsprodukt von m-Phenylendiglycin und Formaldehyd) mit einer hohen spezifischen Selektivität für sämtliche Übergangselemente.

A. Ss. Smirnow und M. M. Bluwstein⁴⁰⁾ beobachteten an einem Kondensationsprodukt des Pyrogallols mit Formaldehyd hohe Sorptionsfähigkeit für Wismut, Blei und Quecksilber. Die Kapazität für diese Metalle erwies sich 180 bzw. 40 mal größer als die für Eisen und Calcium. Sie führen dies auf die Bildung schwerlöslicher Sorptionsverbindungen zurück. Bei dem Wismut kommt offenbar darüber hinaus noch ein Einfluß der höheren Wertigkeit zur Geltung.

Koagulationsfähigkeit der Monomeren

Der Gedanke, aus der Koagulationsfähigkeit von Elektrolyten Anhaltspunkte für die Eignung der betreffenden Stoffe zum Aufbau selektiver Ionenaustauscher zu gewinnen, wurde von H. Deuel und J. Solms⁴¹⁾ verfolgt. Sie knüpften dabei an die Beobachtung an, daß Polyacrylsäure durch Ca-Salze viel leichter geflockt wird als Polystyrolsulfosäure. Dementsprechend zeigten auch Polyacrylsäureharze bedeutend größere Selektivität für Calcium-Ionen. Untersuchungen einer größeren Anzahl wasserlöslicher polymerer Verbindungen ließen bei Zugabe bestimmter Elektrolyte ein deutliches spezifisches Verhalten erkennen: So wird z. B. Karragheen durch Kaliumchlorid geflockt, nicht aber durch NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 ; Quittenschleim wird durch Hg-Salze, Casein durch Be-Salze leicht geflockt. In vernetztem Carubin fanden sie ein bevorzugtes Adsorptionsmittel für Kupfer, Borat- sowie Osmium-Ionen.

Vorbeladung des Austauschers

In der Chromatographie ist es üblich, die Eigenschaften des Adsorbens durch Vorbehandlung zu verändern und derart feinere Differenzierungen zu erzielen. Kuhn zeigte die unterschiedliche Adsorptionsspezifität am Beispiel von Eisenoxyd bzw. Oxyhydraten für Aminopolypeptidase und Diptiase. In der anorganischen Chromatographie ist die Umstimmung von Tonerdepräparaten als eines amphoteren Adsorptionsmittels auf den kationotropen oder anionotropen Typ eine vielgeübte Maßnahme. Sie geschieht durch Vorbehandlung mit Alkali bzw. Säure. Auch eine Abschwächung der Austauscheigenschaften zugunsten der Allgemeinadsorption ist möglich. Ähnliches gilt für einige andere in der Chromatographie übliche ionenaustauschende Substrate anorganischer oder organischer Natur.

³⁷⁾ Dissert. Oslo 1948.

³⁸⁾ Diese Ztschr. 64, 340 [1952].

³⁹⁾ Abstr. Divis. of College Chem., Amer. Chem. Soc. 1950.

⁴⁰⁾ Ber. Akad. Wiss. UdSSR 70, 449–51 [1950].

⁴¹⁾ Kolloid-Z. 124, 65 [1951].

Bei einem Kunstarzaustauscher kann man bisweilen eine feinere Differenzierung erzielen, indem man ihn vor seiner Anwendung je nach der Aufgabenstellung mit leichter oder schwerer verdrängbaren Ionen belädt. So erreichte *Wieland* die Aminosäure-Trennung mit Hilfe eines Carbonsäureharzes (Wofatit C); in der mit Kalium vorbelegten Form gelang es ihm, die Hexonbasen glatt zu trennen. Der Austauscher hielt in neutraler Lösung nur Arginin und Lysin fest, während Histidin ins Filtrat überging.

Bei Austauschern, denen an sich keine Spezifität kommt, läßt sich diese bisweilen durch einen Kunstgriff erzielen, indem man nämlich den Austauscher mit einem für das adsorbierende Ion spezifischen Reagenz vorbelädt. So konnten *Schikore* und *E. G. Müller*⁴²) eine zur Bereitung von Lenard-Phosphoren bestimmte Zinksulfat-Lösung von den störenden Nickel- und Kobalt-Spuren außerordentlich weitgehend reinigen. Sie beluden eine mit Tonerdegel beschickte chromatographische Säule mit Dimethylglyoxim zwecks selektiver Entfernung der Nickel-Spuren; eine mit α -Nitroso- β -naphthol vorbehandelte Tonerdesäule beseitigte die in der Lösung enthaltenen Kobalt-Spuren vollständig.

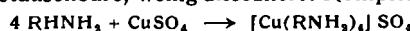
Wir verwandten das gleiche Prinzip, um einen Zink-Elektrolyten von Spuren Kobalt zu befreien. Bei diesen Versuchen, die z. Zt. in Verbindung mit einem Werk der DDR im Maßstabe eines technischen Versuches mit gutem Erfolge laufen, wird als leistungsfähiger Träger für das Nitroso-Reagenz ein Wofatit-Entfärbungsharz (Wofatit E) benutzt.

Redoxverhalten

Bei der Gewinnung von Edelmetallen kann man oft mit gutem Ergebnis das Redoxverhalten von Austauschern heranziehen. Schon *Wöbling*⁴³) berichtete über Versuche zur Anreicherung und Isolierung von Platin bzw. Platinmetallen an A-Kohle. Durch Einhaltung bestimmter p_H -Werte vermochte er auch Trennungseffekte zu erreichen, z. B. die Abtrennung des Rhodiums.

Über die Abscheidung von Gold aus stark verdünnten Lösungen liegen vielfach Arbeiten vor; insbes. sind Studien von *Baur*⁴⁴) interessant, der als Ionenaustauscher u. a. Cellulose einsetzte. Nach eigenen Versuchen lassen sich sehr hohe Anreicherungen von Gold mit Amin-Harzen erreichen. Nach adsorptiver Bindung der Aurat-Ionen durch die Amin-Gruppen tritt als Folgereaktion offenbar Reduktion zum Metall ein. Damit ist die Möglichkeit einer nahezu unbegrenzten Anreicherung gegeben.

Neuerlich sind auf Kunstarzen verankerte Redoxsysteme für die Bindung des Sauerstoffes (Korrosion!) in Brauchwässern (z. B. rückgeführten Fernheizungskondensaten) wichtig geworden. Harze dieser Art kann man erhalten, wenn man nach *Mills* und *Dickinson*⁴⁵) ein Aminharz mit Kupfer- oder Silbersalzen vorbelädt. Das vom Austauscher festgehaltene Metallion bildet mit dem Amin schwer austauschbare, wenig dissozierte Komplexe gemäß:



Durch Einwirkung eines Reduktionsmittels erhält man das Metall in hochaktiver Form; dieses vermag dann dem überfiltrierten Wasser den Sauerstoff quantitativ zu entziehen.

Diesen Effekt kann man elegant und reversibel auch erreichen durch Verankerung einer geeigneten Aromaten-Verbindung auf einem Kunstarzträger. Als aktive Komponente eignet sich z. B. Hydrochinon, das dann je nach

der Redoxbeanspruchung die Valenz wechselt, d. h. vom Hydrochinon zum Chinon wechseln kann. Die Härztypen dieser Art eignen sich zur Sauerstoff-Entfernung aus Wässern selbst bei gewöhnlicher Temperatur.

Ein mit Silber beladener Kationenaustauscher (Wofatit P) wurde von uns ferner mit Erfolg benutzt, um aus Wässern in selektiver Weise das Jod herauszunehmen. Wässer dieser Art sind beispielsweise die in der Regel sehr kochsalzreichen Bohrwässer mancher Ölsonden. Es sei nicht unerwähnt, daß auch *Zelger*⁴⁶) sich mit dem Problem der Sorption von Halogenen mittels eines Kunstarzes schon befaßt hat. Er empfahl zur Adsorption von Jod aus der Dampfphase ein Polyvinylacetat.

Weitere Spezialharze

Von den Harzen, die für Spezialzwecke verwandt werden sollen, sind die Katalysatorharze von allgemeinerem Interesse. Als H-Austauscher leisten sie — z. T. bereits in großtechnischem Ausmaße — vorzügliche Dienste bei Veresterungen, Verseifungen, Umesterungen, bei der Bildung von Acetalen, Alkoholysen; insbes. werden sie auch in den Lebensmittelindustrien z. B. bei Hydrolyse von Stärke und dgl. erfolgreich verwendet. Über katalytische Umsetzungen mit OH-Austauschern liegen zwar gleichfalls eine ganze Anzahl wertvoller Beobachtungen und Anregungen vor (*Knoevenagel*-Reaktion, Cyanhydrin-Synthese), doch scheinen die Vorschläge in dieser Richtung noch nicht in die Großtechnik eingedrungen zu sein. Mit Hilfe von Ionenaustauschern sind auch eine Anzahl selektiver katalytischer Wirkungen erzielt worden. So haben z. B. *Deuel* und Mitarbeiter⁴⁷) mehrere Beispiele für selektive Hydrolyse gegeben. Während beispielsweise die hochmolekulare Glykogen-Molekel infolge ihrer Größe nicht in die Poren des Austauschers (Amberlite in der H-Form) einzudringen vermag und daher praktisch nicht hydrolysiert wird, wird Maltose von demselben Austauscher bei gleichen Arbeitsbedingungen (90 °C, 10 h) völlig aufgespalten. Entsprechendes gilt für die Verseifung von Polyvinylacetat (nur 15%) im Vergleich mit Äthylacetat (100 proz. Verseifung) bzw. Polygalakturonsäure-methylester (kaum angegriffen, 6%) im Vergleich mit dem Ester der monomeren Galakturonsäure (völlig hydrolysiert); vgl. Tabelle 10.

Austauschertyp	Hydrolyse von	Zeit h	°C	Hydrolysegrad bzw. Verseifg.-%
Kationen-Austauscher: Amberlite IR-120 (H-Form)	Maltose	0	98	0
		10		100
	Glykogen	0		0
		10		0
	Äthylacetat	0	65	0
		10		100
	Polyvinylacetat	0	65	0
		10		15,43
	Galakturonsäure-methylester	0	98	0
		10		100
	Polygalakturonsäure-methylester	0	98	0
		10		6,45

Tabelle 10
Selektive Katalyse mittels H-Austauschern

Selektive Wirkungen an Ionenaustauschern haben auch dem Biologen mancherlei Anregungen gegeben. Die Beziehungen zwischen Elektronendonator und -acceptor spielen hier herein. Ein Kunstarz, das durch Einbau optisch aktiver Gruppen zur Trennung von Racematen geeignet war, erzielten *Grubhofer* und *Schleith*⁴⁸) auf folgendem Wege. Ein Carbonsäureharz (Amberlite XE 64) wurde

⁴²) Z. anorgan. Chem. 255, 327 [1948].
⁴³) Diese Ztschr. 45, 720 [1932]; E.P. 335 565.
⁴⁴) Helv. chim. Acta 25, 1202-25 [1942].
⁴⁵) Ind. Engng. Chem. 41, 2842-44 [1949].
⁴⁶) F. P. 784075 v. 31. 4. 1934. ⁴⁷) Helv. chim. Acta 34, 1849 [1951].
⁴⁸) Naturwiss. 40, 508 [1953].

Auswahl- bzw. Aufbauprinzip, Wahl des Austauschers		Variationsmöglichkeit		
Physikal. Faktoren	Struktur und Konstitution Vernetzungsgrad und Quellbarkeit Ladungsdichte	kolloidal fadenförmig laminar räumlich stark } wenig } hoch kapazitative niedrig kapazitative	m. Randwirkung m. Schichtaufquellung m. starrem Gitter m. quellungsfähigem Gitter quellungsfäh. Austauscher quellungsfäh. Austauscher quellungsfäh. Austauscher	engporige } weitporige } Ionenaustauscher Unterschiedl. Art der Wasser- bindung
Chemische Faktoren	Art der Ankergruppen: Anordnung, Zugänglichkeit sowie Qualität Art der Haftionen „Maßgerechte Ionenaustauscher“: Löslichkeit der Monomeren Koagulationsempfindlichkeit Stabilität der Sorptionsverbind. Komplexverbindungsvermögen der Ankergruppen Vorbehandlung mit spez. Reagenz Redoxverhalten Div. Spezialharze	monofunktionell polyfunktionell Säurestärke variiert Haftionen Ankergruppen mit spezifischer chemischer Funktionsfähigkeit:	Kationen- bzw. Anionenaust. Sulfosäure-Gruppen Phosphatyl-Gruppen Carboxyl-Gruppen Phenol-Hydroxyl-Gruppen leicht oder schwer } verdräng- bar } Kation oder Anion Basenstärke Amino-Gruppen variiert: substit. quat. Basen Vorbeladung, evtl. Umladung des Austauschers unmittelbar eingebaut bzw. nachträglich aufgebracht	
		Tabelle 11. Selektivität durch Abwandlung des Austauschers		

zunächst durch Behandlung mit Thionylchlorid-Pyridin in das Säurechlorid übergeführt und dieses alsdann durch Umsetzung mit dem sekundären Hydroxyl des Chinins in einen Anionenaustauscher übergeführt. Beim Überfiltrieren einer racemischen Milchsäure-Lösung über eine mit dem Austauscher beschickte Säule enthielt die erste Fraktion des Filtrates nahezu reine L-Milchsäure. Den genannten Verfassern gelang es ferner, durch Diazotieren eines Aminharzes, das primäre aromatische Amino-Gruppen enthielt, und anschließende Kupplung Enzyme wie Diastase, Pepsin, Ribonuclease, Carboxypeptidase auf einem Ionenaustauscher zu fixieren. Die Fermentaktivität blieb bei dieser Operation erhalten. Interessant sind fer-

ner Versuche von Lautsch und Mitarbeitern⁴⁸), auf dieser Basis künstliche Enzymmodelle aufzubauen.

Die wichtigsten Faktoren, die zwecks Erzielung selektiver Wirkungen unter Abwandlung des Austauschers selbst variiert werden können, sind in Tabelle 11 übersichtlich zusammengestellt.

Den zahlreichen Mitarbeitern, die mir bei der Entwicklung dieses interessanten Gebietes zur Seite gestanden haben und die z.T. auch wertvolles Versuchsmaterial zu diesem Beitrag beigesteuert haben, sage ich herzlichsten Dank; insbesondere gilt dies für die Herren Dr. A. Richter, Dr. G. Naumann, Möbius und Dr. F. Wolf. Eingeg. am 26. Oktober 1953 [A 533]

⁴⁸⁾ Erscheinen demnächst in dieser Ztschr.

Analytisch-technische Untersuchungen

Analyse technischer Lösungsmittel und ihrer Gemische

Von Dr. F. W. KERCKOW, Untersuchungslaboratorium der BASF Ludwigshafen/Rh*).

Die Untersuchung von Lösungsmitteln und ihren Gemischen ist mit einer Reihe von Reaktionen, die nur einfache Laboratoriumshilfsmittel erfordern, möglich. Die Ultrarotspektroskopie kann eine solche Aufgabe zwar in kürzerer Zeit bewältigen, verlangt aber eine kostspielige Apparatur.

Einleitung

Ganz allgemein definiert ist ein Lösungsmittel eine flüssige Substanz, die andere Stoffe zu lösen vermag. Der Gebrauch der Lösungsmittel schränkt indessen eine solche allgemeine Definition weitgehend ein. In der Technik dienen Lösungsmittel hauptsächlich zu Extraktionen und zur Herstellung gebrauchsfertiger Lösungen, wie Lacken, Anstrichfarben, Klebstoffen, Bohnermassen usw. In diesen Fällen kommt dem Lösungsmittel die Aufgabe zu, den gelösten Stoff zu transportieren. Ist dies geschehen, so

*) Nach einem Vortrag auf der Tagung der GDCh-Fachgruppe „Analytische Chemie“ am 21. Mai 1952 in Frankfurt/M.

ist auch der Zweck des Lösungsmittels erfüllt und es wird vom gelösten Stoff durch Destillation oder Abdunsten möglichst vollständig wieder entfernt. Der praktische Begriff Lösungsmittel schließt also dessen ausreichende Flüchtigkeit mit ein, d. h. der Siedepunkt soll maximal etwa 200 °C betragen. Flüssigkeiten von wesentlich höherem Siedepunkt können praktisch kaum noch als Lösungsmittel in obigem Sinne dienen. Sie können aber bei entspr. Löseigenschaften als Weichmacher verwendet werden. Deren Aufgabe ist eine wesentlich andere. Sie sollen vom gelösten Stoff nicht wieder entfernt werden, müssen vielmehr in ihm verbleiben, um ihre Wirkung auf die Dauer zu entfalten. Deshalb wird von ihnen