

flüssiger Phase vor, sowohl statisch als auch dynamisch in der Grundanordnung einer Chromatographie. Als „Waschflüssigkeit“ benötigt man Lösungsmittel mit sperrigen Molekeln, insbes. aromatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe oder Heterocyklen und höher halogenierte Paraffine.

### V. Mischformen

Sehr oft überlagern sich verschiedene Grundformen der Chromatographie in der gleichen Trennsäule. Fast alle Aluminiumoxyde, Kieselgele und Kohlen haben an ihrer Oberfläche austauschbare Ionen gebunden und wirken daher zugleich als Adsorbentien und als Ionenaustauscher. In einem unpolaren Lösungsmittel kommen dann mehr die Adsorptionskräfte zur Wirkung; in wäßriger Lösung sind aber die dafür in Betracht kommenden Stellen blockiert und es bleibt nur noch die Austauschadsorption. In alkoholischen Lösungen tragen aber beide zur Gesamterscheinung bei. Man erhält deshalb bei sauren oder basischen Teerfarbstoffen inverse Chromatogramme, wenn man sie aus Wasser oder Alkohol an „basischem“ (Kationenaustauscher) oder „saurem“ (Anionenaustauscher) Aluminiumoxyd chromatographiert<sup>26</sup>). Alkaloide lassen sich nur an basischen Oxyden trennen.

Verteilungsphänomene findet man zum Beispiel an Aluminiumoxyd oder Kieselgel, das mit Wasser oder Al-

<sup>26</sup>) „Chromatographische Versuche mit Aluminiumoxyden“, M. Woelm, Eschwege AL 7 [1954].

kohlen vorbehandelt wurde. Das primär adsorbierte Lösungsmittel greift als „ruhende flüssige Phase“ in den Vorgang ein. Ja, immer dann, wenn man mit einem Lösungsmittelgemisch auswäscht, wird eine Komponente davon das Adsorbens bevorzugt umkleiden und als zweite (ruhende) flüssige Phase wirken. Bei Harzaustauschern quillt die Grundmasse des Austauschers mit manchen Komponenten des Lösungsmittels an und gibt damit Gelegenheit zu Verteilungserscheinungen. Aus allen diesen Gründen ist ein chromatographisches System erst dann definiert, wenn man außer dem Adsorptionsmittel mit allen seinen Eigenschaften (Aktivität, Austauschvermögen, Gleichgewichtseinstellung, Quellbarkeit u. a.) auch alle Lösungsmittel einschließlich ihrer oft unbeabsichtigten Verunreinigungen, den  $p_H$ -Wert und die Lösungsgenossen (Salze) genau kennt.

### VI. Schlußbemerkung

Es könnte nun scheinen, daß eine Analyse der Grunderscheinungen praktisch wertlos ist, wenn sich in den meisten Fällen doch verschiedene Vorgänge am Zustandekommen eines Chromatogramms beteiligen. In der Tat erschwert dies die quantitative theoretische Behandlung sehr. In der Praxis überwiegt aber meist eine davon so stark, daß man eine klare Zuordnung treffen kann, aus der sich dann Voraussagen über geeignete Füllmaterialien, Waschflüssigkeiten, Elutionsmittel usw. ergeben.

Eingeg. am 23. November 1954 [A 627]

## Aktuelle Fragen beim Ionenaustausch

Von Dipl.-Chem. F. HELFFERICH, Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Mass.

Die theoretischen Arbeiten der letzten Jahre haben ein leidlich klares Bild der Vorgänge beim Ionenaustausch entstehen lassen. Der nachstehende Bericht beleuchtet Fragen, die gegenwärtig die wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet beschäftigen, so wie sie sich auf der Gordon Research Conference 1954 abgezeichnet haben. — Die thermodynamische Behandlung der Ionenaustausch-Gleichgewichte ist auf verschiedenen Wegen möglich, je nach Wahl der Bestandteile des Systems. Die Deutung der Aktivitätskoeffizienten in Austauschern macht noch Schwierigkeiten. Zweifel bestehen hinsichtlich der Bildung von Assoziaten zwischen Gegenionen und Festionen; hier widersprechen sich die Auslegungen von Gleichgewichts-Messungen einerseits und kinetischen und elektrochemischen Messungen andererseits. In der Elektrochemie der Austauscher ist die elektrophoretische Wasserüberführung in den Vordergrund gerückt. Eine quantitative Theorie der Ionenaustausch-Katalyse steht noch aus. Das Material über neue Austauschertypen läßt noch keine Rückschlüsse auf theoretisch interessante Züge zu.

Der Ionenaustausch hat eine lange, interessante Geschichte, über die vielfach berichtet worden ist<sup>1</sup>). Mit der Synthese hochwertiger Kationen- und Anionenaustauscher auf Kunstharzbasis<sup>2</sup>) setzte eine sprunghafte Entwicklung ein; Ionenaustauscher wurden in rasch wachsendem Ausmaß in der Technik und im Labor herangezogen und dabei eindrucksvolle Erfolge erzielt (z. B. die Trennung der Seltenen Erden, 1945<sup>3</sup>). Man arbeitete zunächst auf rein empirischer Grundlage. Erst seit 1947 sind eingehendere theoretische Kenntnisse über die Vorgänge beim Ionenaustausch gewonnen worden. Heute hat man sich in vielen Fragen bereits geeinigt und ein leidlich klares, quantitatives Bild entwickelt. In manchen Punkten allerdings ist eine widerspruchsfreie Deutung des experimentellen Materials noch nicht gelungen. Dieser Bericht versucht, die Fragestellungen zu umreißen, die sich aus den jüngsten theoretischen und experimentellen Arbeiten abzeichnen, er will sozusagen die Frontlinie der Forschung auf diesem Gebiet aufzeigen.

<sup>1</sup>) Vgl. hierzu z. B. R. Griessbach, Z. Elektrochem. 57, 147 [1953].

<sup>2</sup>) Zuerst durch B. A. Adams u. E. L. Holmes, J. Soc. chem. Ind. 54, 1 T [1935].

<sup>3</sup>) Vgl. hierzu F. H. Spedding, Discuss. Faraday Soc. 7, 214 [1949].

### Allgemeines<sup>4</sup>)

Ein Ionenaustauscher besteht aus einer Gerüstsubstanz, in der ionische Gruppen (Festionen) verankert sind, deren elektrische Ladung kompensiert wird durch Ionen (Gegenionen) entgegengesetzten Vorzeichens, die beweglich sind und gegen andere ausgetauscht werden können. Im Gleichgewicht mit wäßrigen Elektrolytlösungen enthält der Austauscher außerdem Wasser sowie (unter gewöhnlichen Bedingungen in geringem Umfang) zusätzliche bewegliche Ionen beider Vorzeichen.

### Gleichgewichte und Selektivität, Aktivitätskoeffizienten

Es war von jeher eines der wichtigsten Ziele, Austauscher zu züchten, die zwischen verschiedenen Ionen gleichen Vorzeichens auszuwählen vermögen. Das erklärt die Aufmerksamkeit, die dem theoretischen Verständnis einer solchen Selektivität stets entgegengebracht wurde.

Betrachten wir als Modell-Fall ein System, das aus einem Kationenaustauscher im Gleichgewicht mit einer wäßrigen Lösung besteht, die die Kationen  $A^+$  und  $B^+$  ent-

<sup>4</sup>) Für nähere Einzelheiten vgl. R. Griessbach, diese Ztschr. 66, 17 [1954].

hält. Das Verhältnis  $A^+ : B^+$  ist im allgemeinen in Lösung und Austauscher verschieden, d. h. der Austauscher zeigt Selektivität. Das Ausmaß der Selektivität hängt überdies von Konzentration und Molenbruch  $[A^+ : (A^+ + B^+)]$  ab.

Über derartige Systeme sind in den letzten Jahren verwirrend viele Arbeiten veröffentlicht worden, die auf verschiedenen Wegen zu anscheinend völlig verschiedenen Gleichungen gelangen<sup>5)</sup>. Die Ursache hierfür liegt lediglich in der Wahl der Bestandteile des Systems. Als Bestandteile der Austauscherphase können z. B. gewählt werden: 1.) Die Ionen  $A^+$  und  $B^+$ , die Gerüstsubstanz mit Festionen ( $R^-$ ), und Wasser, oder 2.) die hydratisierten Ionen  $A^+ \cdot nH_2O$  und  $B^+ \cdot mH_2O$ , die Gerüstsubstanz mit Festionen und Wasser, oder 3.) die trockenen „Resinate“ AR und BR, und Wasser, usw. Selbstverständlich ergeben sich hieraus verschiedene Behandlungsweisen, die sich dennoch nicht widersprechen. Welches Vorgehen am günstigsten ist, wird oft davon abhängen, welche Größen sich am leichtesten messen lassen.

Unser Modell-System ist einer streng thermodynamischen Behandlung zugänglich. Eine solche Behandlung ist „richtig“, sie liefert jedoch ein Minimum an Aussagen über die sich tatsächlich abspielenden Vorgänge und deren Ursachen.

In diesem Zusammenhang verdient eine Arbeitsrichtung besondere Beachtung, die die Bestandteile gemäß 1.) wählt. Allgemeiner Ausgangspunkt ist die Gleichgewichtsbedingung, daß die Aktivität der Ionen und des Wassers in beiden Phasen (Austauscher und Lösung) die gleiche sein muß. Nun läßt sich ein Austauscherharz als konzentrierter Elektrolyt auffassen, der infolge der Vernetzung seiner elastischen Gerüstsubstanz nur begrenzt quellen kann und je nach Ausmaß der Quellung auf Wasser und Ionen in seinem Inneren einen Druck (Quellungsdruck) ausübt. Die Vertreter der erwähnten Richtung berücksichtigen den Einfluß dieses Quellungsdrucks auf die Aktivität. Sie verlassen damit streng genommen den Boden reiner Thermodynamik, indem sie ein bestimmtes Modell zu Grunde legen, gelangen jedoch dafür zu Aussagen, die für Austauscher verschiedenen Vernetzungsgrades (und damit verschiedener Federkraft des elastischen Gerüsts) wertvoll sind<sup>6)</sup>. Noch einen Schritt weiter von der reinen Thermodynamik entfernt man sich durch die Wahl der Bestandteile gemäß 2.). Die Hydratation der Ionen ist thermodynamisch nicht definiert und außerdem nicht exakt zu messen, doch führt die Behandlung zu Aussagen, die die Wirkungsweise der Selektivität in einfachen Systemen (z. B. Alkalimetall-Ionen) verstehen läßt: der Austauscher hat das Bestreben sich zu entspannen, er zieht daher das kleinere hydratisierte Ion vor, das geringere Quellung verursacht<sup>7)</sup>.

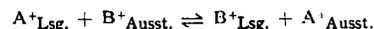
Die Aktivitätskoeffizienten der Ionen  $A^+$  und  $B^+$  im Austauscher sind der Schlüssel zur Selektivität, aber ihre Berechnung begegnet zunächst unüberwindlichen Schwierigkeiten: der Austauscher ist ein konzentrierter, gemischter Elektrolyt in einem gemischt organisch-wäßrigen Medium, der eine unbewegliche Ionenart (Fest-Ionen) enthält. In komplizierteren Systemen überwiegen häufig andere Einflüsse die Wirkung von Quellungsdruck und Hydratation auf die Aktivität, von denen wir uns einst-

weilen kein unzweideutiges Bild machen können. Hierzu gehört vor allem die Ionenpaarbildung, von der später noch die Rede sein wird.

Während die Messung des Austauschgleichgewichts nur Relativ-Werte der Aktivitätskoeffizienten von  $A^+$  und  $B^+$  liefert, gelangt man auf anderem Weg zu Absolutwerten mittlerer Aktivitätskoeffizienten. Wir wählen diesmal als Modell-System einen Kationenaustauscher im Gleichgewicht mit einer Lösung von  $A^+X^-$ . Auch Anionen  $X^-$  dringen in den Austauscher ein, und zwar so viele, daß die mittlere Aktivität  $(a_A + a_{X^-})^{1/2}$  der beweglichen Ionen in Austauscher und Lösung gleich groß ist (nach Korrektur für den Quellungsdruck, falls dieser nicht in den Aktivitätskoeffizienten einbezogen werden soll). Aus Analyse der Konzentrationen von  $A^+$  und  $X^-$  in Austauscher und Lösung und Einsetzen des bekannten mittleren Aktivitätskoeffizienten für die Lösung läßt sich der mittlere Aktivitätskoeffizient im Austauscher berechnen. Die so gemessenen Aktivitätskoeffizienten zeigen die merkwürdige Eigenschaft, mit Verdünnung der Lösung auf sehr kleine Werte abzusinken. Anders gesagt: im Gleichgewicht mit sehr verdünnten Lösungen enthält der Austauscher zwar sehr wenig Anionen, jedoch immer noch mehr als man erwarten sollte<sup>8)</sup>. Die Deutung bereitet Schwierigkeiten und die Beweiskraft der Versuche wird verschiedentlich bezweifelt. Es ist möglich, daß es sich um einen Phasengrenz-Effekt handelt, daß also das System eine andere Grenze zwischen Austauscherphase und Lösung legt als der Beobachter. Dies ist eine der Fragen, deren Klärung noch aussteht.

#### Ionenpaarbildung im Licht kinetischer, elektrochemischer und Gleichgewichts-Messungen

Bilden in unserem ersten Modell-System (Kationenaustauscher im Gleichgewicht mit einer die Kationen  $A^+$  und  $B^+$  enthaltenden Lösung) die Ionen  $A^+$  Ionenpaare oder schwach dissoziierte Verbindungen mit den Festionen, so scheidet der an den Fest-Ionen lokalisierte Teil der Ionen  $A^+$  aus dem Austauschgleichgewicht



aus, das sich damit nach rechts verschiebt. Oder, thermodynamisch ausgedrückt, die Lokalisierung wirkt sich in einem niedrigeren Aktivitätskoeffizienten des Ions  $A^+$  im Austauscher aus. Gleichzeitig muß die Lokalisierung zu einer relativ geringeren Beweglichkeit der Ionen  $A^+$  im Austauscher und, wegen des Verlusts von Hydratwasser beim Eingehen der Bindung, zu einer geringeren Quellung des mit  $A^+$  beladenen Austauschers führen.

Die Selektivität mancher Austauscher für bestimmte Ionen geht zweifellos auf diese Erscheinung zurück. Hierher gehören der für Kalium spezifische Austauscher mit einer dem Dipikrylamin ähnlichen Konfiguration (Dipikrylamin ist ein Fällungsreagens auf Kalium<sup>9)</sup>), weiterhin viele für Übergangselemente spezifische Austauscher auf Chelat-Basis<sup>10)</sup>, sowie die Austauscher mit Carboxyl-Gruppen, die Selektivität für  $H^+$ -Ionen gegenüber Alkali-Ionen zeigen.

In anderen Fällen sind die Ergebnisse zweideutig. Austauscher mit Sulfosäure-Gruppen bevorzugen Silber gegenüber Alkali-Ionen. Es liegt zunächst nahe, in Analogie zur geringeren Löslichkeit der Silbersulfonate an Ionenpaarbildung zu denken. Demgegenüber zeigen jedoch mit

<sup>5)</sup> Hier seien nur einige Arbeiten angeführt: W. J. Argersinger u. A. W. Davidson, J. phys. Chem. 56, 92 [1952]. G. E. Boyd u. B. A. Soldano, Z. Elektrochem. 57, 162 [1953]. O. D. Bonner u. W. H. Payne, J. phys. Chem. 58, 183 [1954]. M. A. Cook u. Mitarb., ebenda 57, 1 [1953]. G. L. Gaines jr. u. H. C. Thomas, J. chem. Physics 21, 714 [1953]. E. Glueckauf, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 214, 207 [1952]. H. P. Gregor, J. Amer. chem. Soc. 73, 642 [1951]. E. Högfeldt, Ark. Kemi 5, 147 [1952].  
<sup>6)</sup> G. E. Boyd u. B. A. Soldano<sup>5)</sup>. E. Glueckauf<sup>5)</sup>.  
<sup>7)</sup> H. P. Gregor<sup>5)</sup>.

<sup>8)</sup> W. C. Bauman u. J. Eichhorn, J. Amer. chem. Soc. 69, 2830 [1947]. H. P. Gregor u. M. H. Gottlieb, ebenda 75, 3539 [1953]. K. A. Kraus u. G. E. Moore, ebenda 75, 1457 [1953]. C. W. Davies u. G. D. Yeoman, Trans. Faraday Soc. 49, 968 [1953].  
<sup>9)</sup> A. P. Skogseid, Dissert. Oslo.  
<sup>10)</sup> Vgl. z. B. H. P. Gregor, M. Taifer, L. Citarel u. E. I. Becker, Ind. Engng. Chem. 44, 2834 [1952].

Ag<sup>+</sup> beladene Austauscher annähernd die gleiche elektrische Leitfähigkeit (die durch die Beweglichkeit der Silber-Ionen bestimmt wird) und gleiche Quellung<sup>11)</sup> wie mit Alkali-Ionen beladene Austauscher, was stärkere Ionenpaarbildung beim Silber auszuschließen scheint. Andererseits übernehmen in einem mit Ag<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> beladenen Austauscher die Na<sup>+</sup>-Ionen den überwiegenden Teil des Stromtransports. Mit unseren heutigen Vorstellungen lassen sich diese Erscheinungen nicht zwanglos deuten.

Ganz allgemein steht die Frage, wie weit die Gegen-Ionen in einem Austauscher in unmittelbarer Nachbarschaft der Fest-Ionen lokalisiert sind, heute mehr denn je zur Debatte. Messungen der osmotischen und Aktivitäts-Koeffizienten führen zu Ergebnissen, die sich am besten mit der Annahme deuten lassen, daß die „Resinate“ A<sup>+</sup>R<sup>-</sup> mindestens so stark dissoziiert sind wie die entsprechenden Chloride oder Nitrate in wäßriger Lösung<sup>12)</sup>. Komplexe wie [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> zeigen im Austauscher die gleiche Beständigkeit wie in Lösung<sup>13)</sup>, was auszuschließen scheint, daß die Fest-Ionen mit den Liganden um die Bindung des Zentralions konkurrieren.

Dies alles sind Gleichgewichts-Messungen. Kinetische und elektrochemische Messungen liefern ein völlig anderes Bild. Die Beweglichkeit der Ionen in einem gegebenen Austauscher ist von der Konzentration abhängig. In Kationen- wie in Anionenaustauschern steigt die Beweglichkeit der Gegen-Ionen mit wachsender Konzentration, die der Ionen entgegengesetzten Vorzeichens sinkt<sup>14)</sup>. Letzteres ist wegen des gleichzeitigen Rückgangs der Quellung zu erwarten. Zur Erklärung der wachsenden Beweglichkeit der Gegen-Ionen liegt folgender Gedanke nahe: ein großer Teil der Gegen-Ionen ist an Fest-Ionen lokalisiert; steigert man die Konzentration der Gegen-Ionen (durch Gleichgewichtseinstellung mit einer konzentrierteren Lösung, die Fest-Ionenkonzentration bleibt dabei voraussetzungsgemäß konstant), so erhöht sich der Prozentsatz beweglicher Gegen-Ionen und damit die in der Messung erscheinende durchschnittliche Beweglichkeit. Gleichzeitig dringen Ionen des anderen Vorzeichens in den Austauscher ein und liefern fahrbare „Potentialtöpfe“ neben den ortsfesten der Fest-Ionen, was ebenfalls die Beweglichkeit erhöht. Elektrochemische Messungen an Austauscher-Membranen stimmen mit Messungen der Selbstdiffusionskoeffizienten qualitativ überein<sup>15)</sup>. Aus diesen Werten sind scheinbare Dissoziationsgrade berechnet worden, die selbst für Alkali-Resinate weit unter 50% liegen<sup>16)</sup>.

Besonders interessant sind in diesem Zusammenhang Versuche mit mehrwertigen Gegen-Ionen. Die Beweglichkeit der Gegen-Ionen sinkt mit wachsender Ladung um Größenordnungen, die Aktivierungsenergie der Diffusion bleibt jedoch annähernd die gleiche<sup>17)</sup>. Die einfachste Deutung macht für die sinkende Beweglichkeit verstärkte Assoziation mit Fest-Ionen verantwortlich; die erhöhte Energie zum Aufbrechen der Bindung an die Fest-Ionen wird ausgeglichen durch die ebenfalls erhöhte Hydrationsenergie, die frei wird, wenn das Gegen-Ion sich statt an ein Fest-Ion an Wassermolekeln hängt. Im Einklang damit stehen der auffallende Rückgang der Quellung mit steigender Ladung des Gegen-Ions und Befunde von Potentialmessungen: eine mit einem vierwertigen Kation

Me<sup>4+</sup> beladene Kationenaustauscher-Membran zeigt das Potential einer Anionenaustauscher-Membran, anscheinend weil als Fest-Ionen nicht mehr die negativen Gruppen R<sup>-</sup>, sondern die positiven Assoziante RMe<sup>3+</sup> wirken<sup>18)</sup>.

In dieser für das Verständnis der Ionenaustauscher so wichtigen Frage scheinen sich also die Ergebnisse verschiedener Arten von Messungen einstweilen zu widersprechen. Die Auflösung, um die sich viele Fachleute bemühen, dürfte uns wesentlich weiter führen.

#### Elektrochemie von Austauscher-Membranen<sup>18)</sup>.

Im Hinblick auf die neuen elektrodialytischen Verfahren zur Wasserentsalzung und auf das Interesse der Erdöl-Industrie an Potential-Messungen zur Aufklärung geologischer Strukturen hat das junge Gebiet der Ionenaustauscher-Membranen rasch an Bedeutung gewonnen.

An Ionenaustauscher-Membranen lassen sich — im Gegensatz zu körnigen Austauschern — einwandfrei definierte elektrische Leitfähigkeiten sowie Überföhrungszahlen der Ionen messen. Leitfähigkeit wie Überföhrungszahlen hängen von den Konzentrationen und Beweglichkeiten der beweglichen Ionen im Austauscher ab. Befindet sich ein Austauscher im Gleichgewicht mit einer verdünnten Lösung, ist die Überföhrungszahl der Gegen-Ionen nahezu gleich eins, d. h. die Gegen-Ionen übernehmen praktisch ausschließlich den Stromtransport, weil bewegliche Ionen des anderen Vorzeichens nur in verschwindend geringer Menge anwesend sind: die Membran läßt damit nur Gegen-Ionen durch, sie ist semipermeabel (permselektiv). Mit wachsender Konzentration sinkt die Überföhrungszahl der Gegen-Ionen und damit die Semipermeabilität.

Elektrochemische Messungen liefern Werte für die Beweglichkeit der Gegen-Ionen, die mit Selbstdiffusions-Messungen qualitativ übereinstimmen, jedoch etwas höher liegen: die Wanderung der Gegen-Ionen im elektrischen Feld erzeugt eine mitlaufende Wasserströmung (Konvektion) im Austauscher, weil ihre Pumpwirkung — im Gegensatz zu den Verhältnissen in Lösungen — nicht durch in anderer Richtung laufende Ionen des anderen Vorzeichens kompensiert wird. Damit erhöht sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Gegenionen. Diese elektrophoretische Wasserüberföhrung, auf die schon mehrfach hingewiesen wurde<sup>19)</sup>, hat neuerdings besondere Bedeutung gewonnen: die eingangs erwähnte elektrodialytische Wasserentsalzung macht davon Gebrauch, daß die Überföhrungszahl der Gegen-Ionen im Austauscher nahe bei eins liegt und erzielt damit eine wesentlich höhere Stromausbeute als frühere Verfahren (vgl. Bild 1). Als Folge der elektrophoretischen Wasserüberföhrung transportiert sie jedoch ständig mit den Ionen auch Wasser durch die Membranen ab. Sie steht

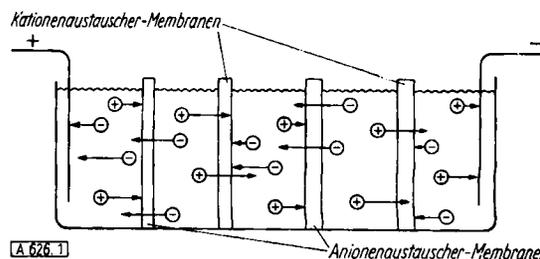


Bild 1

Prinzip der elektrodialytischen Wasserentsalzung (Technische Einzelheiten arbeiten mit einer wesentlich größeren Anzahl von Zellen zwischen den Elektroden) (vgl. hierzu auch den Membran-Akkumulator von G. Manecke; Referat diese Ztschn. 65, 329 [1953]).

<sup>11)</sup> C. Calmon, *Analyt. Chem.* 24, 1 [1952].

<sup>12)</sup> Vgl. z. B. J. F. Duncan, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A 274, 344 [1952].

<sup>13)</sup> R. H. Stokes u. H. F. Walton, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 3327 [1954].

<sup>14)</sup> K. Schlögl, *Z. Elektrochem.* 57, 195 [1953]. H. C. Thomas, unveröffentlicht. H. P. Gregor, *Z. physik. Chem.*, N. F., im Erscheinen.

<sup>15)</sup> K. S. Spiegler u. C. D. Coryell, *J. physic. Chem.* 57, 687 [1953].

<sup>16)</sup> R. Rosenberg, *J. physical. Chem.* 58 [1954], im Druck.

<sup>17)</sup> G. E. Boyd u. B. A. Soldano, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 6091 [1953].

<sup>18)</sup> Vgl. hierzu auch die Übersicht von K. S. Spiegler, *J. electrochem. Soc.* 100, 303 C [1953].

<sup>19)</sup> Vgl. z. B. G. Schmid, *Z. Elektrochem.* 56, 181 [1952].

damit vor der Aufgabe, Ionenaustauscher-Membranen herzustellen, die hohe Fest-Ionenkonzentration (bei niedriger Fest-Ionenkonzentration sinkt die Überführungszahl der Gegen-Ionen schon bei niedrigeren Konzentrationen ab) mit niedriger elektrophoretischer Wasserüberführung verbinden, ein schwieriges Problem, da hohe Fest-Ionenkonzentration im allgemeinen Verhältnisse begünstigt, die eine hohe elektrophoretische Wasserüberführung erwarten lassen. Zur theoretischen Erfassung dieser Zusammenhänge scheint die Thermodynamik irreversibler Prozesse die geeigneten Hilfsmittel zu liefern<sup>20)</sup>.

### Katalyse

Über Katalyse durch Ionenaustauscher ist kürzlich in dieser Zeitschrift berichtet worden<sup>21)</sup>. Neben Fragen der technischen Anwendung beansprucht hier die Aufklärung der Ursachen für die selektive katalytische Wirkung von

<sup>20)</sup> A. J. Stoverman, Trans. Faraday Soc. 48, 176 [1952]. P. B. Lorenz, J. phys. Chem. 56, 775 [1952]. J. Th. Overbeek, J. Colloid Sci. 8, 420 [1953].  
<sup>21)</sup> F. Helfferich, diese Ztschr. 66, 241 [1954].

Austauschern Interesse. Eine umfassende, quantitative Theorie fehlt einstweilen. Von ihr sind nicht zuletzt Fortschritte im Verständnis physiologischer Reaktionen, insbesondere von Enzymen zu erhoffen.

### Neue Ionenaustauscher

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der herkömmlichen Austauscher sind in den letzten Jahren wesentlich verbessert worden. Daneben wird an der Entwicklung neuer Typen gearbeitet, darunter Kationenaustauscher mit Phosphonsäure-<sup>22, 23)</sup> und Arsonsäure-Gruppen<sup>23)</sup> und Anionenaustauscher mit tertiären Sulfonium-Gruppen<sup>24)</sup>. Einige von ihnen, zum Beispiel die Kationenaustauscher, die zweiwertige Fest-Ionen zu bilden vermögen, könnten theoretisch interessante neue Züge zeigen oder neue Anwendungsgebiete erschließen. Ob sich diese Hoffnungen erfüllen, lassen die bisher spärlichen Veröffentlichungen nicht erkennen.

Eingeg. am 5. November 1954 [A 626]

<sup>22)</sup> J. I. Bregman u. Y. Murata, J. Amer. chem. Soc. 74, 1867 [1952].  
<sup>23)</sup> Nature [London] 172, 832 [1954].  
<sup>24)</sup> Staatsmijnen in Limburg, Holl. Pat. 72245, 1953.

## Ziele und Grenzen der chemischen Konservierung der Lebensmittel

Von Prof. Dr. S. W. SOUČI, München<sup>1)</sup>

Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, München

Unter „Konservierungsmitteln“ werden heute alle Stoffe verstanden, die dazu bestimmt sind oder dazu dienen, nachteilige Veränderungen an Lebensmitteln zu verzögern oder zu verhindern. Während man gegen mikrobiell bedingte Veränderungen in der Bundesrepublik etwa 24 Substanzen benutzt, werden insgesamt im In- und Ausland etwa 700 bis 800 Substanzen bei der Lebensmittelherstellung als Zusatzstoffe verwendet. — Man ist, auch im Ausland, bemüht, die endgültige Zulassung von Konservierungsmitteln sowie die damit in Zusammenhang stehenden Fragen (Kennzeichnung, Vertrieb, Reinheitsforderungen) so schnell wie möglich gesetzlich festzulegen. Die dazu notwendige wissenschaftliche Vorarbeit erfordert, wie gezeigt wird, jedoch jahrelange systematische Untersuchungen. Abschließend werden einige aktuelle Einzelfragen besprochen.

### Definition und Abgrenzung

Überblickt man die neue Entwicklung der Lebensmittelindustrie, so ist sie — unter anderem — gekennzeichnet durch die ständige Zunahme der Zahl von „chemischen“ Zusatzstoffen<sup>2)</sup>, die bei der Herstellung der Lebensmittel, ausgehend vom Ausland, heute auch in Deutschland verwandt werden bzw. für diesen Zweck vorgeschlagen wurden. Von ihnen dienen die einen der Schönung (Färbung, Bleichung, Klärung), andere der Verbesserung bestimmter technischer Eigenschaften (z. B. Backhilfsmittelzusätze zum Mehl); eine letzte — mengenmäßig vorwaltende — Gruppe soll den äußerlich wahrnehmbaren Zustand oder den biologischen Wert der Lebensmittel erhalten. Diese letztgenannte Gruppe fassen wir heute unter dem Begriff „Konservierungsmittel“ zusammen und verstehen hierunter alle „Stoffe, die dazu bestimmt sind oder dazu dienen, nachteilige Veränderungen an Lebensmitteln zu verzögern oder zu verhindern“. Es genügt also nicht mehr — wie in früheren Verordnungs-Entwürfen und Begriffsbestimmungen — nur die Verhinderung des Verderbens zu berücksichtigen, sondern es sind alle Formen

nachteiliger Veränderungen der Lebensmittel einzubeziehen, die — vielleicht im Beginn überhaupt nicht wahrnehmbar — allmählich zu einer Wertminderung im physiologischen Sinne (z. B. Vitamin-Verluste), dann zu einer Wertminderung im wirtschaftlichen Sinne (geringerer Verkaufswert) und erst zuletzt zur eigentlichen Genußuntauglichkeit führen.

Auf der Grundlage dieser Definition<sup>3)</sup>, die auch in der letzten Fassung des Entwurfes für ein kommendes Konservierungsmittelgesetz (nach dem Stand vom Januar 1954) verankert ist, hat man folgende Gruppen von Konservierungsmitteln zu unterscheiden<sup>4)</sup>:

- a) Stoffe gegen mikrobiell bedingte Veränderungen,
  - b) Stoffe gegen chemische Veränderungen,
  - c) Stoffe gegen physikalische Veränderungen,
  - d) Stoffe gegen Schädlingsbefall,
  - e) Stoffe gegen sonstige Veränderungen (z. B. Keimen von Kartoffeln und Zwiebeln, Welken von Gemüse u. dgl.).
- Ähnlichen Zielen — wenn auch auf anderen Wegen — dienen die Verfahren, die einen Ausgleich wertmindernden

<sup>1)</sup> Nach einem Vortrag anlässlich der Tagung der Gesellschaft für Ernährungsbiologie am 17. 2. 1954.

<sup>2)</sup> Es hat sich eingebürgert in Konservierungsmittelfragen unter „chemischen Stoffen“ alle Stoffe zu verstehen, die nicht als gebräuchliche Lebensmittel dienen oder nicht üblicherweise aus solchen gewonnen werden.

<sup>3)</sup> Zur Frage der Definition des Begriffes „Konservierungsmittel“ vgl. W. Gabel (München-Starnberg), Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 47, 98 [1951].

<sup>4)</sup> Es besteht die Absicht, im kommenden Konservierungsmittelgesetz nicht nur sog. „chemische Stoffe“<sup>2)</sup>, sondern alle konservierenden wirkenden Stoffe zu berücksichtigen und lediglich einzelne Stoffe namentlich anzuführen, die nicht als Konservierungsmittel im Sinne des Gesetzes anzusehen sind.