

sorptionsbereich zwischen 900 und 1300 cm^{-1} , während Kristallwasser bei 1600 cm^{-1} absorbiert. Die amorphen Verbindungen $\text{SnO}_2\cdot\text{aq}$, $\text{Sb}_2\text{O}_5\cdot\text{aq}$, $\text{KSbO}_3\cdot\text{aq}$ und $\text{TeO}_2\cdot\text{aq}$ enthalten stets sowohl XOH-Gruppen als auch freies H_2O . Reine Hydroxyde und reine Oxydhydrate existieren nicht. Die reaktionsfähigere α -Zinnsäure enthält bei gleichem Gesamtwassergehalt mehr SnOH-Gruppen als die β -Zinnsäure.

Während bei den Säuren $\text{Te}(\text{OH})_6$ und $\text{JO}(\text{OH})_6$ die Koordinationszahl 6 vorliegt, findet man in alkalischen Lösungen die Koordinationszahl 5, also die Ionen $\text{H}_2\text{TeO}_6^{2-}$, HJO_6^{2-} und JO_6^{2-} . Dies kann aus den Raman-Spektren solcher Lösungen abgeleitet werden. Unter geeigneten Bedingungen scheiden sich aus diesen Lösungen entsprechende Salze ab, z. B. $\text{K}_2\text{H}_2\text{TeO}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{HTeO}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und das leicht lösliche $\text{Na}_2\text{H}_2\text{TeO}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Letzteres wandelt sich langsam in das schwer lösliche $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ um, worin das Tellurat die Koordinationszahl 6 hat. Über die ganz analogen Verhältnisse bei den Perjodaten vgl.¹⁾

[VB 479]

Anomale Vorgänge an Austauschadsorbentien

Ein Symposium des Fachverbandes Analytische Chemie der Chemischen Gesellschaft in der DDR fand vom 13. bis 15. April 1961 in Weimar statt.

Aus den Vorträgen:

R. BACHMANN, W. WEHLEND und F. WOLF, Wolfen: *Elektrolytsperrereffekte durch Ionenaustauschermembranen.*

Ionenaustauschermembranen sind auf Grund des Donnan-Effektes für Elektrolyten niedriger Konzentration undurchlässig. Erst wenn die äußere Elektrolytkonzentration in die Größenordnung der Ionenkonzentrationen der Membranen kommt, setzt merkliche Diffusion ein. Ungeladene Moleküle treten mit der Membran nicht in Wechselwirkung und diffundieren gemäß dem 1. Fickschen Gesetz. So ist für Aceton und Glycerin der Diffusionskoeffizient unabhängig von der Konzentration.

Rohrzucker wird von Membranen wegen seiner Molekülgröße nicht durchgelassen.

Die Diffusionskoeffizienten für Laugen durch Kationenaustauschermembranen liegen im Konzentrationsbereich von 0,5–5 n um etwa eine Zehnerpotenz höher als die der Salze. Bei der Diffusion von z. B. Na_2SO_4 und Na_2CO_3 (Ladung des Kations zum Anion: 1:2) durch Anionenaustauschermembranen fällt der Diffusionskoeffizient mit steigender Konzentration ab, bei CaCl_2 und MgCl_2 (Ladung des Kations zum Anion: 2:1) steigt er mit der Konzentration an.

Auf Grund dieser Ergebnisse gelangen durch Diffusion an Austauschermembranen Trennungen bzw. erhebliche Anreicherungen von Säure/Salz, Lauge/Salz, Elektrolyt/Nichtelektrolyt.

An Anionenaustauschermembranen wurde bei nachstehenden Paaren folgende Anreicherungen erzielt:

2 n HCl/2 n NaCl:	18,5
2 n HCl/0,5 n NaCl:	120
2 n HCl/0,1 n NaCl:	∞
2 n H_2SO_4 /2 n Glycerin:	10
2 n Aceton/2 n NaCl:	2,1
2 n Aceton/0,1 n NaCl:	∞

An Kationenaustauschermembranen gelang die quantitative Trennung einer Lösung mit 50 % NaOH und 1,5 % NaCl. Auf eine mögliche technische Anwendung dieser Trennung zur Reinigung der bei der Chloralkalielektrolyse anfallenden Lauge wurde hingewiesen.

E. BLASIUS und W. HEIN, Berlin-Charlottenburg: *Untersuchung der Kapillareigenschaften eines Kationenaustauschers auf Silicobasis.*

Zur Untersuchung der Kapillareigenschaften von Austauschern können nach einer von Bemmelen, Bachmann und Maier angegebenen Methode Ad- und Desorptionsisothermen aufgenommen werden. Die Auswertung der Desorptionsäste mit der Kelvin-Gleichung liefert qualitative Ergebnisse über die Verteilung und Größe der Porenradialen.

An einem bei höheren Temperaturen beständigen Kationenaustauscher auf Silicobasis wurden die Porenradialen nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller ermittelt und mit den Ergebnissen der BBM-Methode verglichen.

Die nach dem BBM-Verfahren von diesem Silicaaustauscher aufgenommenen Ad- und Desorptionsisothermen mit Wasser als Adsorbat zeigten analog zu denen der Kunstharzaustauscher einen

S-förmigen Verlauf. Die Kurvenform entspricht jedoch mehr der des Silicagels, d. h. die Desorptionsisotherme vereinigte sich weit oberhalb des Nullpunktes wieder mit dem Adsorptionsast. Infolge der Solvation der aktiven Gruppen aber mündet die Kurve des Silicaaustauschers stark konkav zur Abszisse gebogen in den Nullpunkt ein. Mit der Kelvin-Gleichung errechneten sich im Mittel Porenradialen von 27 bis 31 Å. Bei Berücksichtigung des Ionsolvates ergaben sich „reduzierte“ Porenradialen von 4 bis 5 Å. Für die BET-Messungen wurde eine Apparatur für Wasser bzw. Benzol als Adsorbat beschrieben. Unter der Annahme zylindrischer Poren wurden aus den leicht bestimmbareren Porenvolumina und den nach diesem Verfahren gefundenen Oberflächengrößen mittlere Porenradialen von etwa 10 bis 11 Å ermittelt.

Die nach der BET-Methode für den Silicaaustauscher erhaltenen Porenradialen lagen also in dem durch die Berechnung mit Hilfe der Kelvin-Gleichung abgegrenzten Bereich. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß die früher¹⁾ gefundenen Werte für Austausch auf Kunstharzbasis die Verhältnisse richtig wiedergeben. Ferner liegt bei dem Silicaaustauscher eine weitgehende homöokapillare Struktur vor, die ihn als Ionensieb geeignet erscheinen läßt.

E. BLASIUS und F. WOLF, Berlin-Charlottenburg: *Probleme des Ionenaustausches in wasserfreien ionisierenden Lösungsmitteln.*

Wird das in einem Austauscher vorhandene Wasser durch das benutzte wasserfreie Lösungsmittel ersetzt, so läßt sich auch in diesem Medium in vielen Fällen ein Ionenumtausch verwirklichen. Die Entfernung des Wassers aus dem in einer Säule befindlichen Austauscher gelang durch kontinuierliche Extraktion mit über Na getrocknetem Dioxan. Als Austauschermaterial diente Permutit RS in der Li^+ -Form. Dieser Austauscher wurde mit Lösungen von AgNO_3 in den Lösungsmitteln Dimethylformamid, Acetonitril und Dimethylsulfoxyd behandelt, wobei als Maß für den Umtausch der Gehalt an Li und Ag im Eluat benutzt wurde.

Bei Ersatz des Wassers im Austauscher durch das betreffende Lösungsmittel schrumpft dieser, da die Solvation der Ankergruppen einschließlich der Gegenionen geringer ist, als in wäßriger Lösung. Die Ergebnisse zeigen, daß die Bindungsfestigkeit beider Kationen stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängt. So erfolgt bei Verwendung von Dimethylformamid völliger und mit Dimethylsulfoxyd fast völliger (98,7 %) Umtausch. In Acetonitril geht der Umtausch nur zu ca. 20 % vor sich; außerdem tritt eine beträchtliche Neutraladsorption auf. Hieraus kann geschlossen werden, daß in Acetonitril gelöstes AgNO_3 ein schwacher Elektrolyt ist.

K. GÄRTNER und E. ANTON, Merseburg: *Porenstrukturuntersuchungen von Kunstharzaustauschern durch Austauschadsorption großer organischer Farbstoffe.*

Die Molekülsiebwirkung von Kunstharz-Ionenaustauschern wurde zur Untersuchung der Porengrößenverteilung in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad benutzt. Je nach Größe der Ionen wird durch sterische Hinderung ein mehr oder weniger vollständiger Ionenaustausch erreicht. Zur Untersuchung der Siebeigenschaften an Kationenaustauschern wurden folgende Farbstoffe mit steigendem Molekulargewicht verwendet: Methylenblau, Kristallviolett und Spriblau.

Die Sättigungskapazität für die Farbstoffionen wurde durch flammenphotometrische Bestimmung der durch Ionenaustausch freigesetzten Kalium-Menge im Eluat eines Kationenaustauschers in der K-Form ermittelt. Die Farbstoffe mußten deshalb absolut frei von Kalium sein. Durch Differentiation der aus den Sättigungskapazitäten erhaltenen integralen Porenverteilungskurven fand man für stark vernetzte Kationenaustauscher ein Maximum bei 15–20 Å, für schwach vernetzte Kationenaustauscher bei 25 Å.

Zur Untersuchung der Anionenaustauscher wurden folgende Farbstoffe verwendet: Orange G, Kristallponceau, Kristallgrün, Chieagoblau. Wegen der Wechselwirkung zwischen den Farbstoffionen unterschiedlicher Struktur und der Austauschermatrix treten Anomalien auf, die exakte Aussagen über die Porendimensionen erschweren.

Die erhaltenen Werte für die Porenmaxima stehen in guter Übereinstimmung mit den Angaben, die von anderer Seite aus den Desorptionsisothermen von Dämpfen erhalten wurden.

E. HECKER, München: *Ideale und nicht ideale Verhältnisse bei der Flüssig-flüssig-Verteilung.*

Die Verteilung anorganischer und organischer Verbindungen zwischen zwei flüssigen Phasen beschreibt im Idealfall der Nernstsche Verteilungssatz. Er gilt für anorganische Substanzen im allgemeinen bis zu Konzentrationen $\leq 10^{-3}$ Mol/l, für organische

¹⁾ H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 304, 266 [1960].

Substanzen bis etwa 10^{-1} Mol/l. Die Verteilungsisotherme verläuft dann in dem erwähnten Konzentrationsbereich linear. Die Anwendung des Multiplikationsprinzips auf den durch die Verteilungsisotherme beschriebenen Einzeleffekt führt zu Verteilungskurven, deren Verlauf in charakteristischer Weise mit dem Verlauf der Verteilungsisotherme zusammenhängt.

In der Praxis treten häufig nichtlineare Verteilungsisothermen auf. Ihre Abweichungen vom idealen Verlauf lassen sich auf drei Typen zurückführen. Es wurde gezeigt, daß Abweichungen vom idealen Verhalten im allgemeinen auch die Trennung der Verbindungen durch multiplikative Verteilung erschwert. Nur in Einzelfällen können bei nicht linearer Verteilungsisotherme bessere Trennungen erzielt werden.

Trennungen durch Ionenaustauscher werden im Idealfall durch Coulombsche Kräfte bestimmt. Nicht ideale Verhältnisse gehen auf die Beteiligung der hochdispersen Phase am Einzeleffekt zurück. Sie vor allem gibt Anlaß zu Nebeneffekten (*Weiss-Effekt*, *Wheaton-Baumann-Effekt* u. a. m.), die sich in Abweichungen der „Austauschisothermen“ vom linearen Verlauf widerspiegeln. Die Berechnung von Trennungen ist im wesentlichen eine Frage der Beherrschung dieser anomalen Erscheinungen und ihrer physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten, da die Vervielfachung des Einzeleffektes bei allen Verfahren, die auf Phasengleichgewichte zurückgehen, prinzipiell denselben Gesetzmäßigkeiten folgt. Diese wurden am Beispiel der besonders übersichtlichen Verfahren der multiplikativen Verteilung gezeigt.

G. MANECKE und J. DANHÄUSER, Berlin-Dahlem: Über Kationenaustauscher auf Acenaphthylen-Basis.

Es wurden Synthesen und Eigenschaften von Ionenaustauschern auf Polyacenaphthylen-Basis untersucht. Für die Herstellung des polymeren Grundgerüsts wurde Acenaphthylen mit Divinylbenzol-Zusätzen als Vernetzer blockpolymerisiert. Aus diesen Harzen wurden durch Sulfonierung stark saure Kationenaustauscher mit hoher Austauschkapazität (bis zu 6,5 mÄ/g) erhalten.

Es wurde ebenfalls auf Polyacenaphthylen-Basis ein komplexbildendes Harz erhalten. Propionylierung von vernetztem und unvernetztem Polyacenaphthylen und anschließende Nitrosierung und Oximierung ergab Dioxim-Gruppen enthaltende Austauscherharze. Die Kapazität sowie die Zeit- und pH -Abhängigkeit der Nickel-Aufnahme durch das Harz wurden in Gegenwart und Abwesenheit anderer Ionen bestimmt. Die Kapazität beträgt 2,5 mÄ Ni^{2+} /g Harz. Auch die Komplexbildung mit Uranyl-Ionen wurde untersucht.

PETER SMIT, Santpoort: Anomale Reaktion von Ionenaustauschern in der Zuckerindustrie.

In der Zuckerindustrie werden steigend Ionenaustauscher zur Entfärbung und Entsalzung der Dünnsaftlösungen benutzt. Besonders bei der Entfärbung verwendet man mittelbasische, großporige Ionenaustauscher. Die färbenden Bestandteile der Zuckerdünnsaftlösungen werden hauptsächlich in den Poren der Ionenaustauscher festgehalten. Bei der Regeneration der Austauscher tritt ein Schrumpfung- und Quellungs Vorgang ein, bei dem die Farbstoffe wieder abgegeben werden. Im Laufe der Zeit zeigt sich aber neben einer irreversiblen Beladung auch ein Zerfall der Ionenaustauschkörner. Deshalb ist es notwendig, nach dem Abschluß einer Zuckerkampagne, spätestens nach der zweiten Zuckerkampagne, die Austauscher durch neue zu ersetzen.

Neben den vorher beschriebenen Schwierigkeiten kann noch beobachtet werden, daß durch die Aufnahme der Farbstoffe und unerwünschter Bestandteile der Zuckerdünnsaft-Lösungen der Ionenaustauscher amphoter wird. Austauscher, die solche amphoteren Eigenschaften haben, sind nicht in der Lage, ihre Funktion bei der Aufbereitung von Zuckerdünnsaftlösungen einwandfrei zu erfüllen.

In Ländern, die keine wirtschaftlich vertretbaren Möglichkeiten zur Verwendung von Melasse, z. B. als Tierfutter, haben, wird die Aufbereitung von Zuckerdünnsaftlösungen mittels Ionenaustauschern immer mehr an Bedeutung gewinnen.

LEOPOLD WOLF, Leipzig: Über das Verhalten kationischer Komplexon-Komplexe der Seltenen Erden an Kationenaustauschern.

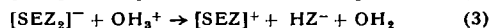
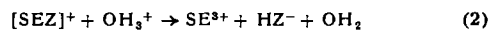
Die isolierten Komplexverbindungen der β -Hydroxyäthyliminodiessigsäure²⁾ (H_2Z) mit Ionen der Seltenen Erden (SE^{3+}) vom kationischen Typ $[SEZ]^+$ bzw. äquivalente 1:1-Systeme wurden an Wofatit KPS 200 auf ihre Stabilität bzw. ihre Teilnahme an den Adsorptions-Desorptionsvorgängen bei der modellmäßig untersuchten Komplexelution der Seltenerd-Ionen geprüft. Es zeigte sich, daß der bereits ladungsmäßig unterlegene 1:1-Komplex $[SEZ]^+$ (im Vergleich zu den hydratisierten SE^{3+} -Ionen) am Aus-



²⁾ L. Wolf, Österr. Chemiker-Ztg. 60, 99 [1959].

tauscher nicht existenzfähig ist und bei $pH = 7$ quantitativ nach zerlegt wird, so daß äquivalente Mengen von SE^{3+} und $[SEZ_2]^-$ am Austauscher gebunden (SE^{3+}) bzw. als anionischer 1:2-Komplex im Eluat bzw. Filtrat abwandern.

Wird dem ursprünglich dem Austauscher angebotenen $[SEZ]^+$ -System zugleich ein Überschuß von SE^{3+} beigegeben, so wird dieser Überschuß quantitativ zusätzlich am Austauscher gebunden. Das (1) entsprechende allgemeine Gleichgewicht zwischen 1:1-Komplex und 1:2-Komplex wird pH -abhängig durch die Gleichgewichte:



gesteuert. Mit zunehmender Acidität wächst der an Harz gebundene Anteil SE^{3+} an, unter Verminderung des Anteils $[SEZ_2]^-$, welcher unterhalb $pH = 2$ verschwindet. Umgekehrt liegt bei $pH \sim 8-9$ sämtliches SE^{3+} in Form von $[SEZ_2]^-$ vor. Der kationische Komplex $[SEZ]^+$ fungiert hiernach bei der Komplexelution lediglich als „Träger“ für das Komplexon H_2Z , welches unter den jeweiligen Bedingungen für die Bildung des anionischen und transportfähigen Komplexes $[SEZ_2]^-$ benötigt wird. Als SE^{3+} wurden La^{3+} , Nd^{3+} und Y^{3+} für die Gleichgewichtsuntersuchungen verwendet. Die Differenzierung des Ablaufs der Komplexelution für den vorliegenden einfachen Modellfall wird an Hand der steigenden Komplexstabilität mit zunehmender Ordnungszahl gedeutet, wobei die in gleicher Richtung zunehmende Tendenz der Bildung von Hydroxoquo-Ionen der SE^{3+} berücksichtigt wird.

[VB 468]

GDCh-Fachgruppe „Anstrichstoffe und Pigmente“ am 28. April 1961 in Berlin

Aus den Vorträgen:

H. JEBSEN-MARWEDEL, Tutzing/Obb.: Die innere und äußere Struktur von Lackschichten als Funktion grenzflächenenergetischer Umlagerungen.

Aus grenzflächenenergetischen Gründen treten in Lackschichten Umlagerungsvorgänge auf, die an dem Zustandekommen der Wabenstruktur von Lacken beteiligt sind, wie ein Mikrofilm aus dem Institut für angewandte Mikroskopie, Mannheim, deutlich macht. Durch geeignete Anordnung kann die Spreitung des einen Flüssigkeitspartners lacktechnischer Substanzen auf den anderen sichtbar gemacht und quantitativ verfolgt werden. Es ergibt sich ein „Irisblenden-Effekt“: Die vom Rande her spreitende Substanz zieht sich langsam bis auf einen restlich verbleibenden Flecken zu. Eine Ausplanimetrierung des stufenweise verfolgten Vordringens unter Berücksichtigung der Differenz der Oberflächenspannungen, der Dichte, der Viscosität und äußeren Anzeichen für die Diffusionsgeschwindigkeit führt zu einer quantitativen Auswertung. Sie erlaubt die Aussage, daß der Impuls für den Materialtransport ausgeht von der Differenz der Oberflächenspannungen $\Delta\sigma$; ihm steht die Viscosität als „Bremse“ entgegen. Außerdem klingt der Impuls umso eher ab, je rascher die Diffusion vor sich geht. Auf diese Weise kommt kein linearer, sondern ein asymptotischer Verlauf der Umlagerungsvorgänge zustande. Es wurden Formeln angegeben, die in erster Annäherung eine Deutung der Vorgänge zulassen.

F. HUND, Krefeld-Ürdingen: Mischphasen-Pigmente mit Rutil-Struktur.

Bisher entwickelte man neue Buntpigmente durch iso- und homöotype Mischphasenbildung; nunmehr wurde im wesentlichen heterotype Mischphasenbildung zur Entwicklung neuer bunter und unbunter Pigmente mit Rutil-Struktur herangezogen. Als Wirtsgitter für diese Mischphasenbildung wurden die im Rutil-Gitter kristallisierenden Dioxyde und Difluoride gewählt. In diese Substanzen der allgemeinen Formel AB_2 ($A = \text{Kation}$, $B = \text{Anion}$) kann man in fester Lösung solche Metalloxyde oder -fluoride anderer Struktur einbauen, deren mittlere statistische Kationenradien zwischen 0,55 und 0,92 und deren Einzelkationenradien zwischen 0,45 und 0,92 Å liegen. Dabei müssen die relativen Mengen der Einbauelemente zueinander so gewählt werden, daß das durch die Wirtsgitter vorgegebene Verhältnis der Kationen zu den Anionen von 1:2 unter Erhaltung der Elektroneutralität nicht verändert wird. Für diese heterotype Mischphasenbildungen wurden 12 Einbaugleichungen abgeleitet. Zwischen einem Drittel und der Hälfte aller Elemente des Periodensystems erfüllen diese Anforderungen. Einzelne Mischphasenpigmente mit TiO_2 und SnO_2 als Wirtsgitter und ein-, zwei-, drei-, fünf- und sechswertigen Metalloxyden und -fluoriden als Gastkomponenten wurden durch ihre spektralen Remissionskurven charakterisiert und auf die Parallelen kontinuierlicher, Eigenschaftsänderungen in diesen heterotypen Mischphasen zu legierungsartigen Systemen hingewiesen.