

perts¹ in the field that the average density throughout the visible universe could not be greater than 10^{-28} grams/cm³. Preliminary calculations however show that because of the tremendous potential number of dwarf galaxies this density may have to be increased to 10^{-27} grams/cm³ and that the presence of matter through the vast intergalactic spaces may even boost this value to 10^{-26} grams/cm³. As will be discussed in another place such values for the average density of matter in the universe would spell the doom for all cosmological theories which have been presented up to the present and which postulate that the redshift of the light from nebulae can only be explained through the assumption of an expanding universe. There is thus a close relation between the investigations on intergalactic matter and all cosmological theory. It goes without saying that all theories of the origin of the cosmic rays will also be severely affected by the new discovery².

¹ E. HUBBLE, *The Realm of the Nebulae* (Yale University Press, 1936).

² See also: Annual Report 1948–49 of the Director, Mt. Wilson and Palomar Observatories.

Zusammenfassung

Der Begriff «intergalaktische Materie» wird genau definiert. Eine vom Verfasser vor längerer Zeit ausgearbeitete Theorie führt zum Resultat, daß solche Materie nicht nur existieren muß, sondern daß die in ihr verkörperte Gesamtmasse im jetzt erforschbaren Teil des Weltalls mit der in den extragalaktischen Nebeln (Sternsystemen) enthaltenen Gesamtmasse vergleichbar ist. Die neuesten mit den großen Schmidt-Teleskopen gemachten Beobachtungen bestätigen diese Voraussetzungen. Das Auftreten leuchtender intergalaktischer Materie (hauptsächlich Einzelsterne und sehr ausgedehnte Sternschwärme) wurde bis jetzt insbesondere in der weiteren Umgebung unserer Milchstraße, sodann in den großen Räumen zwischen den Mitgliedern kleiner Nebelgruppen und endlich in den ungeheuer ausgedehnten Regionen der großen extragalaktischen Nebelhaufen festgestellt. Anstrengungen, intergalaktische Staub- und Gaswolken zu identifizieren, haben noch keinen bestimmten Erfolg erzielt. Auf Grund der oben erwähnten Entdeckungen wird die mittlere Dichte der Materie in dem uns bekannten Teil des Weltalls auf 10^{-27} bis 10^{-26} Gramm/Kubikzentimeter geschätzt.

Hundert Jahre Ionenaustausch

Von H. DEUEL und F. HOSTETTLER, Zürich¹

1. Einleitung

Ionenaustauscher bestehen aus Teilchen mit *großen* äußeren oder inneren, *elektrisch aufgeladenen Oberflächen*. Ihre chemische Konstitution ist außerordentlich mannigfaltig; es kann sich um amorphe oder kristalline, um anorganische oder organische Verbindungen handeln. Die Partikel der Ionenaustauscher stellen Riesenmoleküle, Molekülaggregate oder Salzkriställchen dar.

Vor allem *hochmolekulare, unlösliche Elektrolyte* werden als Ionenaustauscher betrachtet. Die Teilchen dieser Polyelektrolyte stellen meist *dreidimensionale, lockere Netzwerke* dar, die starr oder quellbar sind. *Dissoziationsfähige Atomgruppen* sind durch kovalente Bindungen am Netz fixiert. Beim Vorhandensein von sauren Gruppen trägt das Gerüst negative Ladungen und ist zum Ladungsausgleich von einer äquivalenten Menge Kationen umgeben (*Kationenaustauscher*). Teilchen mit fixierten basischen Gruppen sind positiv aufgeladen und daher mit Gegenanionen versehen (*Anionenaustauscher*). Es gibt auch Ionenaustauscher mit

Ampholytcharakter; hier sind saure und basische Gruppen in die Oberfläche eingebaut.

Im idealen Fall werden die Gegenionen von den Austauscherteilchen rein elektrostatisch festgehalten. Man kann daher ein bestimmtes, weitgehend frei bewegliches Gegenion nicht einer bestimmten, entgegengesetzt geladenen Stelle auf der Partikel des Austauschers zuordnen; dies gilt besonders in Gegenwart geeigneter Flüssigkeiten wie Wasser. Es kann jedoch zur Ausbildung gerichteter, fester Bindungen kovalenter oder koordinativer Natur kommen (Wasserstoff, Schwermetalle).

Die Gegenionen können nun teilweise oder völlig durch eine *äquivalente Menge anderer Ionen gleichen Ladungssinnes ersetzt* werden. Ein solcher topochemischer Vorgang wird als *Ionenaustausch* bezeichnet; er entspricht weitgehend der doppelten Umsetzung oder Neutralisation zwischen niedermolekularen Elektrolyten. Es findet ein reversibler Austausch von Ionen zwischen der Lösung und den festen Partikeln statt. Das Netzwerk des Austauschers bleibt dabei im Prinzip unverändert.

Wenn man einen Ionenaustauscher mit einer Elektrolytlösung schüttelt, stellt sich früher oder später ein

¹ Agrikulturchemisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Gleichgewichtszustand ein. Bei geeigneter Versuchsanstellung – Perkolation einer Schicht des Austauscherpulvers mit Elektrolytlösung – kann das Gleichgewicht in gewünschter Richtung verschoben werden. Für praktische Zwecke ist die letztere Methode meist geeigneter.

Charakteristisch für den Ionenaustausch ist, daß wenigstens eine der beteiligten Ionenarten nicht als frei bewegliche Ionen vorliegt, sondern in unlöslichen Partikeln immobilisiert ist. Wesentlich ist, daß die Lösung nicht nur frei von Teilchen des Ionenaustauschers, sondern auch von den eingetauschten Ionen ist.

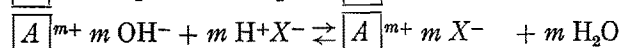
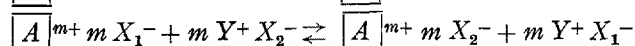
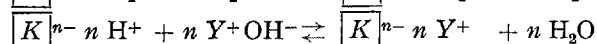
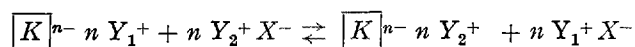
Einige Ionenaustauschreaktionen seien schematisch dargestellt:

$[K]^{n-}$ = Partikel eines Kationenaustauschers mit n negativen Ladungsstellen

$[A]^{m+}$ = Partikel eines Anionenaustauschers mit m positiven Ladungsstellen

Y^+ = monovalentes Kation

X^- = monovalentes Anion



Ionenaustauschprozesse sind in der Natur von großer Bedeutung, z. B. für die Bodenbildung, die Bodeneigenschaften und die Pflanzenernährung. Bei zahlreichen biologischen und geologischen Vorgängen dürften sie eine Rolle spielen. Im Laboratorium und in der Industrie haben die Ionenaustauscher in den letzten Jahren ein weites Anwendungsgebiet gefunden. Im folgenden soll die hundertjährige, wechselvolle Geschichte des Ionenaustauschs kurz geschildert werden¹.

2. Die ersten Untersuchungen

Im Jahre 1850 erschien eine Arbeit mit dem Titel *On the Absorbent Power of Soils* von einem Gutsbe-

sitzer in Yorkshire namens THOMPSON¹ (1809–1874), dem späteren Sir HARRY STEPHEN MEYSEY THOMPSON, Bart., der sich als eifriger Förderer der Landwirtschaft hohes Ansehen erworben hatte. Es war ihm bekannt, daß im Hofdünger Verluste an Ammoniak auftreten können. Deshalb interessierte ihn das Verhalten wasserlöslicher Ammonsalze im Boden. Auf seine Veranlassung hin führte der Quäker JOSEPH SPENCE, Apotheker in York, entsprechende Versuche bereits im Sommer 1845 durch. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen hat THOMPSON 1848 WAY und HUXTABLE mitgeteilt, aber erst 1850 veröffentlicht. – Durch eine mit Ammonsulfat vermischte Bodenschicht wurde Wasser hindurchlaufen gelassen. Merkwürdigerweise fand nun SPENCE im Perkolat kein Ammonsulfat, sondern Gips. THOMPSON schreibt: "This was a complete surprise". Ammoniak, das vor allem wasserlösliche Salze bildet, wird also in schwer löslicher Form im Boden zurückgehalten, und im Perkolat tritt Kalzium an seine Stelle. Überraschend erschien vor allem, daß nicht das gesamte Ammonsulfat, sondern nur der Basenanteil vom Boden fixiert wird. Bei dieser von THOMPSON beschriebenen Reaktion dürfte es sich um die erste klare Angabe über Ionenaustausch handeln. Den an negativ geladenen Oberflächen des Bodens ablaufenden Vorgang würde man heute etwa folgendermaßen symbolisieren:



THOMPSON war sich, entsprechend dem damaligen Stand der Kenntnisse, über den Mechanismus der Reaktion nicht im klaren. "The power of the cultivated soil to decompose and retain salts of ammonia has here been pointed out: no clue, however, has been furnished to the mode in which it is accomplished." Er war jedoch von der Bedeutung der Entdeckung durchdrungen; denn seine Arbeit schließt mit den Worten: "...the first discovery of a highly important property of soils; the knowledge of which can hardly fail to be beneficial to agriculture."

CATHCART² schreibt in einem Nachruf über THOMPSON: "He made a dive into the ocean of science, and brought up one scientific pearl of great price, ...but he was never a man of science." – Köstlich ist folgende Beschreibung CATHCARTS, die zeigt, daß J. SPENCE als Entdecker des Ionenaustauschs anzusprechen ist:

"In an ancient corner of the ancient city of York, where old beetlebrowed houses with quaint carved beams overhang the narrow foot-pavement, there lived, in the summer of 1845, a chemist and druggist of capacity, a shy and retiring, but able and exact member of the Society of Friends—his seal a pestle and mortar, underneath the letters J. S. – JOSEPH SPENCE.

¹ H. S. THOMPSON, J. Roy. Agr. Soc. Engl. 11, 68–74 (1850).

² EARL CATHCART, J. Roy. Agr. Soc. Engl. [2], 10, 519 (1874).

¹ Für ein näheres Studium des Ionenaustausches seien folgende Zusammenfassungen empfohlen: M. RANDALL und J. Y. CANN, Chem. Reviews 7, 369 (1930). – A. GEHRING, Hdb. Bodenkunde 8, 183 (1931). – F. SCHEFFER und P. SCHACHTSCHABEL, ib., 1. Ergänzungsband 288 (1939). – R. J. MYERS et al., Ind. Eng. Chem. 33, 697 (1941). – H. F. WALTON, J. Franklin Inst. 232, 305 (1941). – R. J. MYERS, Adv. Coll. Sci. 1, 317 (1942). – F. J. MYERS in: J. ALEXANDER, Coll. Chem. 6, 1107 (1946). – W. P. KELLEY, Cation Exchange in Soils (New York, 1948). – C. E. MARSHALL, Colloid Chemistry of the Silicate Minerals (New York, 1949). – G. E. FELTON, Adv. Food Research 2, 1 (1949). – J. E. GIESSEKING, Adv. Agronomy 1, 159 (1949). – F. C. NACHOD (Herausgeber), Ion Exchange, Theory and Application (New York, 1949). – Symposium on Ion Exchange, Ind. Eng. Chem. 41, 447 (1949). – R. KUNIN, Ind. Eng. Chem. 42, 65 (1950); Anal. Chem. 21, 87 (1949); 22, 64 (1950). – R. J. MYERS in R. E. BURK and O. GRUMMITT, Frontiers in Colloid Chemistry (New York, 1950). – A. FUTTERKNECHT, Ind. chim. 36, 219 (1949). – Diskussion der Faraday Soc. (1949) vgl. Koll. Z. 116, 171 (1950).

He was also managing partner in the York glass-works. The THOMPSONS of Kirby were old customers. SPENCE knew nothing of agriculture but what young THOMPSON told him; and often he came to and fro. An agricultural laboratory was fitted upstairs. THOMPSON suggested amongst others, an experiment, the power of the soil to absorb and assimilate ammonia. A glass tube to be afterwards filled was made at the glass works, it represented down to the drain a four-foot section of earth. SPENCE, much interested, worked early and late, he ground down turf to fill the tube. The result of the percolation of a solution of ammonia fairly startled them all, it was not filtration but a new chemical action: SPENCE threw up his hands in astonishment and called up HOLDEN his assistant to see the unexpected result. Friend SPENCE did it at that moment occur to thy practical mind that mere money might be made of this discovery? No, not in the coin of this work-a-day world, but it is most negotiable in the universe of science. The eleventh volume of the Journal contains Mr. THOMPSON's modest account of his discovery; the paper is a model of lucid exposition; the guiding idea flashed upon him when observing the escape from manure heaps of quantities of ammonia. In the words specially addressed to us, of a great living authority, 'It is remarkable that this slight experiment contains the germ of what I should consider to be one of the most important, if not the most important of all the scientific investigations connected with the practice of agriculture'."

Etwas später, im gleichen Jahre 1850 und im gleichen Zeitschriftenband wie die Abhandlung von THOMPSON, erschien eine viel bekannter gewordene Arbeit über den nämlichen Gegenstand: *On the Power of Soils to absorb Manure* von JOHN THOMAS WAY¹.

WAY (1821–1884) wurde 1845 erster Professor für Chemie am Royal Agricultural College, Cirencester, Gloucestershire. Er gab diese Stelle bald auf und war von 1847 bis 1857 "Consulting Chemist to the Royal Agricultural Society of England". Seit 1849 führte er bodenkundliche und andere Untersuchungen in seinem Privatlaboratorium in Holles Street, Cavendish Square, London, aus².

In seiner Arbeit von 1850 und in zwei folgenden Untersuchungen studierte WAY das *Kationenaustauschvermögen von Böden* außerordentlich gründlich. Er schreibt: "... the acid comes away in the liquid not in the free state, but combined with lime, which it has taken in exchange for its previous saturating base."

¹ J. T. WAY, J. Roy. Agr. Soc. Engl. 11, 313 (1850); 13, 123 (1852); 15, 491 (1855).

² Die Angaben über das Leben J. T. WAYS verdanken wir Herrn A. HOBSON, O.B.E., Sekretär der Royal Agricultural Society of England.

(1850.) – WIEGNER¹ spricht sich voller Anerkennung über WAYS Arbeiten aus: "This reaction, known as base exchange, was investigated so thoroughly by J. T. WAY in the years 1850–1854 that for whole decades it was followed by no other comparable work."

Einige Forschungsergebnisse WAYS seien aufgezählt: Vom Boden werden verschiedene Kationen wie NH_4^+ , K^+ , Mg^{++} und Ca^{++} eingetauscht, und zwar in verschiedenem Ausmaß. – Der Boden gibt eine den eingetauchten Kationen äquivalente Menge eines anderen Kations (meist Ca^{++}) an die Lösung ab. – Die Anionenkonzentration ist im Perkolat unverändert. – Der Austausch steigt mit der Salzkonzentration der Lösung, jedoch weniger als proportional. Er erreicht ein Maximum. – Der Austausch erfolgt rasch. – Geringe Temperaturvariationen beeinflussen ihn wenig. – Durch Glühen wird das Austauschvermögen vernichtet. – Für den Ionenaustausch des Bodens ist der Ton verantwortlich. – Durch gegenseitige Flockung von Natriumsilikat und Natriumaluminat gelingt es, *Alumosilikate zu synthetisieren*, die ähnlich wie Ton Kationenaustausch zeigen.

Überzeugend spricht WAY von der Bedeutung des Ionenaustausches für die Pflanzenernährung. Wertvolle Nährstoffe (NH_4^+ , K^+) werden den Wurzeln langsam zur Verfügung gestellt und nur wenig vom Regenwasser weggeschwemmt. Interessant ist die Betrachtung des Bodens als "a perfect chemical filter". (1850.) Den Nutzen des Kalkens sieht WAY in der Fähigkeit des Kalziums, Nährstoffe wie NH_4^+ durch Ionenaustausch in die Bodenlösung zu verdrängen und so den Pflanzen zugänglich zu machen. Er erkennt auch die Gefahr einer Überkalkung: "... it is quite possible that the evils of overliming of land may be due to the driving off the ammonia of the soil, which constitutes, so to speak, its capital..." (1852.)

WAY ist verborgen geblieben, daß das Wasserstoffion an die Stelle von Metallkationen treten kann und daß der Humus, die organische Substanz des Bodens, ähnlich wie Ton Austauschvermögen für Kationen besitzt. Fälschlicherweise hielt er die von ihm beobachteten Reaktionen für irreversibel. Er erkannte nicht, daß es sich um Gleichgewichtsreaktionen handelt. Ca-Ton kann Na-Ionen und umgekehrt Na-Ton Ca-Ionen aufnehmen.

WAY war ein fleißiger Experimentator, aber kein Theoretiker. Er scheint sich mit dem Reaktionsmechanismus wenig beschäftigt zu haben. So machte er die Vorsehung für die Fähigkeit des Bodens, die Nährstoffe in einer für das Pflanzenwachstum günstigen Form zu speichern, verantwortlich: "... a law which cannot be regarded in any other light than as a direct impress of the wonderful hand of Providence." (1850.)

¹ G. WIEGNER, J. Soc. Chem. Ind. 50, 65 T (1931).

Der polemische LIEBIG¹ bekämpfte WAYS gewissenhaft durchgeführte Versuche heftig. So schreibt er u.a.: «Durch agriculturchemische Versuche dieser Art kann wahrlich der Landwirtschaft nicht genützt werden.» Seine eigenen Experimente auf diesem Gebiet können nicht als Fortschritt bezeichnet werden. Er betrachtet den Ionenaustausch als physikalischen, nicht wie WAY als chemischen Vorgang. Die langen Debatten späterer Jahrzehnte über die Frage «physikalisch oder chemisch», die auf LIEBIG zurückgehen, haben sich als unfruchtbar erwiesen².

Über die *Priorität* der Entdeckung des Ionenaustausches bestehen verschiedene Ansichten. Es liegen viele, weit ältere Beobachtungen über das ausgeprägte Adsorptionsvermögen von Böden vor³. Im Gegensatz zu reinem Sand hält der Boden Trüb-, Geruch- und Farbstoffe zurück und vermag den Salzgehalt von Meerwasser zu vermindern. GAZZERI⁴ schreibt: «Die Erde, und besonders der Thon, bemächtigt sich der dem Erdreich anvertrauten auflösbaren Stoffe und hält sie zurück, um sie den Pflanzen nach und nach, ihren Bedürfnissen angemessen, mitzutheilen.» – Es sei auch erwähnt, daß SPRENGEL⁵, ein deutscher Pionier der Agrikulturchemie vor LIEBIG, festgestellt hatte, daß saurer Humus aus Salzen die zugehörigen Säuren freimachen kann. Aber erst SPENCE, THOMPSON und WAY haben klar erkannt, daß festes Material wie Boden aus einem Salz die Base (Kation) ohne die zugehörige Säure (Anion) zurückhalten kann. Oft wird WAY als der Entdecker des Ionenaustausches betrachtet. Er schreibt jedoch selbst⁶: «Mr. THOMPSON's experiments are published in another part of the present journal; and although, had the extent of his inquiries been known to me at the time of commencing my experiments, the whole subject would probably have been left in his hands, the agricultural public has in the perfect concordance of result obtained by two experimenters, ... every guarantee of the perfect accuracy and truthfulness of that result.» Wenn man schon einen einzelnen als Entdecker des Ionenaustausches bezeichnen möchte, so mit gutem Recht den bescheidenen SPENCE.

3. Untersuchungen vorwiegend agrikultur- und kolloid-chemischer Natur

Es waren vor allem Agrikulturchemiker, die sich in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts für den

Ionenaustausch interessierten. Die zahlreichen Untersuchungen brachten jedoch nur einen geringen Fortschritt. Es mögen nur einige Arbeiten angeführt werden.

EICHORN¹ zeigte u. a., daß beim *Zeolithmineral Chabasit* Ca^{++} gegen 2Na^+ ausgetauscht werden kann. Der Vorgang, der wegen der winzigen Poren des Minerals langsam erfolgt, ist *reversibel*. Bis heute sind die Zeolithe beliebte Untersuchungsobjekte geblieben. Oft bezeichnet man allgemein anorganische und organische Ionenaustauscher als Zeolithe. – Er beobachtete ferner, daß auch die *Humusstoffe* des Bodens zum Ionenaustausch befähigt sind². – Fleißige Messungen stammen u. a. von HENNEBERG und STOHMANN³, PETERS⁴, FRANK⁵ und PILLITZ⁶. PETERS meint: «Die Absorption ist bedingt durch die Flächenanziehung, welche die Moleküle der Erde ausüben. Zu der Absorption von Basen aus Salzen ist eine chemische Umsetzung mit den Bestandteilen der Erde notwendig, welche durch die Mitwirkung der großen, von der Erde auf die Basis ausgeübten (prädisponierenden) Anziehung ermöglicht wird.» – PILLITZ scheint ohne Kenntnis früherer Arbeiten das Ionenaustauschvermögen des Bodens neu entdeckt zu haben. LEMBERG⁷ gelang es, die K-Ionen des Leuzits durch Na-Ionen zu ersetzen. Es wurde auf diesem Wege Analzit gebildet. – VAN BEMMELEN⁸ betrachtete als erster die *Ionenaustauscher als Kolloide*. KELLNER⁹, der erfolgreiche Forscher auf dem Gebiete der Fütterungslehre, zeigte die genaue Äquivalenz beim Ionenaustausch und beobachtete bereits, dass K-Ionen vom Ton in *nicht mehr austauschfähiger Form* gebunden werden können. In den letzten Jahren ist über eine solche Fixierung, die auch bei Mg- und anderen Ionen auftritt, viel gearbeitet worden¹⁰.

Zu Beginn dieses Jahrhunderts führte GANS¹¹ eine Reihe wertvoller Arbeiten aus. Eingehend beschäftigte er sich mit der *Synthese von Alumosilikaten*, die er Permutite nannte, da sie Salze zu «permutieren» vermögen. Er stellte die Ionenaustauscher nach zwei Methoden her: durch Flockungsreaktionen, ähnlich wie WAY, und durch Schmelzen von Quarz, Ton und Soda. Er interessierte sich auch für die physikalische Seite des Ionenaustausches und erkannte klar das weite Anwendungsgebiet der Permutite.

¹ H. EICHORN, Pogg. Ann. Phys. Chem. 106, 126 (1858).

² H. EICHORN, Landw. Jb. 4, 1 (1875).

³ W. HENNEBERG und F. STOHMANN, Ann. Pharm. 107, 152 (1858).

⁴ E. PETERS, Landw. Versuchsstat. 2, 113 (1860).

⁵ A. FRANK, Landw. Versuchsstat. 8, 45 (1866).

⁶ W. PILLITZ, Z. anal. Chem. 14, 55 und 283 (1875).

⁷ J. LEMBERG, Z. Dtsch. geol. Ges. 22, 335 (1870); 28, 519 (1876).

⁸ J. M. VAN BEMMELEN, Landw. Versuchsstat. 8, 255 (1866); 21, 135 (1878); 23, 265 (1879); 35, 69 (1888); *Die Absorption* (Dresden 1910).

⁹ O. KELLNER, Landw. Versuchsstat. 33, 349 und 359 (1887).

¹⁰ Siehe: C. E. MARSHALL, *Colloid Chemistry of the Silicate Minerals* (New York, 1949).

¹¹ R. GANS (GANSSEN), Jb. Kgl. preuß. geol. Landesanstalt 26, 179 (1905). Patente.

¹ J. LIEBIG, Ann. Chem. Pharm. 94, 373 (1855).

² E. A. FISHER, Trans. Faraday Soc. 17, 305 (1922).

³ G. GAZZERI, 1819; R. LAMBRUSCHINI, 1830; J. P. BRONNER, 1836; vgl. P. EHRENBURG, *Bodenkolloide* (Dresden 1918). – D. N. PRJANISCHNIKOW, *Düngerlehre* (Berlin 1923).

⁴ G. GAZZERI, *Neue Theorie des Düngers* (Leipzig 1823), zit. von A. ORTH, Landw. Versuchsstat. 16, 56 (1873).

⁵ C. SPRENGEL, Kastners Arch. ges. Naturlehre 8, 145 (1826), ref. von S. A. WAKSMAN, Humus. Baltimore, 1936, p. 37 und 468.

⁶ J. T. WAY, J. Roy. Agr. Soc. Engl. 11, 313 (1850). – A. VOELCKER, ib. [2], 14, 809 (1878).

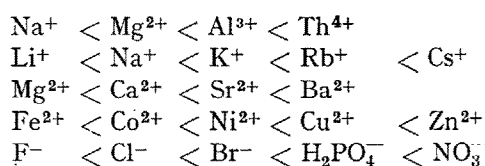
Eine wesentliche Vertiefung unserer Kenntnisse des Ionenaustausches brachten vor allem die kolloidchemischen Untersuchungen von G. WIEGNER¹ und H. PALLMANN² und ihren zahlreichen Mitarbeitern (u.a. H. JENNY, A. RENOLD, N. CERNESCU, A. SOUVIRON, R. L. MITCHELL, P. SZIGETI, L. WEISZ, K. W. MÜLLER, M. TOKUOKA, E. GRAF, H. ZADMARD, H. HAMDI). Am Zürcher Agrikulturchemischen Institut wurden vor allem an Tonen, Zeolithen, Permutiten und Humusstoffen Untersuchungen ausgeführt. Es wurde die Bedeutung der *Wertigkeit, Hydratation und Größe der Ionen* und der Einfluß des *morphologischen Aufbaus des Umtauschkörpers* erkannt. JENNY³ setzte seine in Zürich begonnene Arbeit erfolgreich in den USA. fort. Dort hat sich vor allem noch KELLEY⁴ mit dem Ionenaustauschvermögen der Tone beschäftigt. – Eingehende Arbeiten über den Ionenaustausch von Tonen und synthetischen Austauschern stammen von HISSINK, MATTSON und WIKLANDER⁵.

Es ist merkwürdig, daß erst spät und nur langsam erkannt wurde, daß sich *Tone* wie *Säuren*⁶ bzw. Salze verhalten. Die Metallkationen können durch Wasserstoffionen ersetzt werden und umgekehrt. Für die saure Reaktion von Ton können auch die Gegenionen Fe^{3+} und Al^{3+} verantwortlich sein⁷. RICE und USUGI⁸ stellten fest, dass H-Ton die Zuckerinversion katalytisch beschleunigen kann. BRADFIELD⁹ stellte durch Sedimentation und Elektrodialyse reinen H-Ton (Beidellit) her. Bei der potentiometrischen und konduktometrischen Titration verhielt er sich weitgehend analog einer niedermolekularen, schwachen Säure. PALLMANN¹⁰ zeigte, daß eine Suspension von elektrodialysiertem Ton saurer als das tonfreie Ultrafiltrat ist. Die Tonteilchen sind also von aktiven Wasserstoffionen umgeben. Dieser Suspensionseffekt hat allgemeine Gültigkeit für kolloide und hochmolekulare Elektrolyte. – Grobdisperse Kationenaus-

tauscher in der Säureform bewirken ein tiefes p_{H} , wenn sie mit Wasser um eine Glaselektrode gerührt werden¹. Wenn das Rühren unterbrochen wird, sedimentieren die Austauschpartikel rasch, und die überstehende Flüssigkeit ist neutral. Analog verursachen Anionenaustauscher mit OH-Gegenionen beim Rühren einen starken p_{H} -Anstieg.

Der saure Charakter der Tone, die sich als kristallin² erwiesen haben, wird auf Restvalenzen an Ecken und Kanten des Gitters und auf Substitution im Gitter (z.B. Al^{3+} anstelle von Si^{4+}) zurückgeführt³. Es ist bisher jedoch noch nicht völlig gelungen, den Elektrolytcharakter der Tone aus der Konstitution zu verstehen. Elektronentheoretische Überlegungen⁴ wurden erst in geringem Umfang angestellt.

Eingehend hat man sich mit den *Haftfestigkeiten der verschiedenen Ionen* am Austauscher beschäftigt. Die gleiche Ionenart scheint selbst an einem Austauscher mit verschiedenen Bindungsenergien zu haften. – WIEGNER zeigte, daß hier, wie bei vielen kolloidchemischen Erscheinungen, die Ionenreihen von SCHULZE-HARDY und HOFMEISTER Gültigkeit haben. Je höher ein Ion geladen und je geringer es hydratisiert ist, desto stärker wird es eingetauscht, desto größer ist also seine «Haftfestigkeit»: z.B.



Das verschiedene Verhalten der Ionen ist noch weitgehend ungeklärt. Nach BÄR und TENDELOO⁵ kann die Polarisierbarkeit der Ionen zum Verständnis herangezogen werden. Wertvoll erscheint die Bestimmung der Leitfähigkeit von Ionenaustauscherschichten zur Charakterisierung der Haftfestigkeiten⁶.

Auf den Austausch haben auch die Ionen mit gleichem Ladungssinn wie die Teilchenoberfläche einen gewissen Einfluß⁷. – Die Haftfestigkeit eines Ions hängt auch von der Art und Menge anderer Gegen-

¹ G. WIEGNER, J. Landw. 60, 111 und 197 (1912). – ZSIGMONDY-Festschrift, p. 341 (Dresden 1925); J. Soc. Chem. Ind. 50, 65 T (1931); Trans. Third Internat. Congr. Soil Sci. 3, 5 (1936); 9. Int. Kongr. Chem., Madrid 7 (1934).

² H. PALLMANN, Bodenkundl. Forsch. 6, 21 (1938); Erdbaukurs Eidg. Techn. Hochschule, Zürich 1938.

³ H. JENNY, Koll. Beih. 23, 428 (1927); J. Phys. Chem. 36, 2217 (1932). – H. JENNY und R.F. REITEMEIER, ib. 39, 593 (1935).

⁴ W.P. KELLEY, Cation Exchange in Soils (New York, 1948).

⁵ D. J. HISSINK, Trans. Faraday Soc. 20, 1 (1925). – S. MATTSON, Soil Sci. 28, 179 (1929) usw. – S. MATTSON und L. WIKLANDER, Trans. Faraday Soc. 36, 306 (1940). – L. WIKLANDER, Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden 14, 1 (1946).

⁶ J.M. VAN BEMMEL, Landw. Versuchsstat. 21, 135 (1878). – G. LEMBERG, Z. Dtsch. geol. Ges. 40, 649 (1888). – P. DE MONDÉSIR, C. r. 115, 316 (1892). – G. DATKUHARA, Bull. centr. Agr. Exp. Stat. Japan 2, 1 (1914).

⁷ H. KAPPEN, Bodenazidität (Berlin 1929). – H. PAVER und C.E. MARSHALL, J. Soc. Chem. Ind. 53, 750 T (1934). – J.N. MUKHERJEE et al., J. Coll. Sci. 2, 247 (1947); 3, 437 (1948).

⁸ F.E. RICE und S. USUGI, Soil Sci. 5, 333 (1918).

⁹ R. BRADFIELD, J. Amer. Chem. Soc. 45, 2669 (1923). – E. RAMANN, Z. Pflanz. Düng. Bodenk. A 4, 217 (1925). – W.P. KELLEY und S.M. BROWN, Soil Sci. 21, 289 (1926).

¹⁰ H. PALLMANN, Koll. Beih. 30, 334 (1930).

¹ H. JENNY, J. Coll. Sci. 1, 33 (1946).

² S.B. HENDRICKS und W.H. FRY, Soil Sci. 29, 457 (1930). – W.P. KELLEY, W.H. DORE und S.M. BROWN, Soil Sci. 31, 25 (1931).

³ C.E. MARSHALL, Z. Krist. 91 A, 433 (1935). – S.B. HENDRICKS, Ind. Eng. Chem. 37, 625 (1945). – C.E. MARSHALL, Colloid Chemistry of the Silicate Minerals (New York, 1949). – R.K. SCHOFIELD, J. Soil Sci. 1, 1 (1949).

⁴ A.J. PUGH, Soil Sci. 37, 403 (1934). – H. WEIL-MALHERBE und J. WEISS, J. Chem. Soc. 1948, 2164. – L. PAULING, Nature of the Chemical Bond p. 396 (Ithaca, N.Y., 1948).

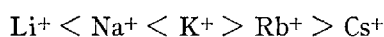
⁵ A.L.S. BÄR und H.J.C. TENDELOO, Koll. Beih. 44, 97 (1936).

⁶ E. HEYMANN und I.J. O'DONNELL, J. Coll. Sci. 4, 395 und 405 (1949).

⁷ E. UNGERER, Z. Pflanz. Düng. Bodenk. A 18, 342 (1930); 23, 353 (1932); vgl. T.R.E. KRESSMAN und J.A. KITCHENER, J. Chem. Soc. 1949, 1190.

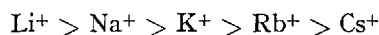
ionen ab. Von K-H-Ton ist das Kaliumion leichter ablösbar als von K-Na-Ton¹. – Die Sonderstellung des *Wasserstoffions*² ist wohl vor allem darauf zurückzuführen, daß auch kovalente Bindung am Austauscher vorkommt. Gerade die Tone sind ziemlich schwache Säuren; daher steigt bei ihnen auch das Austauschvermögen mit steigendem p_H deutlich an³. – *Schwermetallionen*⁴ und *organische Kationen*⁵, wie Alkaloide, Farbstoffe und Eiweiße, haften sehr fest. Tonsalze organischer Basen wurden bereits im letzten Jahrhundert beschrieben⁶.

Die *Konstitution des Umtauschkörpers* ist selbstverständlich von großem Einfluß auf das Austauschvermögen⁷. MATTSON⁸ zeigte, daß bei natürlichen und synthetischen Alumosilikaten mit steigendem SiO_2/Al_2O_3 -Verhältnis bis zu einem Maximum das Austauschvermögen für Kationen ansteigt. Erst im stark sauren Gebiet sind die Tonpartikel positiv aufgeladen. Die Fixierung von Anionen, besonders Phosphat, an Tonen ist noch weitgehend unverständlich⁹. – Im Gegensatz zum locker gebauten, innendispersen Montmorillonit nimmt die Umtauschkapazität des kompakten Kaolinit, der nur äußere Oberflächen besitzt, beim Mörsern stärker zu¹⁰. – Beim Kaolinit erfolgt der Umtausch rasch, bei Montmorillonit und Permutit wegen der langen Diffusionswege langsam. CERNESCU¹¹ konnte zeigen, daß beim feinporigen Chabasit folgende Reihenfolge für die Alkaliionen beim Eintausch gilt:



Von Li^+ bis K^+ gilt die lyotrope Ionenreihe. Für einen Eintausch der großen Rb^+ - und Cs^+ -Ionen sind jedoch die Hohlräume des Chabasitkristalls zu klein. Ähnliche «Siebwirkungen» wurden auch bei substituierten Ammoniumkationen an Chabasit und bei Farb-

stoffanionen an synthetischen Anionenaustauschern¹ gefunden. – Bei Ultramarin können nach JAEGER² wahrscheinlich nur die nackten Ionen ohne Wassermantel eindringen, das kleine Li^+ leichter als das größere Cs^+ . Es gilt hier:



Für die Erdalkaliionen fand JENNY³ bei Permutiten eine Umkehrung der lyotropen Ionenreihe.

Durch *Dehydratation der Ionen* und *Entquellung des Ionenaustauschers* kann die Ionenverteilung stark beeinflusst werden. Bei starren Austauschern tritt durch Alkoholzusatz nur Dehydratation der Ionen ein. Nach Versuchen von A. SOUVIRON⁴ nimmt dadurch bei Ca-Permutit der Eintausch von Alkaliionen zu, und der Unterschied zwischen Na^+ und Cs^+ verschwindet. – Je stärker ein Austauscher gequollen und je weniger vernetzt er ist, desto geringer sind nach SAMUELSON⁵ die Unterschiede zwischen Ionen gleicher Wertigkeit. Das Gerüst des Austauscherpartikels ist um so stärker gequollen, je höher es aufgeladen ist⁶. Durch Entquellung von Casein wurde die Austauschfähigkeit stark vermindert⁷. – Auch bei höheren Temperaturen verwischen sich nach JAEGER⁸ die Unterschiede zwischen verschiedenen Ionen.

Noch recht unverständlich sind die *Hysteresis-Erscheinungen*⁹, die bei dichten Austauschern und beim Arbeiten mit Gegenionen verschiedener Wertigkeit auftreten. Hier wird nicht von beiden Seiten der gleiche Zustand erreicht. Ein NH_4 -Ca-Permutit, der aus dem NH_4 -Permutit gewonnen wurde, gibt Kalziumionen leichter ab als ein Austauscher gleicher Zusammensetzung, der aus dem Ca-Permutit hergestellt wurde¹⁰. Die Gegenionen sind wohl nicht statistisch verteilt. Sterische Faktoren dürften hier wirksam sein.

Durch die Oberflächendiffusion der Ionen kann es zum *Kontaktaustausch*¹¹ direkt zwischen zwei Austauscherpartikeln kommen. Ein solcher Vorgang soll

¹ H. JENNY und A. D. AYERS, *Soil Sci.* **43**, 443 (1939).

² G. WIEGNER, *J. Soc. Chem. Ind.* **50**, 103 T (1931). – C. E. MARSHALL und R. S. GUPTA, *ib.* **52**, 433 T (1933).

³ R. BRADFIELD, *Soil Sci.* **17**, 411 (1924).

⁴ G. AUSTERWEIL, *J. Soc. Chem. Ind.* **53**, 185 T (1938). – C. A. BOWER und E. TRUOG, *Proc. Soil Sci. Soc. Amer.* **5**, 36 (1940). – H. JENNY und M. M. ENGABALY, *J. Phys. Chem.* **47**, 399 (1943).

⁵ J. C. WHITMORE, *J. Biol. Chem.* **56**, 751 (1923). – E. UNGERER, *Koll. Z.* **36**, 228 (1925). – N. C. CERNESCU, *Diss. Eidg. Techn. Hochschule (Zürich 1933)*. – L. E. ENSMINGER und J. E. GIESEKING, *Soil Sci.* **48**, 467 (1939). – T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1208.

⁶ F. FALCK, 1877; J. SOYKA, 1888, ref. von P. EHRENBURG, *Bodenkolloide* (Dresden 1918).

⁷ H. PALLMANN, *Bodenkundl. Forsch.* **6**, 21 (1938). – P. SCHACHTSCHABEL, *Koll. Beih.* **51**, 199 (1940).

⁸ S. MATTSON, *Soil Sci.* **25**, 289 (1928). – E. BIESALSKI, *Z. anorg. Chem.* **160**, 107 (1927).

⁹ L. A. DEAN, *Adv. Agronomy* **1**, 391 (1949). – M. M. MORTLAND und J. E. GIESEKING, *Soil Sci.* **68**, 391 (1949).

¹⁰ P. W. KELLEY, W. H. DORE und S. M. BROWN, *Soil Sci.* **31**, 25 (1931). – G. AUSTERWEIL, *Bull. Soc. Chim.* **[4]**, **59**, 729 (1932). – U. HOFMANN und W. BILKE, *Koll. Z.* **77**, 238 (1936).

¹¹ N. C. CERNESCU, *Diss., Eidg. Techn. Hochschule (Zürich 1933)*. – G. WIEGNER, *J. Soc. Chem. Ind.* **50**, 65 T (1931).

¹ R. W. RICHARDSON, *Nature* **164**, 916 (1949).

² F. M. JAEGER, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 320 (1929).

³ H. JENNY, *Koll. Beih.* **23**, 428 (1927).

⁴ G. WIEGNER und H. JENNY, *Koll. Z.* **42**, 268 (1927). – G. WIEGNER und K. W. MÜLLER, *Z. Pflanz. Düng. Bodenk.* **A 14**, 321 (1929). – T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1211.

⁵ O. SAMUELSON, *Diss. (Stockholm 1944)*, ref. in F. C. NACHOD, *Ion Exchange*, p. 22 (New York 1949).

⁶ W. KUHN, *Exper.* **5**, 318 (1949). – A. KATCHALSKI, *ib.* **5**, 319 (1949). – W. KUHN *et al.*, *Nature* **165**, 514 (1950). – J. W. BREITENBACH und H. KARLINGER, *Mh. Chem.* **80**, 312 (1949). – J. L. MONGAR und A. WASSERMANN, *Nature* **159**, 746 (1947).

⁷ E. GRAF, *Koll. Beih.* **46**, 237 (1936).

⁸ F. M. JAEGER, *Trans. Faraday Soc.* **25**, 320 (1929).

⁹ F. W. HISSCHEMÖLLER, *Rec. Trav. chim.* **40**, 394 (1921). – A. P. VANSELOW, *Soil Sci.* **33**, 95 (1932). – J. B. FERGUSON *et al.*, *Can. J. Res. B* **14**, 243 (1936); **15**, 103 (1937). – H. F. WALTON, *J. Phys. Chem.* **47**, 371 (1943). – G. E. BOYD, J. SCHUBERT und A. W. ADAMSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2818 (1947). – E. I. ACKEROYD und G. BROUGHTON, *J. Phys. Chem.* **42**, 343 (1938).

¹⁰ A. RENOLD, *Koll. Beih.* **43**, 1 (1935).

¹¹ H. JENNY und R. OVERSTREET, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **24**, 384 (1938); *J. Phys. Chem.* **43**, 1185 (1939); *Soil Sci.* **47**, 257 (1939).

sich zwischen Bodenpartikel und Pflanzenwurzel abspielen¹.

Zahlreiche Forscher – GEDROIZ² von 1912 an – interessierten sich für die *Beziehungen zwischen der Art der Gegenionen und den Bodeneigenschaften*. Ca-Ton ist schwerer durch Wasser dispergierbar und elektrolytempfindlicher als Na-Ton. Für die Landwirtschaft ist ein gut gekrümelter Boden, bei dem Ton und Humus weitgehend durch Ca-Ionen abgesättigt sind, erwünscht³. Der Ingenieur kann andererseits Na-Ton, der sich in Einzelkornstruktur befindet und nach Verschlammung wenig durchlässig ist, bevorzugen. So zeigte beispielsweise eine Süßwasserlagune auf Treasure Island (San Franzisko) einen zu starken Wasserabfluß. Ein außerordentlich billiges Gegenmittel wurde darin gefunden, das Süßwasser nur während einiger Tage durch Meerwasser zu ersetzen⁴. Die erwünschte Wirkung war durch Ionenaustausch – Ersatz der Ca-Ionen durch Na-Ionen – erreicht worden.

4. Synthetische organische Ionenaustauscher

Im Laufe der Zeit wurden ständig neue Stoffe mit Ionenaustauschereigenschaften durch mehr oder weniger systematisches Suchen aufgefunden. – Die *anorganischen Kationenaustauscher* wie Tone, Zeolithe, Grünsande (Glaukonit) und Permutite hatten sich alle als sehr instabil bei alkalischer und besonders saurer Reaktion erwiesen. Auch ihre mechanischen Eigenschaften sind unbefriedigend. Von *anorganischen Anionenaustauschern* waren u. a. Sesquioxidhydrate, Borate und Wolframate zweiwertiger Metalle und Hydroxylapatit bekannt geworden. – *Organische Naturstoffe*, wie Humus⁵, Torf, Kohle⁶ und Eiweiße waren für praktische Zwecke wenig geeignet. Man ging daher dazu über, *Derivate hochmolekularer, organischer Naturstoffe* zu gewinnen. Oxydierte und sulfonierte Kohlen zeigten interessante Eigenschaften als Kationenaustauscher⁷. Es wurden u. a. auch Derivate von Zellulose⁸, Lignin⁹ und Kautschuk¹⁰ studiert.

1935 erschien eine epochemachende Arbeit mit dem Titel *Absorption Properties of Synthetic Resins* von B. A. ADAMS und E. L. HOLMES¹. Die Leistung dieser beiden Engländer kommt der ihrer Landsleute, die 1850 den Ionenaustausch fanden, mindestens gleich. Währenddem die Arbeiten von SPENCE, THOMPSON und WAY jedoch nur ganz allmählich Früchte trugen, lösten die Untersuchungen von ADAMS und HOLMES eine stürmische, weltweite Entwicklung nach Art einer Kettenreaktion aus. Sie zeigten, wie man durch *zielbewußte Polykondensation* aus geeigneten *niedermolekularen Bausteinen thermostabile Kunstharze* synthetisieren kann, die wegen ihres Reichtums an sauren oder basischen Gruppen als Kationen- bzw. Anionenaustauscher verwendbar sind. Diese Austauschharze haben den Charakter von *Hauptvalenzgelen*. Die Grundpatente dieser Entdeckung gehören dem Departement of Scientific and Industrial Research. Im Chemical Research Laboratory, Teddington, in dem ADAMS und HOLMES ihre Pionierarbeit vollbrachten, wird auch heute noch intensiv über den Ionenaustausch gearbeitet². Man interessiert sich vor allem für die Beziehungen zwischen Konstitution und Ionenaustauschvermögen polymerer Verbindungen.

Durch die Ergebnisse der sich rasch entwickelnden makromolekularen Chemie sind diese Erfolge möglich geworden. Man wußte, daß durch *Polykondensation* oder *Polymerisation* dreidimensionale Hauptvalenzgele aufgebaut werden können. Reagieren Moleküle mit je nur einer reaktionsfähigen Gruppe (monofunktionell) miteinander, so entstehen niedermolekulare Produkte. Bei Reaktionen bifunktioneller Moleküle untereinander können lange Fadenmoleküle entstehen. Zur Bildung von kovalenten Netzstrukturen müssen neben bifunktionellen, wenigstens in geringer Menge, auch trifunktionelle Moleküle zur Verfügung stehen³. So führt die Polykondensation von bifunktionellem Phthalsäureanhydrid mit trifunktionellem Glycerin⁴ zur Vernetzung, ebenfalls die Polymerisation von bifunktionellem Styrol mit tetrafunktionellem Divinylbenzol⁵. – Sowohl Polykondensations- als auch Polymerisationsreaktionen eignen sich zur Synthese von Ionenaustauschern.

ADAMS und HOLMES verwendeten *polyfunktionelle Bausteine mit dissoziationsfähigen Gruppen* zur Synthese von Austauschharzen. Kationenaustauscher gewannen sie durch Polykondensation z. B. von Phenol-sulfosäure und Formaldehyd und Anionenaustauscher von Phenylendiamin und Formaldehyd.

¹ B. A. ADAMS und E. L. HOLMES, J. Soc. Chem. Ind. 54, 1 T, (1935).

² N. E. TOPP und K. W. PEPPER, Chem. and Ind. 1949, 12; Nature 163, 235 (1949); 165, 232 (1950).

³ P. J. FLORY, Chem. Rev. 39, 137 (1946).

⁴ R. H. KIENLE und A. G. HOVEY, J. Amer. Chem. Soc. 61, 509 (1929).

⁵ H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. 67, 1164 (1934).

¹ N. M. COMBER, J. Agr. Sci. 12, 363 (1922). – J. MÖLLER, Koll. Beih. 46, 1 (1937). – D. R. HOAGLAND, Inorganic Nutrition of Plants (Waltham, Mass., 1944).

² K. K. GEDROIZ, Der absorbierende Bodenkomplex (Dresden 1929).

³ D. J. HISSINK, Landw. Versuchsstat. 81, 377 (1913). – L. D. BAVER, Soil Physics (New York, 1948).

⁴ H. F. WINTERKORN, J. Geol. 50, 291 (1942). – E. A. HAUSER und D. S. LE BEAU in: J. ALEXANDER, Coll. Chem. 6, 191 (1946).

⁵ S. ODÉN, Koll. Beih. 11, 75 (1919).

⁶ F. FISCHER und W. FUCHS, Brennstoff-Chem. 8, 291 (1927).

⁷ Patente von O. LIEBKNECHT (1936) und P. SMIT (1939). – H. L. TIGER, Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. 60, 315 (1938). – Graphitsäure: U. HOFMANN und W. RÜDORFF, Trans. Faraday Soc. 34, 1017 (1938). – H. THIELE, Koll. Z. 80, 1 (1937). – H. HAMD, Koll. Beih. 64, 554 (1943).

⁸ C. L. HOFFPAUIR und J. D. GUTHRIE, J. Biol. Chem. 178, 207 (1949).

⁹ W. LAUTSCH, Die Chemie 57, 149 (1944).

¹⁰ P. MASTAGLI, G. AUSTERWEIL und Z. ZAFIRIADIS, C. r. 230, 298 (1950).

Die Synthese von Ionenaustauschern wurde intensiv und erfolgreich von GRIESSBACH¹ und seinen Mitarbeitern in der Farbenfabrik Wolfen der I. G. Farben AG. studiert. Bald kamen in Deutschland auch wertvolle organische Ionenaustauscher unter dem Namen «Wofatite» auf den Markt. Große Fortschritte wurden dann vor allem in den USA.² erzielt. Eine Anzahl von Firmen beschäftigt sich in diesem Land mit der Herstellung von Ionenaustauschern (u. a. American Cyanamid Co., Chemical Process Co., The Dow Chemical Co., General Electric Corp., Infilco Inc., Liquid Conditioning Corp., National Aluminate Corp., The Permutit Co., Rohm & Haas Co.) Über die Konstitution der Austauschharze liegen kaum wissenschaftliche Untersuchungen vor.

Das Gerüst der synthetischen organischen Austauscher besteht vor allem aus kovalent verbundenen C-Atomen, evtl. auch N-Atomen (Amine). Die dissoziationsfähigen Gruppen sitzen entweder an aliphatischen oder aromatischen Gerüstelementen. Kationenaustauscher tragen Gruppen wie $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ oder phenolische $-\text{OH}$; Anionenaustauscher besitzen Gruppen wie $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, NR_1R_2 , oder sie stellen stark dissoziierte quaternäre Ammoniumbasen dar.

Die organischen Ionenaustauscher des Handels zeichnen sich durch *hohe Austauschkapazität* von etwa 150–1100 Milliäquivalent pro 100 g Harz aus; dies entspricht Äquivalentgewichten von etwa 700–900. Ähnliche Werte werden auch von Humusstoffen und synthetischen Alumosilikaten erreicht. Zum Vergleich seien die Austauschkapazitäten einiger Kationenaustauscher zeigender Mineralien angeführt: Feldspäte 2–5 Milliäquivalent pro 100 g, Kaolinite 3–15, Grünsande 10–20, Illite 20–40, Montmorillonite 50–150 und Chabasit ca. 400.

Gute Kunstharzaustauscher bieten, abgesehen von der hohen Austauschkapazität, noch verschiedene andere Vorteile: hohe Stabilität gegenüber Säuren und Alkalien, Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol usw., Resistenz gegenüber höheren Temperaturen, Beständigkeit gegenüber mechanischen Einwirkungen, hohe Austauschgeschwindigkeit, Austauschvermögen in einem weiten p_{H} -Bereich und leichte Regenerierbarkeit. Das begrenzt quellbare Maschenwerk soll nicht zu feine Poren enthalten, da sonst die Diffusionshemmung zu groß ist. Bei den synthetischen Harzen kann nicht nur die Größe, Form und Porosität der Austauscherpartikeln, sondern der gesamte chemische Aufbau nach Wunsch eingestellt werden. Es sind bereits eine große

Menge von Spezialharzen mit spezifischem Ionenaustauschvermögen auf dem Markt. An der Gewinnung noch selektiver wirkender «tailor made resins»¹ wird intensiv gearbeitet. – In Zukunft wird man auch hochmolekulare Verbindungen mit spezifischen Komplexbindungs- und Adsorptionsvermögen (Silikagele nach PAULING) synthetisieren². – CASSIDY³ ist es bereits gelungen, Polyvinylhydrochinon zu gewinnen, das reversibel oxydier- und reduzierbar ist («electron exchange resin»).

5. Verteilung der Ionen zwischen Austauscher und Lösung

Bei physikalisch-chemischen Untersuchungen mit Ionenaustauschern wurde meist nicht berücksichtigt, daß gutdefinierte, einheitliche Materialien verwendet werden sollten. Nur dann sind z. B. auswertbare Titrationskurven⁴ zu erwarten. Daher sind von den zahllosen Versuchen, die sich mit der Ionenverteilung zwischen Austauscher und Lösung befassen, nur ein geringer Teil heute noch von Interesse.

Bereits wenige Jahre nach den Arbeiten WAYS sprach man vom Gleichgewichtszustand von Ionenaustauschprozessen und versuchte, die Abhängigkeit der aufgenommenen «Basenmenge» von der Konzentration der Lösung mathematisch zu fassen. BOEDECKER⁵ meinte, daß die adsorbierte Ionenmenge proportional der Wurzel aus der Elektrolytkonzentration der Lösung – und zwar der anfänglichen Konzentration, nicht der nach der Gleichgewichtseinstellung – sei. Es wurden dann noch sehr viele *empirische Gleichungen* aufgestellt. WIEGNER⁶, der besonders anfangs den Ionenaustausch eher als physikalische Erscheinung betrachtete, verwandte eine der BOEDECKER-FREUNDLICHschen Adsorptionsisotherme verwandte Funktion zur Darstellung der Resultate. VAGELER und WOLTERSdorff⁷ bedienen sich einer Funktion, die der LANGMUIRSchen Adsorptionsformel nahesteht. Wiederholt hat man die verschiedenen Gleichungen miteinander in bezug auf Konstanz der Parameter verglichen⁸. Die empirischen Formeln, die alle erhebliche Mängel aufweisen, sind zum Teil zur mathematischen Beschreibung der Er-

¹ F. J. MYERS in: J. ALEXANDER, Coll. Chem. 6, 117 (1946). – E. R. TOMPKINS, J. Chem. Ed. 26, 32 und 92 (1949).

² Chem. Eng. News 28, 1199 (1950). – D. E. WEISS, Nature 166, 66 (1950).

³ H. G. CASSIDY, J. Amer. Chem. Soc. 71, 402 (1949). – I. H. UPDEGRAFF und H. G. CASSIDY, ib. 71, 407 (1949).

⁴ P. H. GREGOR und J. I. BREGMAN, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2370 (1948).

⁵ C. BOEDECKER, J. Landw. 3, 48 (1859).

⁶ G. WIEGNER, J. Soc. Chem. Ind. 50, 103 T (1931). – H. JENNY, Koll. Beih. 23, 428 (1927). – G. WIEGNER und H. JENNY, Koll. Z. 42, 268 (1927). – G. WIEGNER und K. W. MÜLLER, Z. Pflanz. Düng. Bodenk. A 14, 321 (1929). – A. RENOLD, Koll. Beih. 43, 1 (1935). – E. GRAF, Koll. Beih. 46, 229 (1937).

⁷ P. VAGELER und J. WOLTERSdorff, Z. Pflanz. Düng. Bodenk. A 15, 329 (1930).

⁸ L. WEISZ, Diss. Eidg. Techn. Hochschule, (Zürich 1932). – P. VAGELER, Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens (Berlin 1932). – C. E. MARSHALL und R. S. GUPTA, J. Soc. Chem. Ind. 52, 433 T (1933).

¹ R. GRIESSBACH, Angew. Chem. 52, 215 (1939); Z. Ver. Dtsch. Chem. Beih. 31, 1 (1939).

² E. I. ACKEROYD und G. BROUGHTON, J. Phys. Chem. 42, 343 (1938). – G. AUSTERWEIL, Bull. Soc. Chim. [5] 6, 55 (1939). – R. J. MYERS et al., Ind. Eng. Chem. 33, 697 und 1270 (1941). – W. C. BAUMAN et al., Ind. Eng. Chem. 38, 46 (1946); J. Amer. Chem. Soc. 69, 2830 (1947); Ind. Eng. Chem. 40, 1350 (1948); zahlreiche Patente.

gebnisse brauchbar. Noch bis vor wenigen Jahren wurde fast stets auf eine theoretisch fundierte Gleichgewichtsformulierung der Versuchsergebnisse verzichtet. MARSHALL¹ schreibt noch 1949 in Erkenntnis der theoretischen Schwierigkeiten: "However, until a truly quantitative theory becomes available, the WIEGENER concept has the great advantage of affording a simple mental picture."

Charakteristisch für Ionenaustauschprozesse ist die geringe Abhängigkeit des Gleichgewichtszustandes von der Temperatur. – TREADWELL² erkannte, daß die freie Energie des Austauschvorganges vor allem als Differenz der Hydratationsenergien der austauschenden Ionen anzusehen ist. Je kleiner die freie Energie der Hydratation eines Ions ist, desto stärker wird es vom Austauscher festgehalten³.

Lange Zeit war experimentell nicht eindeutig klar, ob die Ionenverteilung von der Verdünnung abhängig ist oder nicht. Man war daher vorherrschend gegen eine Anwendung des Massenwirkungsgesetzes. Mehr und mehr Versuche zeigten dann jedoch, daß beim Austausch zwischen Ionen verschiedener Wertigkeit das höherwertige Ion um so stärker eingetauscht wird, je verdünnter die Lösung ist⁴. Aus verdünnten Lösungen nehmen Kationenaustauscher «selektiv» Ca-Ionen auf (Wasserenthärtung); durch Meerwasser oder konzentrierte Kochsalzlösungen läßt sich leicht das Ca⁺⁺ durch 2 Na⁺ ersetzen. Dieses Verhalten ist durch geeignete Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ohne weiteres qualitativ verständlich. Die quantitative Beschreibung der Ergebnisse mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes bereitete jedoch größte Schwierigkeiten.

Als erster hat GANS⁵ das Massenwirkungsgesetz auf den Ionenaustausch angewandt. Er betont, daß die Konzentration der adsorbierten Ionen nicht wie die unlöslichen Niederschläge bei doppelten Umsetzungen als inaktiv angesehen und in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden dürfen. Wegen unbefriedigender Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie wurden kompliziertere Formeln, die dem Massenwirkungsgesetz nachgebildet waren, verwendet⁶. ROTHMUND und KORNFELD⁷ betrachten den Ionen-

austausch als heterogenes Gleichgewicht. Ihre an das Massenwirkungsgesetz angelehnten Gleichungen enthalten Potenzen der Konzentrationen der adsorbierten Ionen. – AUSTERWEIL¹ berechnet Verteilungskoeffizienten. MATTSON² und viele andere wenden das DONNAN-Gleichgewicht an.

Für den Ionenaustausch bei kolloiden Partikeln mit diffusen Gegenionenwolken stellte JENNY³ eine kinetisch-statistische Theorie auf. Seine Formeln gestatten, die Ionenverteilung bei Tonen und Humus zu beschreiben. – Bei grobkörnigen, gequollenen organischen Austauschern soll nach DAVIS⁴ im Gegensatz zu den kolloiden Materialien das Massenwirkungsgesetz anwendbar sein. Nur die ersteren besitzen scharfe Grenzflächen und sind leicht von der Lösung abtrennbar. In den gequollenen Körnern sind auch kaum niedermolekulare Elektrolyte vorhanden.

Mit einem gewissen Erfolg hat erst KERR⁵ das Massenwirkungsgesetz konsequent angewandt. Nach ihm gelten z.B. für den Austausch zwischen Na⁺ und K⁺ bzw. zwischen Na⁺ und Ca⁺⁺ folgende Beziehungen:

Konzentrationen in der Lösung: [Na⁺], [K⁺] und [Ca⁺⁺]

Konzentrationen am Austauscher: [na⁺], [k⁺] und [ca⁺⁺]

$$\frac{[na^+]}{[k^+]} = k' \frac{[Na^+]}{[K^+]}$$

$$\frac{[na^+]^2}{[ca^{++}]} = k'' \frac{[Na^+]^2}{[Ca^{++}]}$$

Die zweite Formel zeigt, daß um so mehr Ca⁺⁺ eingetauscht wird, je verdünnter die Lösung ist. – VANSELOW⁶ hebt hervor, daß die Aktivitäten an Stelle der Konzentrationen in die Formeln einzusetzen sind. Die Ionenkonzentrationen am Austauscher sind sehr hoch, meist 1 bis 6 molar. VANSELOW setzt die Aktivitäten der adsorbierten Ionen gleich deren Molenbrüchen. Seine Formeln stimmen besser als die von KERR mit den Versuchen überein. Er zeigt ausserdem, daß Austauschversuche bei kleinen Elektrolytkonzentrationen zur Ermittlung von Aktivitätskoeffizienten brauchbar sind. – KJELLAND⁷ berechnete aus den Gleichgewichts-

¹ C.E. MARSHALL, *Colloid Chemistry of the Silicate Minerals* (New York 1949), p. 123.

² W.D. TREADWELL, *Helv. chim. acta* 6, 559 (1923).

³ E.J.W. VERWEY, *Rec. trav. chim.* 61, 127 (1942). – W.M. LATIMER, K.S. PITZER und C.M. SLANSKY, *J. Chem. Phys.* 7, 108 (1939).

⁴ W. KERR, *Soil Sci.* 26, 385 (1928). – J.R. PATTON und J.B. FERGUSON, *Can. J. Res. B* 15, 103 (1937). – S.W. MELSTED und R.H. BRAY, *Soil Sci.* 63, 209 (1947).

⁵ R. GANS, *Jb. Kgl. preuß. geol. Landesanstalt* 26, 179 (1905); *Zbl. Min. Geol. Paläont.* 1913, 699 und 728; 1914, 273 und 299. – E. RAMANN und A. SPENGLER, *Landw. Versuchsstat.* 92, 127 (1919).

⁶ A. GÜNTHER-SCHULZE, *Z. phys. Chem.* 89, 168 (1914). – J.M. KOLTHOFF, *Koll. Z.* 30, 35 (1922).

⁷ V. ROTHMUND und G. KORNFELD, *Z. El'chem.* 23, 173 (1917); *Z. anorg. Chem.* 103, 129 (1918); 108, 215 (1919); s. auch topochemische Untersuchungen von V. KOHLSCHÜTTER in: H.W. KOHLSCHÜTTER und L. SPRENGER, *Angew. Chem.* 52, 197 (1939). – W. FEITKNECHT, *ib.* 52, 202 (1939).

¹ G. AUSTERWEIL, *C. r.* 193, 1013 (1931); *Bull. Soc. Chim.* [4] 51, 729 (1932).

² S. MATTSON, *Soil Sci.* 28, 179 (1929). – L.E. DAVIS, *Soil Sci.* 54, 199 (1942).

³ H. JENNY, *J. Phys. Chem.* 40, 501 (1936). – H. JENNY und A.D. AYERS, *Soil Sci.* 48, 443 (1939). – L.E. DAVIS, *J. Phys. Chem.* 49, 473 (1945).

⁴ L.E. DAVIS, *Soil Sci.* 59, 379 (1945). – W. JUDA und M. CARRON, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 3295 (1948).

⁵ H.W. KERR, *J. Amer. Soc. Agr.* 20, 309 (1928); *Soil Sci.* 26, 385 (1928).

⁶ A.P. VANSELOW, *Soil Sci.* 33, 95 (1932); *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 1307 (1932). – J. MÖLLER, *Koll. Beih.* 46, 1 (1937). – C. DU RIETZ, *Diss.*, T. H. (Stockholm 1938).

⁷ J. KJELLAND, *J. Soc. Chem. Ind.* 54, 232 T (1935).

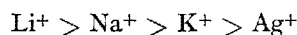
konstanten die freien Energien. Wiederholt wurde versucht, Verbesserungen an den Massenwirkungsgesetzgleichungen anzubringen, um bessere Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen zu erhalten. Theoretische Untersuchungen und exakt durchgeführte Austauschversuche an synthetischen Harzen liegen von BOYD, SCHUBERT und ADAMSON¹ und KRESSMAN und KITCHENER² vor. Es zeigten sich Beziehungen zwischen den freien Energien der Austauschvorgänge und den Radien der hydratisierten Ionen, für die Relativwerte mit Hilfe der DEBYE-HÜCKELschen Theorie ermittelt werden.

Die statistische Thermodynamik wird von KRISHNAMOORTHY, DAVIS und OVERSTREET³ zur Verfeinerung der Gleichungen des Massenwirkungsgesetzes herangezogen. Sie erhalten so bessere Konstanz der Gleichgewichtskonstanten. Es werden dazu Korrekturfaktoren für die Ionen verschiedener Wertigkeit mit Hilfe von Betrachtungen über die Flächenadsorption berechnet. Dabei wird von der Überlegung ausgegangen, daß mehrwertige Ionen nicht mit beliebigen, sondern mit benachbarten, entgegengesetzt geladenen Oberflächenstellen in Wechselwirkung treten.

Die Ionenverteilung zwischen Austauscher und Lösung ist auch heute noch als weitgehend unangeklärt zu betrachten.

Über die *Kinetik* des Ionenaustausches liegen bisher wenig genaue Messungen vor⁴. Die Reaktionsgeschwindigkeit beim Schütteln eines Austauschers mit einer Elektrolytlösung ist von sehr vielen Faktoren abhängig. Sie ist bei höherer Temperatur und bei stärkerem Rühren erhöht. Je kleiner die Austauschpartikel sind, desto größer ist die äußere Oberfläche, an der ja die Austauschreaktion stattfindet, und desto rascher erfolgt auch oft die Reaktion. Außerdem sind bei kleineren Partikeln die Diffusionswege kürzer. Es ist auch verständlich, daß sich der Ionenaustausch um so langsamer abspielt, je kleiner die Poren und Kapillaren des Austauschers sind. Dies ist durch verlangsamte Diffusion in der Partikel bedingt. Diese Ionen-diffusion ist außerdem um so größer, je höher der Dissoziationsgrad des Polyelektrolyten ist. Der Kationenaustausch erfolgt bei Austauschern mit schwach dissoziierten Carboxyl- oder phenolischen Hydroxyl-

gruppen viel langsamer als mit Sulfonsäureharzen. – Nach BAUMAN¹ tauscht ein H-Austauscher verschiedene monovalente Kationen annähernd gleich rasch ein. Stellt man sich jedoch von einem Austauscher Salze mit verschiedenen monovalenten Gegenionen her, so tauschen diese H⁺ um so rascher ein, je höher der Aktivitätskoeffizient der Gegenionen ist. So gilt für die Geschwindigkeit folgende Ionenreihe der anfangs am Austauscher haftenden Ionen:



In verdünnten Elektrolytlösungen ist die Austauschreaktion (an den äußeren Partikeloberflächen) geschwindigkeitsbestimmend. Diese Geschwindigkeit kann als Differenz zweier Geschwindigkeiten von entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen 2. Ordnung aufgefaßt werden. – In konzentrierten Elektrolytlösungen von 0,1 molar und mehr erfolgt der Austausch praktisch sofort, und die Geschwindigkeit wird von der Diffusion der Ionen durch die Partikel kontrolliert.

Bei der Filtration einer Elektrolytlösung durch die Schicht eines Austauschers wird das Gleichgewicht ständig verschoben; es herrschen also völlig andere Verhältnisse als bei Schüttelversuchen. Die Kenntnis der Kinetik ist hier von größtem praktischen Interesse; es liegen jedoch erst wenige Untersuchungen vor². Die theoretischen Ergebnisse der Chromatographie sind zu einem großen Teil übertragbar.

6. Anwendung

Mit Hilfe von Ionenaustauschern lassen sich verschiedenste Zwecke – oft leichter als mit anderen Mitteln – erreichen, z. B. der Ersatz unerwünschter Ionen durch erwünschte, die Konzentrierung und Regeneration wertvoller Elektrolyte, die Reinigung nieder- und hochmolekularer Verbindungen, die Entionisierung von Flüssigkeiten oder die Trennung verschiedener Ionen voneinander.

Zu Beginn dieses Jahrhunderts wurden nur einige wenige Ionenaustauschprozesse praktisch benützt. Erst in den letzten Jahren sind zahlreiche neue Anwendungen hinzugekommen. Heute ist der Ionenaustausch im *Laboratorium* und in der *Industrie* eine *gewohnte Operation* wie etwa Destillation, Extraktion oder Ausfällung. Trotz einer Flut von Patenten sind neue Anwendungen in den wenigsten Fällen noch als Erfindungen zu bewerten. Einige Anwendungsbeispiele mögen den vielseitigen Nutzen der Ionenaustauscher illustrieren.

Seit den Arbeiten von GANS³ zu Beginn dieses Jahrhunderts werden durch Flockung gewonnene Alumsol-

¹ G. E. BOYD, J. SCHUBERT und A. W. ADAMSON, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2818 (1947). – H. F. WALTON in F. C. NACHOD, *Ion Exchange* (New York, 1949), p. 17.

² T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, J. Chem. Soc. **1949**, 1190 und 1201.

³ C. KRISHNAMOORTHY, L. E. DAVIS und R. OVERSTREET, *Science* **103**, 439 (1948). – C. KRISHNAMOORTHY und R. OVERSTREET, *Soil Sci.* **68**, 307 (1949); **69**, 41 und 87 (1950).

⁴ J. DU DOMAINE, R. L. SWAIN und O. A. HOUGEN, *Ind. Eng. Chem.* **35**, 546 (1943). – F. C. NACHOD und W. WOOD, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1380 (1944). – J. E. WALTER, J. Chem. Phys. **13**, 229 und 332 (1945). – G. E. BOYD, A. W. ADAMSON und L. S. MYERS, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2836 (1947). – W. C. BAUMAN und J. EICHORN, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2830 (1947). – R. KUNIN und R. J. MYERS, J. Phys. Coll. Chem. **51**, 1111 (1947). – A. W. ADAMSON und J. J. GROSSMAN, J. Chem. Phys. **17**, 1002 (1949).

¹ W. C. BAUMAN in: F. C. NACHOD, *Ion Exchange* (New York, 1949) p. 45.

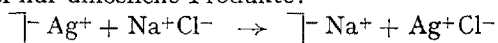
² E. R. TOMPKINS, J. Chem. Ed. **26**, 32 und 92 (1949). – H. C. THOMAS in: F. C. NACHOD, *Ion Exchange* (New York, 1949), p. 29.

³ R. GANS, Jb. Kgl. preuß. geol. Landesanstalt **26**, 179 (1905).

likate und Grünsande zur *Wasserenthärtung*¹ verwendet. Für die Regeneration der Na-Form des Kationenaustauschers kommt evtl. Meerwasser in Frage². – Kartoffeln, Erbsen usw. werden beim Kochen in hartem Wasser schwer weich, da die Carboxylgruppen der pflanzlichen Zellmembran durch Ionenaustausch Ca-Ionen aufnehmen. MATTSON³ konnte zeigen, daß diese unerwünschte Reaktion durch Phytin, das die Ca-Ionen unter Komplexbindung abfängt, verhindert wird. Will man Tomaten, Erdbeeren usw. für den Transport fester machen, so erzwingt man andererseits den Ca-Eintausch in die Zellmembran durch Eintauchen der Früchte in verdünnte Kalziumchloridlösung⁴. (Ein solcher Ionenaustausch kann auch zur quantitativen Bestimmung der im Gewebe verankerten Carboxylgruppen dienen⁵.)

Zur *völligen Entionisierung des Wassers*⁶ läßt man es z.B. nacheinander durch eine Schicht eines Kationenaustauschers (H-Form) und dann eines Anionenaustauschers (OH-Form) fließen. Den ersten kann man mit Schwefelsäure, den letzteren mit Natronlauge oft regenerieren. Außerordentliche Vorteile bieten gemischte Schichten von Kationen- und Anionenaustauschern zur Wasserentsalzung. Nur während der Regeneration werden die beiden Austauscher auf Grund ihrer verschiedenen scheinbaren Dichten getrennt⁷.

Die *Entsalzung von Meerwasser* in Rettungsbooten läßt sich mit einer wenig voluminösen Apparatur erreichen, wenn man Silbersalze synthetischer Aluminosilikate⁸ benützt. Bei Reaktion mit Kochsalz entstehen dabei nur unlösliche Produkte:



Doch auch ein Ionenaustauscher ist kein Stein der Weisen; selbst auf diesem Weg ist die Goldgewinnung aus Meerwasser bisher erfolglos geblieben⁹. Die geringen Mengen an Au-Ionen gehen übrigens rasch durch Ionenaustausch an die Wände der zur Probenahme verwendeten Glasflaschen. (Ionenaustauscher gestatten jedoch die Regeneration z.B. von Silber und Kupfer aus Industrieabfällen.)

Zur *Entfernung von Fluorionen*¹⁰ können natürliche und synthetische Hydroxylapatite dienen. Die Fluorionen treten an die Stelle der etwa gleich großen Hydroxylionen. Durch einen solchen Anionenaus-

tausch können die Zähne geschädigt werden. Knochen im Boden zeigen eine allmähliche Fluorakkumulation, die zur Altersbestimmung¹ brauchbar sein soll.

Zum Ersatz von Na- und K-Ionen durch Ca-Ionen in *Zuckersäften* wurde schon 1896 von F. HARM (deutsches Patent) und 1903 von RÜMLER² die Verwendung von Tonen als Ionenaustauscher vorgeschlagen. Erst heute scheinen die organischen Austauschharze, wie zahlreiche Publikationen³ zeigen, Umwälzungen in den Zuckerfabriken zu bewirken. – Ähnlich kann die Laktosekristallisation aus Molke durch Entsalzung erleichtert werden. – Sehr vereinfacht wird die Entfernung von Elektrolyten bei der Reinigung hochpolymerer Verbindungen, die bisher durch Elektrodialyse, Umfällung usw. angestrebt wurde. – Bei der Gewinnung von kolloiden Kieselsäuresolen aus Wasserglas sind Kationenaustauscher, von Eisenoxhydrohydratsolen aus Ferrichlorid Anionenaustauscher brauchbar⁴.

Die bemerkenswertesten Erfolge der Ionenaustauscher wurden bei der *Ionentrennung* erzielt. Durch die verschiedenen «Haftfestigkeiten» der Ionen, die von Größe, Hydratation, Wertigkeit, Polarisierbarkeit und wohl noch anderen Faktoren abhängig sind, wird die Trennung möglich. Analog der Bänderung bei der klassischen Chromatographie können die Ionen nacheinander vom entgegengesetzt geladenen Austauscher eluiert werden⁵. Es läßt sich das schwächer haftende Chloridion leicht vom Sulfation⁶ trennen. Alkaliionen⁷ und selbst Ionen von Isotopen⁸ lassen sich nacheinander vom Austauscher ablösen. Die Austauschharze eignen sich auch zur Trennung organischer Elektrolyte wie von Aminosäuren⁹, Purinen¹⁰ und Enzymen¹¹. – Eine außerordentliche Verfeinerung der Methode konnte dadurch erzielt werden, daß zum Eluieren Verbindungen verwendet wurden, die mit den Ionen Komplexe bilden (complex-elution technique). Für Kationen haben sich z.B. Zitronen-, Wein- und Oxalsäure als brauchbar erwiesen. Auf diese Art wurden hervorragende Fortschritte erzielt, so z.B. die Trennung der seltenen Erden und der bei Atomspaltungen anfallenden Produkte¹², die Trennung des Ra-

¹ K. P. OAKLEY und C. R. HOSKINS, *Nature* **165**, 379 (1950).

² A. RÜMLER, *Chem. Ztg.* **27**, 1078 (1903).

³ J. W. MICHENER *et al.*, *Ind. Eng. Chem.* **42**, 643 (1950).

⁴ J. W. RYZNAR in: J. ALEXANDER, *Coll. Chem.* **6**, 1113 (1946).

⁵ O. SAMUELSON, *Diss.* (Stockholm 1944), ref. in: R. KUNIN, *Anal. Chem.* **21**, 87 (1949).

⁶ R. J. MYERS *et al.*, *Ind. Eng. Chem.* **33**, 1270 (1941).

⁷ W. E. COHN und H. W. KOHN, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1986 (1948). – J. BEUKENKAMP und W. RIEMAN, *Anal. Chem.* **22**, 582 (1950).

⁸ T. I. TAYLOR und H. C. UREY, *J. Chem. Phys.* **5**, 597 (1937); **6**, 429 (1938). – Isotope eignen sich zum Studium des Ionenaustauschs: J. W. BORLAND und R. F. REITEMEIER, *Soil Sci.* **69**, 251 (1950).

⁹ A. TISELIUS *et al.*, *Exper.* **3**, 21 (1947). – R. J. BLOCK in: F. C. NACHOD, *Ion Exchange* (New York, 1949), p. 295. – C. S. CLEAVER und H. G. CASSIDY, *J. Amer. Chem. Soc.* **27**, 1147 (1950).

¹⁰ W. E. COHN, *Science* **109**, 377 (1949).

¹¹ R. J. MCCOLLOCH und Z. I. KERTÉSZ, *J. Biol. Chem.* **160**, 149 (1945).

¹² Siehe J. Amer. Chem. Soc. **69**, No. 11 (1947) mit 12 Arbeiten des *Plutonium Project* und drei weiteren Arbeiten; J. SCHUBERT und J. W. RICHTER, *ib.* **70**, 4259 (1948). – W. E. COHN *et al.*, *Nucleonics* **3**, No. 5, 22 (1948). – E. W. R. STEACIE und A. CAMERON, *Research* **2**, 225 (1949).

¹ H. L. TIGER, *J. Amer. Water Works Assoc.* **26**, 357 (1934), ref. in: *Chem. Zbl.* **1934**, II, 1176. – A. S. BEHRMAN, *Ind. Eng. Chem.* **19**, 445 (1927). – E. SEYB, *Chem. Fabrik* **13**, 30 (1940). – E. JAAG, *Textilrundschaу* **1**, 99 (1946).

² H. INGLESSEN und B. A. ADAMS, *J. Soc. Chem. Ind.* **50**, 123 T (1931).

³ S. MATTSON, *Acta agr. Suecana* **2**, 185 (1946).

⁴ J. D. LOCONTI und Z. I. KERTÉSZ, *Food Res.* **6**, 499 (1941).

⁵ M. LÜDTKE, *Holz* **5**, 338 (1942).

⁶ B. A. ADAMS und E. L. HOLMES, *J. Soc. Chem. Ind.* **54**, 1 T (1935). – R. H. BEATON und C. C. FURNAS, *Ind. Eng. Chem.* **33**, 1500 (1941). – H. L. TIGER und S. SUSSMAN, *ib.* **35**, 186 (1943). – F. C. NACHOD und S. SUSSMAN, *J. Chem. Ed.* **21**, 56 (1944).

⁷ Mixed-bed de-ionization: *Nature* **165**, 794 (1950). – *Resinous Reporter* (ROHM & HAAS Co.) **9**, No. 4, 18 (1948).

⁸ H. L. TIGER *et al.*, *Ind. Eng. Chem.* **38**, 1130 (1946).

⁹ E. BAUR, *Helv. chim. acta* **25**, 1202 (1942).

¹⁰ H. ADLER *et al.*, *Ind. Eng. Chem.* **30**, 163 (1938).

diums vom Barium¹ und die Isolierung synthetisierter Elemente wie des Promethiums² und des Transurans Berkelium³.

Der Nutzen der Ionenaustauscher für die *analytische Chemie*, den SIEDLER⁴ schon 1909 ahnte, ist fast unübersehbar. FOLIN und BELL⁵ verwendeten bereits 1917 Permutit zur Ammoniakbestimmung im Harn. – Ionenaustauschprozesse sind auch sonst für den Analytiker von Interesse. Der an *kristallinen Salzniederschlägen* auftretende Ionenaustausch ist zu beachten⁶. Die Wirkung von *Adsorptionsindikatoren*⁷ (teils auch das Färben von Textilien) dürfte auf Ionenaustausch zurückzuführen sein. Auch an Glaselektroden⁸ und anderen Membranen spielen sich Ionenaustauschprozesse ab. *Membranen* aus Zeolithen⁹ oder aus organischen Austauschharzen¹⁰ können u.a. zur potentiometrischen Bestimmung von Ionenaktivitäten oder zur Ionentrennung, ähnlich wie Filtrierpapier bei der Verteilungschromatographie, dienen.

Man kann *Fruchtsäfte* zur Entsäuerung oder zur Haltbarmachung¹¹ (Verarmung an Nährstoffen für Mikroorganismen) mit Ionenaustauschern behandeln. – Zur Gewinnung von *organischen Säuren* verwendet man Anionen-, von *Alkaloiden* Kationenaustauscher. – Mischungen von Kationen- (z.B. Permutit) und Anionenaustauschern (z.B. Anilinschwarz) mit geeigneten Gegenionen können als *Nährsubstrate für Pflanzen*¹² benützt werden. – Leicht lassen sich Ca-Ionen aus Blut¹³ oder Milch¹⁴ entfernen. – Die *Neutralisation von Magensaft* mit Anionenaustauschern wird zur Therapie von Magengeschwüren usw. empfohlen¹⁵.

Vielseitig ist die Verwendung von Ionenaustauschern als *Katalysatoren*¹⁶, z.B. Kationenaustauschern mit aktiven Wasserstoffionen zu Veresterungen und

Spaltungen von Glykosiden und Estern. Die unlösliche, hochmolekulare Katalysatorsäure läßt sich leicht von der Reaktionslösung abtrennen; sie ist sofort wieder benützbar und verursacht geringe Korrosion. Bei Perkolation von Lösungen durch die Katalysatorschicht läßt sich die Reaktion kontinuierlich durchführen. Es handelt sich hier jedoch nicht um einen Ionenaustauschvorgang.

Vor hundert Jahren machten J. SPENCE, H. S. THOMPSON und J. T. WAY überraschende Beobachtungen über das Basenaustauschvermögen von Böden. Seitdem hat der Ionenaustausch trotz vieler Irrwege und heftiger Polemiken eine ungeahnte Entwicklung durchgemacht. In der vorliegenden Zusammenstellung konnte nur ein kleiner Teil der Literatur angeführt werden. Diese Arbeiten erschienen zunächst vor allem in landwirtschaftlichen, später in kolloidchemischen und bodenkundlichen und schließlich auch in technologischen, chemischen und physikalischen Zeitschriften. – Man mag sich fragen, weshalb die Agrikulturchemiker der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts, die sich mit dem Ionenaustausch beschäftigten, nur wenig zur Entwicklung beitrugen und das Massenwirkungsgesetz, die Ionentheorie oder den hochmolekularen Aufbau von Bodenbestandteilen nicht entdeckten. Sie arbeiteten weitgehend getrennt von den «klassischen» Chemikern, die sich ihrerseits kaum für die in landwirtschaftlichen Zeitschriften veröffentlichten Untersuchungen interessierten. Die Kolloidchemie und die makromolekulare Chemie übernahmen dann eine nicht immer dankbare Vermittlerrolle. Vertreter dieser Fachgebiete erzielten bedeutende Fortschritte, die den Siegeszug der Ionenaustauscher einleiteten. Heute arbeiten auch organische und physikalische Chemiker an den noch immer zahlreichen, faszinierenden Problemen des Ionenaustausches.

Summary

The historical development of ion exchange is reviewed without giving a detailed summary of the present state of our knowledge. – To begin with, the chemical constitution of ion exchangers and the mechanism of the ion exchange process are shortly described. The pioneer work of J. SPENCE, H. S. THOMPSON and J. T. WAY on the absorptive properties of soils, published in 1850, is then appreciated. Their experiments led to the first critical observations of ion exchange reactions. Little progress was made during the second half of the nineteenth century. Since 1900, however, soil scientists and colloid chemists have greatly contributed to our knowledge. A short review of their results is given. Special emphasis has been laid on the fundamental studies of R. GANS, G. WIEGNER and his collaborators. The outstanding work of B. A. ADAMS and E. L. HOLMES on the preparation of synthetic organic cation and anion exchangers was accomplished in 1935. This work with its great scope for enormous development represents a milestone in the history of ion exchange. The treatment of ion exchange from a physico-chemical point of view – especially the ion distribution between solid and liquid – is outlined. Finally, some examples are given to illustrate the world-wide applications of ion exchange.

¹ E. R. TOMPKINS, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3520 (1948).

² J. A. MARINSKY et al., J. Amer. Chem. Soc. 69, 2781 (1947).

³ Chem. Eng. News 28, 326 (1950).

⁴ P. SIEDLER, 1909, ref. in: F. C. NACHOD, *Ion Exchange* (New York, 1949), p. 232. – O. SAMUELSON, Z. anal. Chem. 116, 328 (1939). – H. BLUMER, Exper. 4, 351 (1948).

⁵ O. FOLIN und R. D. BELL, J. Biol. Chem. 29, 329 (1917); ref. in Chem. Zbl. 1917, II, 771.

⁶ J. U. KÜBLI, Diss., Eidg. Techn. Hochschule (Zürich 1925). – I. M. KOLTHOFF und E. B. SANDELL, *Quantitative Inorganic Analysis* (New York, 1949), p. 115.

⁷ K. FAJANS und O. HASSEL, Z. El'chem. 29, 495 (1923). – I. M. KOLTHOFF, Koll. Z. 68, 190 (1934). – E. J. W. VERWEY, ib. 72, 187 (1935).

⁸ M. DOLE, *Glass Electrode* (New York, 1941).

⁹ C. E. MARSHALL, J. Phys. Chem. 43, 1155 (1939); 52, 1284 (1948).

¹⁰ T. R. E. KRESSMAN, Nature 165, 568 (1950).

¹¹ S. W. CHALLINOR, M. E. KIESER und A. POLLARD, Nature 161, 1023 (1948).

¹² F. S. SCHLENKER, Amer. J. Bot. 27, 525 (1940); ref. in: Chem. Zbl. 1940, II, 3199. – D. I. ARNON und K. A. GROSSENBAUER, Soil Sci. 63, 159 (1947).

¹³ A. STEINBERG, Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 56, 124 (1944).

¹⁴ J. F. LYMAN et al., Ind. Eng. Chem. 25, 1297 (1933). – H. E. OTTING, ib. 41, 457 (1949).

¹⁵ G. J. MARTIN und J. WILKINSON, Gastroenterology 6, 315 (1946).

¹⁶ F. E. RICE und S. USUGI, Soil Sci. 5, 333 (1918). – W. ROTHMUND, Z. El'chem. 32, 367 (1926). – A. O. JAEGER, Ind. Eng. Chem. 21, 627 (1929). – S. SUSSMAN, ib. 38, 1228 (1946). – V. C. HASKELL und L. P. HAMMETT, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1284 (1949).