

bien distinctes. L'une est caractérisée par un faciès en aiguille, l'autre par un faciès en paillette. Ces deux variétés se forment quasi simultanément au cours du refroidissement lent d'une solution aqueuse saturée. On passe très facilement d'une variété à l'autre par redissolution et recristallisation. A ce stade actuel de la recherche, nous n'avons pas encore pu déterminer les conditions précises de la transformation d'une variété dans l'autre; nous ignorons donc quelle est à l'état solide la forme stable.

La variété racémique fera l'objet d'une étude ultérieure.

Première forme: faciès en aiguille. Ces cristaux appartiennent au système orthorhombique. Ils sont allongés suivant l'axe c et généralement limités par les faces (110) et (010). Ils présentent d'autres part un dichroïsme très marqué.

Les cristaux sont rouges ou jaunes suivant que la direction de vibration de la lumière incidente est perpendiculaire ou parallèle à l'axe d'allongement, c'est-à-dire l'axe c . L'examen radiocristallographique des monocristaux nous a conduit aux valeurs suivantes pour les dimensions de la maille élémentaire:

$$\begin{aligned} a &= 7,51 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}, \\ b &= 20,62 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA}, \\ c &= 6,88 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Les rapports des paramètres sont donc $a:b:c = 0,364:1:0,334$. En admettant quatre molécules dans la maille-unité, la densité calculée est 1,465.

Les extinctions systématiques s'observent pour $h00$ lorsque h est impair, pour $0k0$ lorsque k est impair, pour $c01$ lorsque 1 est impair. Le groupe de recouvrement est ainsi déterminé sans ambiguïté; c'est $P2_12_12_1$, et l'élément asymétrique est donc constitué par une seule molécule d'adrénosyl.

Deuxième forme: faciès en paillette. Ces cristaux également orthorhombiques sont aplatis suivant l'axe b et légèrement allongés suivant l'axe a . Une pareille lame (010) ne nous a pas montré de dichroïsme. Les caractéristiques réticulaires sont les suivantes:

$$\begin{aligned} a &= 10,83 \text{ \AA} \pm 0,04 \text{ \AA}, \\ b &= 18,95 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}, \\ c &= 5,33 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Les extinctions systématiques conduisent sans ambiguïté au groupe spatial $P2_12_12_1$. L'élément asymétrique est constitué par une seule molécule d'adrénosyl.

Nous voyons donc que les variétés gauche et droite dans chacune des deux formes cristallines sont indiscernables par les méthodes radiocristallographiques. Seules des mesures de pouvoir rotatoire en solution permettent de faire cette discrimination.

C. BEAUDET, F. DEBOT, H. LAMBOT et J. TOUSSAINT

Société Belge de l'Azote des Produits Chimiques du Marly, Liège, et Laboratoire de Physique expérimentale et de Cristallographie, Université de Liège, le 8 novembre 1950.

Summary

The physical properties of adrenochrome-semicarbazone are described: Solubility in various solvents, spectral absorption between 0.2 and 0.6 microns, rotatory power.

The crystal structure has been investigated and the relative spacings for the unit cell have been calculated.

Über den Kontaktaustausch an Ionen-austauschern

Ionen können an Ionenaustauschprozessen¹ nicht teilnehmen, wenn sie infolge ihrer Größe in das Netzwerk des Ionenaustauscharzes nicht eindringen können². Zwischen solchen großen Ionen und gleich geladenen Ionenaustauschern kann jedoch ein Austausch von Gegenionen stattfinden, zum Beispiel von Anionen zwischen quaternären Ammoniumkationen und Anionen-austauschern³ oder Kationen zwischen Pektinanionen und Kationen-austauschern⁴. Eine solche Neukombination von Ionen wird als *Kontaktaustausch*⁵ bezeichnet. Ein Kontaktaustausch spielt sich auch zwischen den Partikeln des gleichen Ionenaustauschers oder zweier verschiedener Austauscher ab. Besonderes Interesse besitzt der Ionenaustausch zwischen verschiedenen Austauschern, wenn nach der Neuverteilung der Gegenionen die Austauscher leicht wieder zu trennen sind. Dazu müssen sie sich zum Beispiel in Korngröße oder Dichte unterscheiden wie etwa Austauschharz und Ton⁶ oder grobkörniger und feinkörniger Austauscher⁷.

Im folgenden wird die Anwendbarkeit des Kontaktaustausches für die *Regeneration von Ionenaustauschern* untersucht.

Tabelle I zeigt, daß Kationen- und auch Anionen-austauscher⁸ durch Kontakt mit löslichen oder unlöslichen Polyelektrolyten regeneriert werden können.

Bei der Regenerierung mit Pektin wurde eine zwei-prozentige Pektinlösung durch die Schicht des Kationen-austauschers perkoliert, und anschließend wurde mit warmem Wasser nachgewaschen. – Die Regenerierung mit Ionenaustauschern wurde in einem Glasrohr von 2 m Länge und 0,6 cm Durchmesser ausgeführt. Der feinkörnige Austauscher wurde mit langsam fließendem Wasser von unten durch die Schicht des grobkörnigen Austauschharzes, das zu regenerieren war, geschlämmt. Zum Schluß wurde bei höherer Durchflußgeschwindigkeit des Wassers das feinkörnige Harz vollständig aus dem Glasrohr entfernt und getrennt aufgefangen. – Der Umfang der Regeneration wurde nach dem Kontaktaustausch durch Perkolation von HCl bzw. NaOH und anschließende Titration des Perkolates ermittelt.

Der Kontaktaustausch gestattet eine einfache *Regenerierung von Gemischtbettaustauschern*, da jeweils nur die Gegenionen am Austausch beteiligt sind. Gemischtbettaustauscher besitzen hervorragende Entionisierungseigenschaften⁹. Sie mußten jedoch bisher für die Re-

¹ Vgl. Zusammenfassungen: F. C. NACHOD, *Ion Exchange* (New York 1949). – R. KUNIN und R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins* (New York 1950). – H. DEUEL und F. HOFSTETTLER, *Exper.* **6**, 445 (1950).

² Siehe Literatur bei: H. DEUEL, J. SOLMS und L. ANYAS-WEISZ, *Helv. chim. acta* **33**, 2171 (1950). – R. KUNIN, *Ind. Eng. Chem.* **43**, 734 (1951).

³ R. KUNIN und F. X. MCGARVEY, *Ind. Eng. Chem.* **43**, 734 (1951).

⁴ L. ANYAS-WEISZ, J. SOLMS und H. DEUEL, *Mittlg. Lebensmitt. Hyg.* **42**, 91 (1951).

⁵ H. JENNY und R. OVERSTREET, *J. Phys. Chem.* **43**, 1185 (1939); *Soil Sci.* **47**, 257 (1939).

⁶ L. WIKLANDER, *Ann. Roy. Agr. College Sweden* **16**, 670 (1949).

⁷ T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *Disc. Faraday Soc.* **7**, 90 (1949).

⁸ Wir danken Herrn Dipl.-Ing. F. FURRER von der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, für die freundliche Überlassung der Ionenaustauscher.

⁹ C. W. DAVIES und G. H. NONCOLLAS, *Chem. Ind.* **69**, 129 (1950).

Tabelle I
Regeneration von Kationen- und Anionenaustauschern durch Kontaktaustausch

Zu regenerierender Ionenaustauscher		Polyelektrolyt zur Regeneration		Umfang der Regeneration zur H- bzw. OH-Form %
Bezeichnung	Menge in mÄqu.	Bezeichnung	Menge in mÄqu.	
Amberlite IRC-50 (schwache Säure, Na-Form, grobkörnig)	9,75	Pektin (schwache Säure, H-Form, gelöst)	45,0	97,3
Dowex 50 (starke Säure, Na-Form, Ø 1 mm)	3,78	Amberlite IR-120 (starke Säure, H-Form, Ø 0,1 mm)	60,0	72,0
Wofatit M (schwache Base, Cl-Form, Ø 1 mm)	2,65	Amberlite IRA-400 (starke Base, OH-Form, Ø 0,1 mm)	36,0	86,0

generierung entmischt werden¹. Dabei kann es zu einer Zerstörung der Körner durch die mechanische Beanspruchung kommen.

Die direkte Regenerierung des Gemischtbettes durch Kontaktaustausch kann nach verschiedenen Methoden erfolgen: 1. Regenerierung von Kationen- und Anionenaustauschern durch Kontaktaustausch nacheinander, 2. Regenerierung des Kationenaustauschers mit Mineralsäure und anschließend des Anionenaustauschers durch Kontaktaustausch mit einer hochmolekularen Base, 3. Regenerierung des Anionenaustauschers mit Natronlauge und anschließend des Kationenaustauschers durch Kontaktaustausch mit einer hochmolekularen Säure.

In Tabelle II finden sich Versuche über die Regenerierung von Gemischtbettaustauschern nach den Methoden 2 und 3.

Im Gemischtbett wurde zuerst der eine Austauscher durch Perkolation mit niedermolekularer Säure bzw. Base regeneriert, dann wurde mit Wasser gut nachgewaschen, und schließlich wurde der andere Austauscher, wie in Tabelle I, mit einer hochmolekularen Base bzw. Säure regeneriert.

Kürzlich wurde von ähnlichen Ergebnissen unter Verwendung von Lösungen quaternärer Ammoniumbasen² berichtet (in-place monobed regeneration). Die Wiedergewinnung des Regenerierungsmittels ist hier umständlich. Bei den mitgeteilten Versuchen sind feinkörnige Austauschharze zur Regenerierung verwendet worden. Doch sind die Austauscher noch nicht genügend aufeinander abgestimmt. Es könnten dazu Spezialharze mit feinerer Körnung und geringerer Dichte als die zu regenerierenden Austauscher entwickelt werden. Die Abtrennung des Regenerierharzes ist einfach, dabei ist kein Nachwaschen nötig, und es tritt kein Verlust des Regenerierungsmittels ein. Das zur Regenerierung verwendete Harz, ein möglichst stark dissoziierter Elektrolyt, muß im Überschuß gebraucht werden. Die Dauer der Regenerierung ist bei dieser Methode noch ziemlich lang.

Der Kontaktaustausch gestattet, die Gegenionen von löslichen und unlöslichen hochmolekularen Säuren, Basen und Ampholyten durch H⁺, OH⁻ und beliebige andere Ionen zu ersetzen. Die Brauchbarkeit von Ampholytharzen wäre noch zu prüfen.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der Arbeitsbeschaffungskredite des Bundes ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

H. DEUEL, L. ANYAS-WEISZ und J. SOLMS
Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich, den 23. Mai 1951.

Summary

The contact ion exchange between ion exchange resins and other soluble or insoluble polyelectrolytes is studied. By this technique mixed-bed systems of cation and anion exchangers can be regenerated without separation of the resinous components.

Tabelle II
Regeneration von Gemischtbettaustauschern durch Kontaktaustausch

Zu regenerierender Ionenaustauscher		Elektrolyt zur Regeneration		Umfang der Regeneration zur H- bzw. OH-Form %
Bezeichnung	Menge in mÄqu.	Bezeichnung	Menge in mÄqu.	
Dowex 2 (starke Base, Cl-Form, grobkörnig)	8,00	NaOH	40,0	100
Amberlite IRC-50 (schwache Säure, Na-Form, grobkörnig)	9,75	Pektin (schwache Säure, H-Form, gelöst)	45,0	87,5
Dowex 2 (starke Base, Cl-Form, Ø 0,3 mm)	8,00	NaOH	40,0	100
Amberlite IRC-50 (schwache Säure, Na-Form, Ø 0,3 mm)	9,75	Dowex 50 (starke Säure, H-Form, Ø 1 mm)	60,0	66,0
Dowex 50 (starke Säure, Na-Form, Ø 1 mm)	4,00	HCl	20,0	100
Wofatit M (schwache Base, Cl-Form, Ø 1 mm)	2,65	Amberlite IRA-400 (starke Base, OH-Form, Ø 0,1 mm)	20,0	86,0

¹ R. KUNIN und R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins* (New York 1950); *Resinous Reporter* 9, Nr. 4, 18 (Rohm & Haas & Co., 1948); *Anonym*, *Nature* 165, 794 (1950).
² R. KUNIN und F. X. MCGARVEY, *Ind. Eng. Chem.* 43, 734 (1951).