

## Chemie und Anwendung der Ionenaustauscher in Wissenschaft und Technik

Die Chemie der Ionenaustauscher hat in den letzten fünfzehn Jahren einen ungeahnten Aufschwung genommen. Nachrichten über neue Anwendungen derselben in Wissenschaft und Technik mehren sich ständig. Dieser Entwicklung Rechnung tragend, veranstaltete der Schweizerische Chemiker-Verband im Herbst des vergangenen Jahres in Lausanne eine stark besuchte Vortragstagung, an welcher vier eingeladene Referenten über den heutigen Stand dieses wichtigen Zweiges der Chemie Bericht erstatteten. Die Redaktion der *Chimia* erfüllt einen vielfach geäußerten Wunsch der Leserschaft, wenn sie die Lausanner Referate in dieser Zeitschrift vollinhaltlich zum Abdruck bringt und im vorliegenden Heft mit dem ersten Vortrag des Zyklus beginnt.

Redaktion

### Über den Aufbau und die Wirkungsweise von Ionenaustauschern

Von Prof. Dr. H. DEUEL und K. HUTSCHNEKER, dipl. sc. nat.

Agrikulturchemisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

#### 1. Einleitung

«Corpora non agunt nisi soluta.» Auch die Ionenaustauscher gehorchen diesem alten Spruch nicht. Sie sind unlösliche Körper, die z. B. die in Abb. 1 skizzierten Reaktionen spielend zuwege bringen.

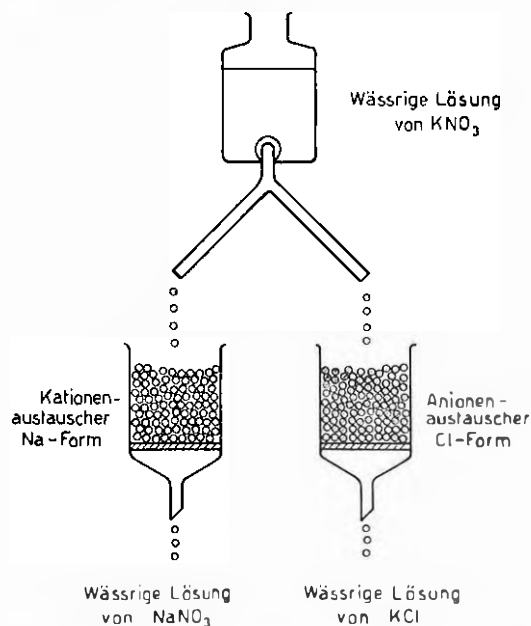


Abb. 1. Ionenaustauscher als unlösliche reaktionsfähige Stoffe

Läßt man eine wässrige  $\text{KNO}_3$ -Lösung durch Schichten verschiedener gekörnter Ionenaustauscher fließen, so stellt man z. B. fest, daß im einen Fall eine wässrige  $\text{NaNO}_3$ - und im anderen Fall eine wässrige  $\text{KCl}$ -Lösung abfließt. Beim ersten Versuch handelt es sich um einen Kationenaustauscher, durch den in der Lösung eine Art von Kationen durch eine andere Art ersetzt wird. Beim

zweiten Perkolationsversuch wird ein Anionenaustauscher verwendet. Die beschriebenen Vorgänge werden als Ionenaustauschreaktionen bezeichnet<sup>1</sup>.

Ionenaustauscher haben sich im Laboratorium und in der Industrie als sehr brauchbar erwiesen. Der Ionenaustausch scheint allmählich zu einer üblichen Operation, wie etwa Destillation, Kristallisation oder Extraktion, zu werden. Für verschiedenste Zwecke lassen sich Ionenaustauscher verwenden, z. B.:

- Ersatz unerwünschter Ionen durch erwünschte.
- Partielle und totale Entionisierung.
- Konzentrierung von Ionen.
- Trennung von Ionen, selbst von nahe verwandten.
- Trennung der Elektrolyte von den Nichtelektrolyten.
- Chemische Reaktionen, vor allem Katalyse.
- Bestimmung physikalisch-chemischer Konstanten.

<sup>1</sup> Zusammenfassungen usw.: F. C. NACHOD (Editor), *Ion Exchange, Theory and Application*, New York 1949; R. GRIESSBACH, *Austauschadsorbentien in der Lebensmittelindustrie*, Leipzig 1949; R. KUNIN und R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins*, New York 1950; O. SAMUELSON, *Ion Exchangers in Analytical Chemistry*, Stockholm/New York 1952. – R. GRIESSBACH, *Z. Ver. d. sch. Chem.*, Beih. 31 (1939) 1; H. F. WALTON, *J. Franklin Inst.* 232 (1941) 305; J. F. DUNCAN und B. A. J. LISTER, *Quart. Rev. (London)* 2 (1948) 307; G. E. BOYD, *Annu. Rev. Physic. Chem.* 2 (1951) 309; E. GLUECKAUF, *Endeavour* 10 (1951) 40; W. C. BAUMAN, R. E. ANDERSEN und R. M. WHEATON, *Annu. Rev. Physic. Chem.* 3 (1952) 109; K. W. PEPPER, *Trans. Plastics Inst.* 20 (1952) 68; W. JUDA, A. MAJINSKY und N. W. ROSENBERG, *Annu. Rev. Physic. Chem.* 4 (1953) 373; K. S. SPIEGEL, *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953) 303; R. A. WELLS, *Quart. Rev. (London)* 7 (1953) 307; T. PAVOLINI und G. B. ASQUINI, *Chimica B* (1953) 37; R. KUNIN, *Chem. Eng. News* 32 (1954) 3046; J. SCHUBERT, *Annu. Rev. Physic. Chem.* 5 (1954) 413. – R. KUNIN, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 41, 41 (1949) 55, 42 (1950) 65, 43 (1951) 102, 44 (1952) 79; *Anal. Chem.* 21 (1949) 87, 22 (1950) 64, 23 (1951) 45, 24 (1952) 64; R. KUNIN und F. X. MCGARVEY, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 89, 46 (1954) 118; *Anal. Chem.* 26 (1954) 104. – *Hb. Bodenlehre* 8 (1931) 183; *l. Erg.* (1939) 288; *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2769; *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 447; *Disc. Faraday Soc.* 7 (1949); *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 92; *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 145; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1953) 61; *Angew. Chem.* 66 (1954) 274.

Der Ionenaustausch hat eine recht wechselvolle Geschichte<sup>2</sup>. Seit ungezählten Jahrtausenden sind Ionenaustauscher in der festen Erdkruste, im Boden und in den Organismen tätig. Schon seit vielen Jahrhunderten haben wohl Menschen beobachtet, daß sich in der Natur Prozesse abspielen, die wir heute als Ionenaustauschreaktionen ansprechen. Aber erst vor etwas mehr als hundert Jahren hat man klar erkannt (SPENCE<sup>3</sup>, THOMPSON<sup>4</sup>, WAY<sup>5</sup>), daß es im Boden unlösliche Stoffe gibt, die als Ionenaustauscher wirken. In der zweiten Hälfte des neunzehnten und besonders im ersten Drittel dieses Jahrhunderts haben vor allem Agrikultur- und Kolloidchemiker gründliche Untersuchungen an Ionenaustauschern durchgeführt<sup>6</sup>. Aber es war vorzugsweise eine Entdeckung, die die stürmische Entwicklung des Ionenaustausches einleitete. Vor gerade zwanzig Jahren fanden ADAMS und HOLMES<sup>7</sup> im «Chemical Research Laboratory» in Teddington, daß pulverisierte Grammophonplatten die Eigenschaften von Ionenaustauschern besitzen. Sie wiesen den Weg, auf dem durch bewußte chemische Synthese Kunstharz-Ionenaustauscher mit gewünschten Eigenschaften hergestellt werden können.

## 2. Aufbau von Ionenaustauschern

### 2.1. Allgemeines

Um ihre charakteristischen Wirkungen auf Elektrolyte zu entfalten, müssen die Ionenaustauscher unlöslich und selbst Elektrolyte sein. Sie sind aber Elektrolyte ganz besonderer Art.

Elektrolyte sind aus Ionen aufgebaut, deren Größe, Form und Aufladung sehr verschieden sind. Bei sehr starker Vereinfachung kann man drei verschiedene Ionentypen unterscheiden (Tab. 1).

Die punktförmigen Ionen sind klein und ein- bis wenigwertig, die faden- und netzförmigen Polyionen (Polyelektrolyte) sind vielwertig. Die letzteren sind wegen ihrer Größe unlöslich und für Ionenaustauscher charakteristisch.

Die stark aufgeladenen netzförmigen Ionen der Ionenaustauscher sind – wie alle Ionen – natürlich nicht für sich allein existenzfähig. Zur Erfüllung des Gesetzes der Mikroneutralität muß noch eine äquivalente Menge an Ionen entgegengesetzter Ladung vorhanden sein.

Bei den Ionenaustauscherpartikeln sind am Netzwerk viele dissoziationsfähige Gruppen fest fixiert. Sitzen an diesem Maschenwerk saure Gruppen, so kann es negativ elektrisch aufgeladen sein; sitzen an ihm basische Gruppen, so kann es positiv aufgeladen sein. In Abb. 2<sup>8</sup> ist links ein negativ aufgeladenes Ionenaustauscherteilchen mit den zugehörigen Gegenkationen dargestellt. Außen und innen ist das Teilchen von einem Schwarm leichtbeweglicher Kationen umspült. Es handelt sich

Tab. 1. Ionentypen

Bezeichnung	schematischer Aufbau	
	Anion	Kation
punktförmiges Ion	⊖	⊕
fadenförmiges Polyion		
netzförmiges Polyion		

hier um ein Kationenaustauscherteilchen. Ein Anionenaustauscherteilchen (rechts in Abb. 2) ist andererseits positiv aufgeladen und zum Ladungsausgleich von Gegenanionen umspült.

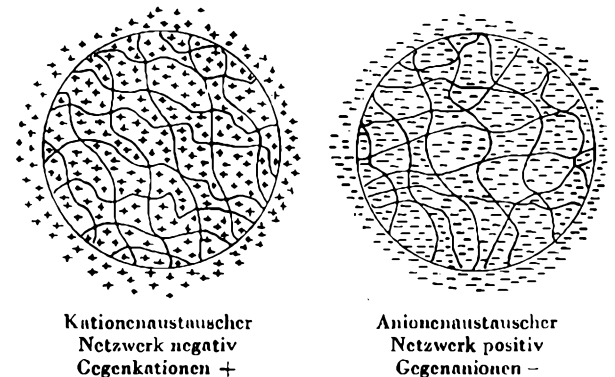


Abb. 2. Kugelförmige Partikel von Ionenaustauschern. Schematisch. Netzwerk selbst elektronenmikroskopisch nicht erkennbar

Die elektrostatischen Kräfte sorgen dafür, daß sich der Gegenionenschwarm nicht weit vom stark aufgeladenen Teilchen entfernen kann. So trägt eine Ionenaustauscherpartikel ihre Gegenionen stets mit sich herum. Ist die Partikel im Wasser suspendiert und sedimentiert, so werden die Gegenionen mitsedimentieren müssen. Selbstverständlich kann man die Gegenionen nicht bestimmten Ladungsstellen auf dem Ionenaustauscher zuordnen, sondern sie sind, wie sich mit radioaktiven Isotopen leicht nachweisen läßt, in ständiger Bewegung. Wegen dieser Beweglichkeit können sie eben durch andere Ionen gleichen Ladungssinnes beim Ionenaustauschprozeß ersetzt werden.

Die Ionenaustauscher besitzen meist riesige innere Oberflächen, z. B. 500 m<sup>2</sup> pro Gramm. Ihre Austauschkapazitäten liegen meist zwischen 0,5 und 10 Milliäquivalenten pro Gramm. Daher herrschen im Innern der Ionenaustauscher oft sehr hohe Ionenkonzentrationen, z. B. bis zu 10-normal. Die Netzwerke

<sup>2</sup> H. DEUEL und F. HOSTETTLER, *Experientia* 6 (1950) 445.

<sup>3</sup> Siehe E. CATHCART, *J. Roy. Agric. Soc. Engl.* (2) 10 (1874) 519.

<sup>4</sup> H. S. THOMPSON, *ib.* 11 (1850) 68.

<sup>5</sup> J. T. WAY, *ib.* 11 (1850) 313, 13 (1852) 123, 15 (1855) 491.

<sup>6</sup> H. EICHHORN, *Pogg. Ann. Physik Chem.* 105 (1858) 126; *Landw. Jb.* 4 (1875) 1; J. LEMBERG, *Z. dtsh. geol. Ges.* 22 (1870) 335, 28 (1876) 519; R. GANS, *Jb. Kgl. preuß. geol. Landesanstalt* 26 (1905) 179; G. WIEGNER, *J. Landwirtsch.* 60 (1912) 111, 197.

<sup>7</sup> B. A. ADAMS und E. L. HOLMES, *J. Soc. Chem. Ind.* 54 (1935) 1 T.

<sup>8</sup> W. C. BAUMAN und J. EICHHORN, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2830.

der Ionenaustauscher können starr oder elastisch sein<sup>9</sup>. Wegen der hohen elektrischen Aufladung sind sie hydrophil und können neben Wasser auch andere polare Molekeln adsorbieren.

### 22. Natürliche anorganische Ionenaustauscher

In Tab. 2 sind einige natürliche anorganische Verbindungen, die als Ionenaustauscher wirken können, zusammengestellt<sup>10</sup>.

Tab. 2 Einige natürliche anorganische Ionenaustauscher

Tonminerale:	Illit Glaukonit Vermikulit Montmorillonit Kaolinit Halloysit Attapulgit
Zeolithminerale:	Chabasit Sodalit
Ultramarin	
Amorphe Alumosilikate:	Allophanon
Apatit	

Es handelt sich hier vor allem um Silikate mit Kationenaustauschvermögen. Aber unter bestimmten Bedingungen – z. B. bei stark saurer Reaktion – können diese Materialien auch Anionen austauschen. Als typisches anionenaustauschendes Mineral sei der Apatit genannt, der eine besondere Selektivität für  $F^-$ -Ionen zeigt.

Meist sind nur die äußeren, elektrisch aufgeladenen Oberflächen wirksam. Nur in wenigen Fällen besitzen anorganische Naturstoffe weitmaschige Kristallgitter, so daß auch innere Oberflächen am Ionenaustausch beteiligt sind. Dies gilt z. B. für Zeolithminerale. Erwähnenswert ist vor allem auch der Montmorillonit, der interlamellar quellbar ist und bei dem die Kationen zwischen den Schichtebenen austauschbar sind.

Die anorganischen Ionenaustauscher sind im allgemeinen wenig widerstandsfähig gegen mechanische Beanspruchung und gegen Chemikalien, wie Säuren und Basen.

### 23. Natürliche organische Ionenaustauscher

In Tab. 3 sind einige natürliche organische Ionenaustauscher aufgezählt.

Es handelt sich hier vor allem um Eiweiße und Polysaccharide oder Materialien, die reich an diesen Verbindungen sind. Diese Ionenaustauscher werden bisher nur wenig und nur für Spezialzwecke verwendet. Teils sind

Tab. 3. Einige natürliche organische Ionenaustauscher

Polysaccharide	Alginsäure ( $-\text{COOH}$ ) <sup>11</sup> Pektin ( $-\text{COOH}$ ) <sup>12</sup> Carrageen ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) <sup>13</sup> Kartoffelstärke ( $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ ) <sup>14</sup> Getreidestärke <sup>15</sup> Mehl <sup>16</sup> Cellulose ( $-\text{COOH}$ ) <sup>17</sup> Holz <sup>18</sup> Papier <sup>19</sup> Stroh <sup>20</sup> Kunstseide <sup>21</sup>
Eiweiße ( $-\text{COOH}$ , $-\text{NH}_2$ , $-\text{SH}$ usw.)	Casein <sup>22</sup> Keratin, Wolle, Horn <sup>23, 24, 25</sup> Kollagen, Gelatine <sup>26, 26, 27</sup> Spongien <sup>28</sup>
Pflanzenzelle <sup>29</sup>	
Tierzelle <sup>30</sup>	
Humus des Bodens ( $-\text{COOH}$ , phenolische $-\text{OH}$ ) <sup>31</sup>	

<sup>11</sup> Can. 426 457 (1945); Brit. 572 229 (1945); A. WASSERMANN, *Ann. Botany*, N. S. 13 (1949) 79; I. L. MONCAR und A. WASSERMANN, *Disc. Faraday Soc.* 7 (1949) 118, *J. Chem. Soc.* 1952, 492, 500, 510; H. SPECKER und H. HARTKAMP, *Naturwiss.* 40 (1953) 410, *Z. anal. Chem.* 140 (1953) 167; H. SPECKER, M. KUCHTNER und H. HARTKAMP, *ib.* 141 (1953) 33.

<sup>12</sup> Brit. 641 918 (1950); H. DEUEL, K. HUTSCHNEKER und J. SOLMS, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 172.

<sup>13</sup> E. T. DEWAR und E. G. V. PERCIVAL, *J. Chem. Soc.* 1947, 1622.

<sup>14</sup> T. J. SCHUCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 2954.

<sup>15</sup> F. KIERMEIER, *Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch.* 97 (1953) 271.

<sup>16</sup> F. KIERMEIER, *Z. Unters. Lebensmittel* 94 (1952) 221.

<sup>17</sup> P. PASCAL und J. HANSOT, *C. R. Acad. Sci.* 195 (1932) 349; M. LÜDTKE, *Biochem. Z.* 285 (1936) 78; J. GAVORET, *C. R. Acad. Sci.* 204 (1937) 1643; H. F. CHURCH, *J. Soc. Chem. Ind.* 66 (1947) 221; J. M. LAMBERT, *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 1394; O. ANT-WUOHINEN, *State Inst. Techn. Res., Finland, Report* 96 (1951), *Report* 135 (1954); M. GUILLOT und P. YUO, *C. R. Acad. Sci.* 237 (1953) 804.

<sup>18</sup> B. A. RIPLEY-DUGGAN, *J. Appl. Chem.* 2 (1952) 593, *New Zealand J. Sci. Technol.* 34 B (1952) 1, ref. in *Chem. Abstr.* 47 (1953) 3080 g.

<sup>19</sup> E. BRODA und T. SCHÖNFELD, *Mh. Chem.* 81 (1950) 459; J. B. SCHUTE, *Nature* 171 (1953) 839.

<sup>20</sup> A. ROUDIER, *Bull. Ass. Techn. Ind. Papetière* 1953, 118.

<sup>21</sup> M. LÜDTKE, *Angew. Chem.* 35 (1935) 650.

<sup>22</sup> E. GRAF, *Kolloid-Beih.* 46 (1937) 229; F. KIERMEIER, *Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch.* 95 (1952) 85; W. BRADLEY und G. C. EASTY, *J. Chem. Soc.* 1951, 499.

<sup>23</sup> P. ALEXANDER und J. A. KITCHENER, *Textile Res. J.* 20 (1950) 203; J. STEINHARDT und E. M. ZAISER, *J. Biol. Chem.* 183 (1950) 789; R. F. HUDSON und G. A. SCHMEIDLER, *J. Physic. Coll. Chem.* 55 (1951) 1120; W. BRADLEY und G. C. EASTY, *J. Chem. Soc.* 1951, 499; B. OLOFSSON, *J. Soc. Dyers & Colourists* 67 (1951) 57, 68 (1952) 506.

<sup>24</sup> Brit. 490 704 (1938); Austral. 103 437 (1938).

<sup>25</sup> Fr. 821 308 (1937).

<sup>26</sup> K. H. GUSTAVSON, *Acta Chem. Scand.* 6 (1952) 1443.

<sup>27</sup> N. S. MACDONALD et al., *Arch. Biochem. Biophys.* 43 (1953) 118.

<sup>28</sup> S. MATTSO, *Ann. Agric. Coll. Sweden* 10 (1942) 56.

<sup>29</sup> J. F. SUTCLIFFE, *Sci. News* 25 (1952) 52; R. OVERSTREET und L. JACOBSON, *Annu. Rev. Plant Physiol.* 3 (1952) 189.

<sup>30</sup> L. BERSIN, *Naturwiss.* 33 (1946) 108; *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 213.

<sup>31</sup> H. ZADMARD, *Kolloid-Beih.* 49 (1939) 315; W. FLAIG, *Potassium, Symposium* 1954, 81.

<sup>9</sup> H. PALLMANN, *Bodenkundl. Forsch.* 6 (1938) 21.

<sup>10</sup> C. E. MARSHALL, *The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals*, New York 1949; W. P. KELLEY, *Cation Exchange in Soils*, New York 1948; R. E. GRIM, *Clay Mineralogy*, New York 1953.

Tab. 4. Einige Derivate hochpolymerer Naturstoffe mit Ionenaustauschercharakter

Kohle . . . . .	oxydiert <sup>33</sup> sulfoniert <sup>33</sup> phosphoryliert <sup>34</sup> chloriert und aminiert <sup>35</sup> nitriert und reduziert <sup>36</sup>
Graphit . . . . .	oxydiert <sup>37</sup>
Asphalt . . . . .	sulfoniert <sup>38</sup> mit Alkali behandelt <sup>39</sup>
Pech . . . . .	sulfoniert <sup>40</sup>
Saure Rückstände der Raffinierung von Pe- troleum <sup>41</sup> und Mineralölen <sup>42</sup> . . . . .	eventuell zusätzliche Behand- lung mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oder Furfu- rol <sup>43</sup>
Kautschuk . . . . .	sulfoniert <sup>44</sup> mit Chininin behandelt <sup>45</sup> chloriert und mit Pyridinbase versetzt <sup>46</sup>
Lignin . . . . .	sulfoniert <sup>47</sup> zusätzlich mit Aldehyden, Ami- den <sup>48</sup> usw. <sup>49</sup> behandelt
Tannin . . . . .	mit Aldehyden vernetzt, Ein- führung von Sulfo- und Carb- oxylgruppen <sup>50</sup>
Torf . . . . .	sulfoniert <sup>51, 52, 53, 54</sup>
Humus . . . . .	nitriert, reduziert <sup>55</sup>
Cellulose . . . . .	Einführung verschiedener saurer und basischer Gruppen <sup>56</sup>
Stärke . . . . .	Einführung saurer und basischer Gruppen <sup>57</sup>
Dextrin . . . . .	sulfoniert <sup>52, 58</sup>
Pektin . . . . .	mit Formaldehyd vernetzt <sup>59</sup>
Carrageen . . . . .	mit Epichlorhydrin vernetzt <sup>60 a</sup>
Holz . . . . .	sulfoniert <sup>50, 51, 52, 53, 58</sup>
Sagemehl . . . . .	sulfoniert <sup>54, 60</sup> , phosphoryliert <sup>60</sup>
Holzkohle . . . . .	sulfoniert <sup>61, 62</sup>
Stroh . . . . .	sulfoniert <sup>54, 58</sup>
Papier . . . . .	Einführung von Sulfo-, Carb- oxyl- und quaternären Ammo- niumgruppen <sup>63</sup>
Kork . . . . .	sulfoniert <sup>40, 58</sup>
Samenschalen . . . . .	sulfoniert <sup>51</sup>
Getreiderückstände . . . . .	sulfoniert <sup>61</sup>
Cashew-Nußschalen- extrakt usw. . . . .	sulfoniert <sup>64</sup>
Olivenkerne . . . . .	sulfoniert <sup>65</sup>
Kaffeeschalen . . . . .	sulfoniert <sup>66</sup>
Kaffee, gemahlen . . . . .	mit Alkali behandelt <sup>67</sup>
Kaffeesatz . . . . .	sulfoniert <sup>67, 68</sup>
Casein . . . . .	mit Formaldehyd vernetzt <sup>69</sup>
Weizenkleber . . . . .	sulfoniert <sup>70</sup>
Wolle, Seide, Horn, Haare, Leder . . . . .	aminiert, quaternisiert <sup>71</sup>
Hautpulver . . . . .	chromiert

Ref. 33-71 befinden sich auf den beiden nächsten Spalten

sie auch wenig stabil und unter gewissen Bedingungen wasserlöslich. Sicher aber besitzen diese makromolekularen Elektrolyte noch manche Anwendungsmöglichkeit. Besonders wegen ihrer optischen Aktivität und charakteristischen Atomgruppierungen zeigen sie zuweilen ausgesprochene Selektivitäten für bestimmte Ionen<sup>32</sup>. Die Eiweiße sind Polyampholyte und daher zum Austausch von Kationen und Anionen befähigt.

#### 24. Derivate hochpolymerer Naturstoffe mit Ionenaustauschercharakter

Die meisten hochpolymeren Naturstoffe sind als Ionenaustauscher ungeeignet, da ihre Austauschkapazität zu gering ist oder da sie wasserlöslich sind. Durch chemische Umsetzungen lassen sich jedoch diese Verbindungen oft in brauchbare Ionenaustauscher überführen. So gestatten polymeranaloge Umsetzungen, saure oder basische Gruppen einzuführen. Die Fadenmolekeln der Naturstoffe können durch Vernetzungsreaktionen mit Hilfe bifunktioneller Molekeln (z. B. Formaldehyd oder Epichlorhydrin) zu unlöslichen, aber quellbaren Netzwerken verknüpft werden.

In Tab. 4 sind einige Beispiele für derartige Derivatbildungen angeführt.

Es wäre auch durchaus möglich, von anorganischen Naturstoffen, wie feindispersen Quarz oder Tonmineralien, siliciumorganische Derivate mit ionogenen Gruppen herzustellen.

<sup>32</sup> W. BRADLEY und G. C. EASTY, *J. Chem. Soc.* 1951, 499.

<sup>33</sup> H. STACH und M. TEICHMÜLLER, *Brennstoff-Chem.* 34 (1953) 275; *Fr.* 784 348 (1935); *Schweiz.* 193 918 (1935).

<sup>34</sup> *Brit.* 513 801 (1939).

<sup>35</sup> U.S. 2 009 754 (1935).

<sup>36</sup> *USSR* 66 908 (1946).

<sup>37</sup> H. THIELE, *Koll.-Z.* 80 (1937) 1; U. HOFMANN und W. RÜDORFF, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 1017; H. HAMDI, *Kolloid-Beih.* 54 (1943) 554.

<sup>38</sup> U.S. 2 309 365 (1943).

<sup>39</sup> U.S. 2 309 366 (1943).

<sup>40</sup> U.S. 2 260 971 (1941).

<sup>41</sup> *Fr.* 831 917-8 (1938); *Brit.* 540 998 (1941); U.S. 2 471 213, 2 485 352 (1949).

<sup>42</sup> *Fr.* 832 267 (1938); U.S. 2 337 500 (1943).

<sup>43</sup> U.S. 2 538 553 (1951).

<sup>44</sup> R. ODA und H. SUMIZO, *Chem. High Polymers (Japan)* 6 (1949) 30, ref. in *Chem. Abstr.* 46 (1952) 1184; P. MASTAGLI et al., *C. R. Acad. Sci.* 230 (1950) 298.

<sup>45</sup> G. AUSTRERWEIL, *Rev. Gén. Caoutchouc* 21 (1944) 122.

<sup>46</sup> *Holl.* 70 658 (1952).

<sup>47</sup> *Norw.* 59 070 (1938), 62 146 (1940), 65 334 (1942); U.S. 2 371 136 (1945); F. M. ERNSBERGER und W. G. FRANCE, *J. Physic. Coll. Chem.* 52 (1948) 267.

<sup>48</sup> *Brit.* 524 695 (1940); *DRP* 736 502 (1943); E. HÄGGLUND und N. J. ÖGLAND, *Svensk. Papperstidskr.* 48 (1945) 193.

<sup>49</sup> W. LAUTSCH, *Chemie (Angew. Chem.)* 57 (1944) 149; W. LAUTSCH et al., *J. Polymer Sci. B* (1952) 191, *Kolloid-Z.* 125 (1952) 72.

<sup>50</sup> U.S. 2 094 359 (1937), 2 191 365 (1940); *Brit.* 613 139 (1948); M. S. BHATNAGAR und P. C. NIGAM, *J. Appl. Chem.* 1 (1951) 517, 520; A. COTELLO, *Ind. y Quim.* 13 (1951) 57, ref. in *Chem. Abstr.* 47 (1953) 233f.

<sup>51</sup> *Fr.* 828 222 (1938).

<sup>52</sup> *Fr.* 836 855-6 (1939).

<sup>53</sup> U.S. 2 191 059 (1940).

<sup>54</sup> *Holl.* 58 508 (1946).

<sup>55</sup> U.S. 2 360 195 (1944).

<sup>56</sup> C. DU RIETZ, *Diss. TH Stockholm* 1938; F. C. MCINTIRE und

## 25. Synthetische anorganische Ionenaustauscher

Schon lange ist man zur Synthese anorganischer Ionenaustauscher übergegangen. Silikagel ist relativ schwach sauer und hat eine geringe Austauschkapazität<sup>62</sup>. Durch Einbau von z. B. Aluminium nimmt die Austauschkapazität für Kationen zu. So haben WAX<sup>73</sup> und GANS<sup>74</sup> amorphe Alumosilikate gewonnen; diese Materialien werden als «Permutite» in den Handel gebracht. Auch Glas<sup>75</sup> und Schlacke<sup>76</sup> zeigen Kationenaustauschereigenschaften.

Es ist auch gelungen, verschiedene Tonminerale zu synthetisieren, besonders unter hydrothermalen Bedingungen. Auch Aluminiumoxyd des Handels zeigt Ionenaustauschereigenschaften<sup>77</sup>.

Man hat auch anorganische Anionenaustauscher hergestellt: Sesquioxidhydrate, Hydroxyde<sup>78</sup>, Borate, Wolframate usw.<sup>79</sup>. Es seien die Studien von FEITKNECHT und Mitarbeitern<sup>80</sup> hervorgehoben.

Auf diesem Gebiet bestehen sicher noch manche Möglichkeiten. Die meisten der bisher gewonnenen Materialien haben für praktische Zwecke eine zu geringe Stabilität gegenüber Chemikalien.

J. R. SCHENCK, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 1193; C. L. HOFFPAUER und J. D. GUTHRIE, *J. Biol. Chem.* 178 (1949) 207; *Textile Res. J.* 20 (1950) 617; J. D. GUTHRIE, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 2187; R. RIGAMONTI und V. RICCIO, *Ann. Chim. (Roma)* 42 (1952) 580, ref. in *Chem. Abstr.* 47 (1953) 3080 h; H. A. SOBER und E. A. PETERSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1711; G. C. DAUL *et al.*, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1042; U.S. 2 505 561 (1950), 2 610 953 (1952), 2 661 337, 2 664 397 (1953).

<sup>62</sup> Fr. 951 629 (1949).

<sup>63</sup> U.S. 2 378 307 (1945).

<sup>64</sup> H. DEUEL, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1269.

<sup>65</sup> H. DEUEL und H. NEUKOM, *Adv. Chem. Ser.* 11 (1954) 51.

<sup>66</sup> U.S. 2 198 393 (1940).

<sup>67</sup> U.S. 2 312 449 (1943).

<sup>68</sup> Fr. 932 573 (1948).

<sup>69</sup> W. LAUTSCH, G. MANECKE und W. BROSER, *Z. Naturforsch. Bb* (1953) 232.

<sup>70</sup> H. A. SHAH und S. L. BAFNA, *J. Appl. Chem.* 3 (1953) 335; *Indisch.* 46 857, 47 766 (1954).

<sup>71</sup> H. HEJMAN und R. RATNER, *Bull. Res. Council Israel* 3 (1953) 96.

<sup>72</sup> T. RAMAKRISHNAN *et al.*, *J. Indian Inst. Sci.* 35 A (1953) 231, ref. in *Chem. Abstr.* 48 (1954) 305 d.

<sup>73</sup> U.S. 2 346 909 (1944).

<sup>74</sup> G. J. M. RAO und S. C. PILLAI, *J. Indian Inst. Sci.* 36 A (1954) 70, ref. in *Chem. Abstr.* 48 (1954) 7223 a.

<sup>75</sup> E. GRAF, *Kolloid.-Beih.* 46 (1937) 229.

<sup>76</sup> H. S. OLCOTT und H. FRAENKEL-CONRAT, *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 104.

<sup>77</sup> Fr. 832 866 (1938).

<sup>78</sup> A. K. GANGULY, *J. Physic. Coll. Chem.* 55 (1951) 1417.

<sup>79</sup> Siehe Ref. 5.

<sup>80</sup> R. GANS, *Jb. Kgl. preuß. geol. Landesanstalt* 26 (1905) 179.

<sup>81</sup> J. H. HENSLEY, A. O. LONG und J. E. WILLARD, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1415; A. O. LONG und J. E. WILLARD, *ib.* 44 (1952) 916; O. ANT-WUOHINEN und A. VISAPÄÄ, *State Inst. Techn. Res., Finland, Report* 107 (1952); J. RYDBERG und B. RYDBERG, *Svensk. Kem. Tidskr.* 64 (1952) 200.

<sup>82</sup> E. RUBES und F. KASTNER, *Listy Cukrovar* 65 (1948) 21, ref. in *Chem. Abstr.* 43 (1949) 4504 b.

<sup>83</sup> G. M. SCHWAB *et al.*, *Z. anorg. Chem.* 252 (1944) 321; G. SIEMERT und H. JUNGnickel, *ib.* 257 (1948) 215; R. FRUCKE und W. NEUGEBAUER, *Naturwiss.* 37 (1950) 427.

<sup>84</sup> Belg. 416 705 (1937); Brit. 478 134 (1938).

<sup>85</sup> U.S. 2 102 103 (1937).

<sup>86</sup> W. FEITKNECHT, *Fortschr. chem. Forsch.* 2 (1953) 670.




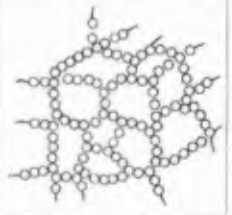
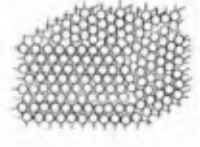
## 26. Synthetische organische Ionenaustauscher

## 261. Allgemeines

Über die Synthese von Ionenaustauschharzen durch Polymerisation wird heute sehr viel gearbeitet. Die Pionierarbeit von ADAMS und HOLMES wurde bereits erwähnt. Es sei immerhin angeführt, daß schon einige ältere Beobachtungen über das Ionenaustauschvermögen synthetischer, organischer, makromolekularer Verbindungen, z. B. Anilinschwarz, vorliegen<sup>81</sup>.

Die Ionenaustauschharze sind unlösliche, vernetzte Polyelektrolyte. Für die Synthese ist es daher zunächst wesentlich, das dreidimensionale Lockernetz aufzubauen, für dessen Struktur die Zahl der funktionellen Gruppen pro monomere Molekel maßgebend ist (Tab. 5).

Tab. 5. Abhängigkeit der Struktur der Reaktionsprodukte von der Anzahl funktioneller Gruppen der monomeren Bausteine

Anzahl funktioneller Gruppen	Reaktionsprodukt	Bemerkungen
0	monomer 	keine Reaktion, löslich
1	dimer 	häufigste Reaktion der organischen Chemie, niedermolekular, löslich
2	Ring oder lange Kette 	nieder- bis hochmolekular, löslich
zwischen 2 und 3	dreidimensionales, lockeres Netzwerk 	hochmolekular, unlöslich, quellbar. Je näher Anzahl funktioneller Gruppen bei 2, desto grobmaschiger und quellbarer Ionenaustauscher
3 und größer	dreidimensionales, kompaktes Gitter 	hochmolekular, unlöslich, nicht quellbar; mehr oder weniger starr

Die Lockernetze müssen nun noch dissoziationsfähige Gruppen tragen. Dazu kann man entweder die Polymerisation mit monomeren Bausteinen, die selbst Elektrolyte sind, durchführen, oder man kann am be-

<sup>81</sup> P. N. RAIKOW, *Chem.-Ztg.* 20 (1896) 306; R. WILLSTÄTTER und S. DONOCI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42 (1909) 2147, 4118; s. Zusammenfassung R. GRIESSBACH, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 147.

reits gebildeten Netzwerk durch geeignete Reaktionen dissoziationsfähige Gruppen verankern.

Man kann den Vernetzungsgrad, die Art der ionogenen Gruppen und des Netzwerkes und die Austauschkapazität der Harze in weiten Grenzen variieren. Es besteht heute die Tendenz, je nach Verwendungszweck Spezialharze (*tailor made resins*), die für bestimmte Ionen selektiv sind, zu synthetisieren.

Die wissenschaftliche Literatur über die Synthese von Ionenaustauscherharzen ist wenig umfangreich, und es gibt auch nur wenige Studien zur Konstitutionsermittlung der Harze (z. B. IR-Spektren<sup>82</sup>). Hingegen finden sich Hunderte von Vorschriften zur Synthese in der Patentliteratur. Im Handel sind wohl bereits mehr als fünfzig verschiedene Harztypen erhältlich; die genaue Konstitution derselben ist jedoch vielfach unbekannt.

Im folgenden sollen die Herstellung und der Aufbau einiger Ionenaustausch- und verwandter Harze besprochen werden, wobei auf Vollständigkeit verzichtet werden muß. Sowohl bei den Kationen- wie auch bei den Anionenaustauschern werden zuerst die durch Kondensationspolymerisation hergestellten Produkte besprochen, um hierauf die Produkte aus Additionspolymerisation aufzuzählen. Von Vorteil ist die Emulsionspolymerisation, bei der kugelförmige Harzpartikeln gebildet werden, die mechanisch bedeutend stabiler sind. Die Harze lassen sich auch in Form von Membranen, Bändern usw. herstellen<sup>83</sup>.

## 262. Kationenaustauscher

Die ersten Kationenaustauscherharze wurden – wie bereits erwähnt – von ADAMS und HOLMES<sup>84</sup> durch Polymerisation von Phenol und Formaldehyd hergestellt. Man erhält so ein Harz mit sehr schwach sauren phenolischen Hydroxylgruppen (Abb. 3). Bald erkannte HOLMES, daß durch Behandlung mit Alkalisulfiten oder -bisulfiten während oder nach Herstellung dieses Harzes stark saure Gruppen eingeführt werden können, die natürlich die Qualität des Harzes bedeutend verbesserten<sup>85</sup>. Die Herstellung dieser Harze wurde von der IG. Farbenindustrie AG. übernommen<sup>86</sup> und dadurch verbessert, daß direkt *m*-Phenolsulfonsäure mit Formaldehyd vernetzt wurde<sup>87</sup> (Abb. 4).

Vielfach wird auch das Phenolformaldehydharz erst am Schluß, z. B. mit Chlorsulfonsäure, sulfoniert; zahlreiche weitere Herstellungsmöglichkeiten sind bekannt<sup>88</sup>.

Speziell erwähnt sei, daß durch nachträgliche Säurebehandlung<sup>89</sup> oder Verätherung<sup>90</sup> die Quellbarkeit vermindert werden kann. Durch eine zweite Sulfitbehandlung wird die Umtauschkapazität erhöht<sup>91</sup>, und neuestens ist es auch möglich, Harze

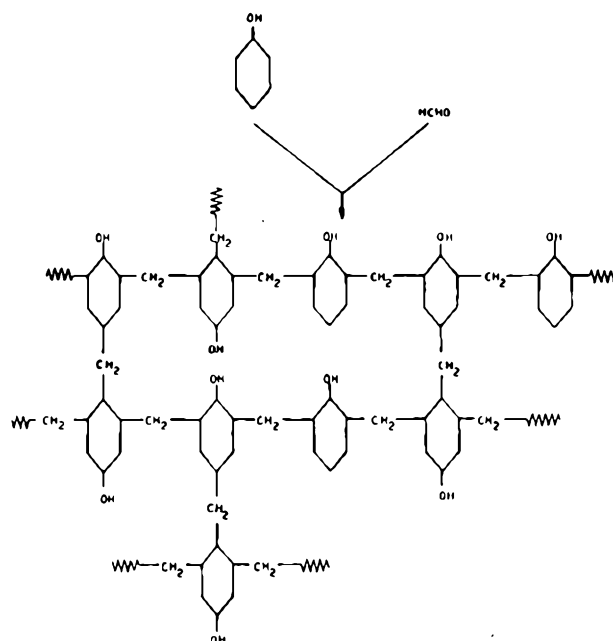


Abb. 3. Sehr schwach saurer Kationenaustauscher

auf Phenolbasis in Kugelform herzustellen<sup>92</sup>. Als Gerüstsubstanz werden neben Phenol dessen Derivate<sup>93</sup> oder solche der

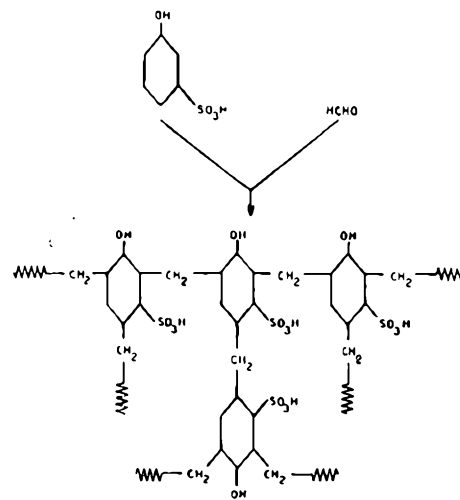


Abb. 4. Kationenaustauscher mit sehr schwach sauren und mit stark sauren Gruppen

<sup>84</sup> K. T. WALDOCK und L. D. FRIZZELL, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 654.

<sup>85</sup> U.S. 2 636 851 (1953).

<sup>86</sup> B. A. ADAMS und E. L. HOLMES, *J. Soc. Chem. Ind.* 54 (1935) 117; Belg. 412 265 (1935); Indisch. 22 344 (1936); Brit. 450 308 (1936); Fr. 796 796 (1936); U.S. 2 104 501 (1938).

<sup>87</sup> Brit. 474 361 (1937); U.S. 2 191 853 (1940).

<sup>88</sup> R. GRIESSBACH, *Z. Ver. dtsh. Chem., Beih.* 31 (1939) 1; Fr. 823 808 (1938); Brit. 498 251 (1939); U.S. 2 228 159-60 (1941).

<sup>89</sup> Fr. 816 448 (1937); Brit. 489 437 (1938); U.S. 2 204 539 (1940).

<sup>90</sup> U.S. 2 230 641 (1941); 2 361 754 (1944); Brit. 587 831 (1947); Fr. 950 990 (1949); U.S. 2 541 909 (1951); Japan. 4366 (1951);

1043 (1952), 1640 (1952), 3612 (1952); U.S. 2 597 438 (1952); Indisch. 47 468 (1954); K. FURUSUITO, *J. Soc. Org. Synthetic Chem. (Japan)* 7 (1949) 21, ref. in *Chem. Abstr.* 44 (1950) 4605c; T. KUWADA et al., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 55 (1952) 625, ref. ib. 48, (1954) 6049 f.

<sup>91</sup> Brit. 516 609 (1939); Fr. 839 999 (1939).

<sup>92</sup> Fr. 839 668 (1939).

<sup>93</sup> Brit. 559 941 (1944); U.S. 2 393 249 (1946).

<sup>94</sup> U.S. 2 518 420 (1950); Japan. 6869 (1951); U.S. 2 610 170 (1952); K. ASHIDA, *Chem. High Polymers (Japan)* 11 (1954) 164, 358.

<sup>95</sup> Brit. 588 380 (1947); U.S. 2 497 054, 2 522 569 (1950); Indisch. 43 827 (1952); T. KUWADA et al., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 55 (1952) 550, ref. in *Chem. Abstr.* 48 (1954) 4147 g.

Naphtalinreihe<sup>94</sup> gewählt. Als Vernetzungsmittel kommen neben Formaldehyd z. B. Acetaldehyd<sup>95</sup> oder Polyoxymethylene<sup>96</sup> in Frage. Das Gerüst kann auch z. B. aus Benzylchlorid und Schwefelkohlenstoff unter  $AlCl_3$ -Einwirkung hergestellt werden<sup>97</sup>. Auch werden oft andere ionenaustauschende Substanzen, wie z. B. Ligninsulfonsäure<sup>98</sup>, beigemischt. Bekannt ist ferner die ebenfalls von der IG. Farbenindustrie AG. entwickelte Synthese aus 2,4-Disulfonsäure-benzaldehyd, Formaldehyd und Resorcin oder Anisol<sup>99</sup> sowie diejenigen aus Aminosulfonsäuren der Phenol- und Naphtalinreihe<sup>100</sup>.

Neben diesen Harzen, bei denen die Sulfonsäuregruppe direkt am Ring sitzt, werden auch Ionenaustauscher mit aktiven Gruppen an Seitenketten hergestellt<sup>101, 102</sup>. – Auch auf Grundlage von Harnstoff hergestellte Sulfonsäureharze sind bekannt<sup>103</sup>.

An Stelle von Harzen mit stark sauren  $SO_3H$ -Gruppen können Harze mit schwach sauren  $COOH$ -Gruppen am Kern hergestellt werden, z. B. durch Vernetzung von Salicylsäure<sup>101, 104</sup> *m*- oder *p*-Oxybenzoesäure<sup>105</sup> oder Dihydroxybenzoesäuren<sup>101, 106 a</sup> mit Formaldehyd. In die Seitenkette können  $COOH$ -Gruppen z. B. durch Behandlung eines Phenol-Formaldehydharzes mit Carboxylsäurederivaten (Chloressigsäure usw.)<sup>100</sup> oder durch direkte Kopolymerisation von Phenoxyessigsäure, *p*-Hydroxyphenylglycocoll usw. mit Formaldehyd<sup>107</sup> eingeführt werden.

Durch Kopolymerisation von Phenol-carbonsäure- und Phenol-sulfonsäurederivaten auf die übliche Art<sup>108</sup> oder durch nachträgliche Sulfonierung von Phenol-carbonsäureharzen<sup>109</sup> erhält man Ionenaustauscher, die sowohl  $OH$ -,  $COOH$ - als auch  $SO_3H$ -Gruppen enthalten.

Durch ihre Stabilität besonders bevorzugt sind durch Additionspolymerisation hergestellte Harze. Bereits 1941 wurde ein Harz aus Benzol und Äthylenchlorid hergestellt und anschließend sulfoniert<sup>110</sup>, jedoch erst 1944 wurde von D'ALELIO<sup>111</sup> ein nach STAUDINGER und

HEUER<sup>112</sup> mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrolharz sulfoniert (Abb. 5), worauf auch auf diesem Gebiet eine intensive Entwicklung einsetzte<sup>113</sup>. An Stelle von Styrol kann z. B. Vinylanisol verwendet werden<sup>114</sup>, als Vernetzungsmittel Butadien<sup>115</sup> oder Phenylacetylen<sup>116</sup>.

Auch Gerüstsubstanzen, die aus Polyvinylalkohol oder -acetat<sup>117</sup>, Polyolefinen<sup>118</sup> und Polymerisationsprodukten von Furfur und seinen Derivaten<sup>119</sup> aufgebaut sind, können durch Sulfonierung in Kationenaustauscher umgewandelt werden.

An Stelle von  $SO_3H$ -Gruppen können z. B. auch  $PO_3H_2$ -<sup>120</sup> oder  $AsO_3H_2$ -Gruppen<sup>120 a</sup> in ein solches Netzwerk eingeführt werden. Polyvinylalkohol kann mit dreibasischen Säuren, wie Phosphor-, Arsen- oder Borsäure, durch Esterbindungen unlöslich gemacht werden, wobei

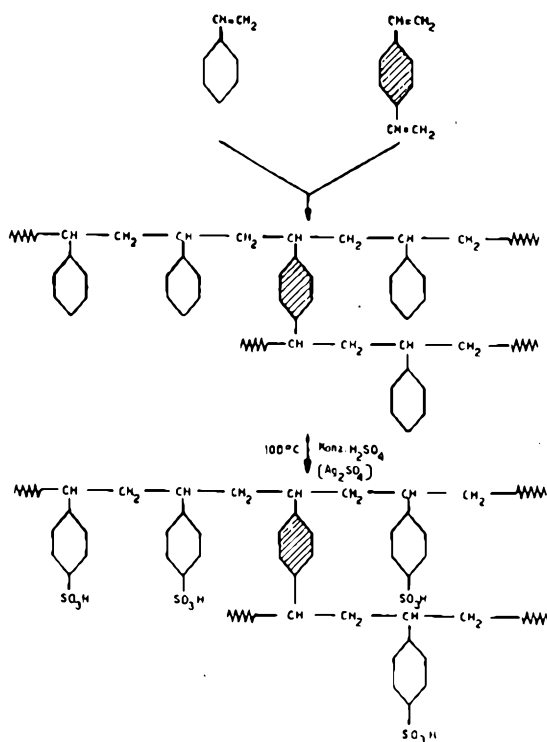


Abb. 5. Stark saurer Kationenaustauscher

<sup>94</sup> Schwed. 125 775 (1949); U.S. 2 529 602 (1950); DBP 824 391 (1951).

<sup>95</sup> Japan. 2744 (1953).

<sup>96</sup> Ital. 463 406 (1951).

<sup>97</sup> Y. NAKAMURA et al., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 55 (1952) 603, ref. in *Chem. Abstr.* 48 (1952) 6049 h.

<sup>98</sup> U.S. 2 259 455 (1941).

<sup>99</sup> Fr. 845 669 (1939); Brit. 521 207 (1940); DRP 733 679 (1943); U.S. 2 319 359 (1943); DBP 829 498 (1952).

<sup>100</sup> U.S. 2 333 754 (1943); Fr. 958 216 (1950).

<sup>101</sup> Fr. 838 332 (1939); Brit. 515 517 (1940).

<sup>102</sup> Schweiz. 203 688 (1939); U.S. 2 259 503 (1941), 2 440 669 (1948), 2 477 328 (1949); Brit. 648 281 (1951); U.S. 2 590 449, 2 610 171 (1952).

<sup>103</sup> U.S. 2 407 599, 2 412 855 (1946); Brit. 595 366-8 (1947).

<sup>104</sup> H. KAWABE und M. YANAGITA, *Rep. Sci. Res. Inst. (Japan)* 28 (1952) 264, ref. in *Chem. Abstr.* 47 (1953) 4010i; Y. OHTSUKA und S. UMEZAWA, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 55 (1952) 230, ref. *ib.* 47 (1953) 10766 g; Japan. 1598 (1953), 1693 (1953).

<sup>105</sup> K. ASHIDA, *Chem. High Polymers (Japan)* 9 (1952) 404, ref. in *Chem. Abstr.* 48 (1954) 7817 i.

<sup>105 a</sup> K. ASHIDA, *Chem. High Polymers (Japan)* 10 (1953) 27.

<sup>106</sup> U.S. 2 373 547-8 (1945); Brit. 590 884, 590 996 (1947); Fr. 951 629 (1949); Japan. 845 (1953); H. KAWABE et al., *Rep. Sci. Res. Inst. (Japan)* 29 (1953) 451, ref. *ib.* 48 (1954) 7817 f.

<sup>107</sup> R. ODA und H. SHIMIZU, *Chem. High Polymers (Japan)* 5 (1948) 21, 274, ref. in *Chem. Abstr.* 46 (1952) 1185; H. SHIMIZU, *ib.* 8 (1951) 212, ref. *ib.* 47 (1953) 234 d; K. ASHIDA, *ib.* 10 (1953) 121, 490.

<sup>108</sup> K. HAAGEN, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 178.

<sup>109</sup> S. I. BAFNA und H. A. SHAH, *J. Indian Chem. Soc.* 29 (1952) 611, ref. in *Chem. Abstr.* 47 (1953) 1871 e; Indisch. 44 359 (1952).

<sup>110</sup> U.S. 2 235 971 (1941).

<sup>111</sup> U.S. 2 366 007 (1944); Brit. 577 707 (1946); Fr. 960 585 (1950).

<sup>112</sup> H. STAUDINGER und W. HEUER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 67 (1934) 1164.

<sup>113</sup> U.S. 2 500 149 (1950); Brit. 670 145 (1952); U.S. 2 628 193, 2 631 127 (1953); K. W. PEPPER, *J. Appl. Chem.* 1 (1951) 124; R. FEINLAND, D. E. BALDWIN und H. P. GREGOR, *J. Polymer Sci.* 10 (1953) 445.

<sup>114</sup> U.S. 2 597 492 (1952).

<sup>115</sup> U.S. 2 645 621 (1953).

<sup>116</sup> U.S. 2 644 801 (1953).

<sup>117</sup> T. MOTOYAMA und S. OKAMURA, *Chem. High Polymers (Japan)* 8 (1951) 326, ref. in *Chem. Abstr.* 47 (1953) 4522 i; Japan. 7371 (1951), 5383 (1952).

<sup>118</sup> U.S. 2 447 762 (1948), 2 527 300 (1950).

<sup>119</sup> U.S. 2 372 233, 2 385 314 (1945), 2 420 419 (1947); Brit. 600 569 (1948); U.S. 2 469 472 (1949), 2 525 247 (1950); R. ODA und H. SHIMIZU, *Chem. High Polymers (Japan)* 5 (1948) 179, ref. in *Chem. Abstr.* 46 (1952) 1185 i.

<sup>120</sup> J. I. BREGMAN und Y. MURATA, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1867.

<sup>120 a</sup> Report of the Director of the Chemical Research Laboratory for the Year 1952, Teddington, Middlesex, zit. in J. SCHUBERT, *Annu. Rev. Physic. Chem.* 5 (1954) 413.

die nicht reagierenden sauren Gruppen als Austauschergruppen wirken<sup>120b</sup>.

Schwach saure Kationenaustauscher mit COOH-Gruppen können durch Kopolymerisation von Styrol, Maleinsäureanhydrid und einem Vernetzungsmittel erhalten werden<sup>121</sup>. Verwendet werden jedoch hauptsächlich Harze auf Acrylsäurebasis, die bereits 1939 von AUSTERWEIL hergestellt wurden<sup>122</sup>. So wird vor allem Methacrylsäure mit Divinylbenzol (Abb. 6), Allylphtalat usw. vernetzt<sup>123</sup>. Auch Brenzschleimsäure kann zu einem Carboxylharz polymerisiert werden<sup>124</sup>.

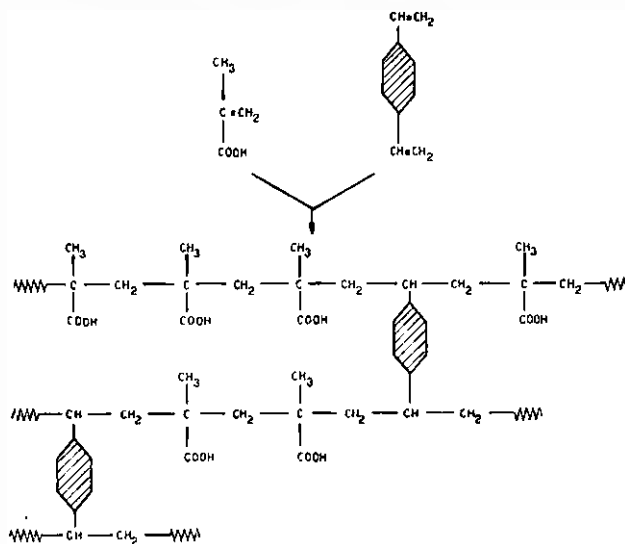


Abb. 6. Schwach saurer Kationenaustauscher

Neuestens werden auch in die Acrylsäureharze Sulfonsäuregruppen eingeführt, wodurch äußerst stabile Harze mit großer Umtauschkapazität (bis 13 Milliäquivalente pro Gramm) erhalten werden<sup>125</sup>.

### 263. Anionenaustauscher

In ganz analoger Weise wie bei den Kationenaustauschern vollzog sich die Entwicklung bei den Anionenaustauschern. Wohl waren bereits um die Jahrhundertwende organische Anionenaustauscher synthetisiert<sup>61</sup> worden. Aber auch hier setzte die Entwicklung erst 1935 mit den Arbeiten von ADAMS und HOLMES ein, die *m*-Phenylendiamin mit Formaldehyd zu einem schwach basischen Anionenaustauscher polymerisierten (Abb. 7)<sup>126</sup>. Auch hier wurden die weiteren Arbeiten von der IG. Farbenindustrie AG. durchgeführt<sup>127</sup>, wobei

durch andere Arbeitsmethoden<sup>128</sup>, Zusätze, wie z. B. reduzierende Kohlehydrate<sup>129</sup>, und andere Vernetzungsmittel<sup>130</sup> die Qualität der Harze zu verbessern versucht wurde. Anstelle von Phenylderivaten werden häufig Derivate heterozyklischer Verbindungen verwendet<sup>131</sup>.

Harnstoff und seine Derivate, vor allem Guanidin, Amino-triazine, wie z. B. Melamin, allein oder gemischt, eventuell mit Formaldehyd oder anderen Vernetzungsmitteln, werden in mannigfacher Weise zu Anionenaustauschern verarbeitet<sup>132</sup>.

Ausgehend von Polyalkylaminen usw. werden durch Kopolymerisation mit Phenolderivaten und Aldehyden<sup>133</sup>, mit Epichlorhydrin und Derivaten<sup>134</sup> oder anderen Stoffen<sup>135</sup> wirksame Harze hergestellt.

Aminharze können auf zahlreiche andere Arten erhalten werden: Phenol-Formaldehyd wird mit Ammonsalzen<sup>136</sup> oder aliphatischen Methylolaminen<sup>137</sup> umgesetzt, Amide aliphatischer Säuren werden polymerisiert<sup>138</sup>, chlorierte Substanzen werden aminiert<sup>139</sup>, nitrierte reduziert<sup>140</sup>.

Mit Hilfe verschiedenster Reagenzien können diese größtenteils schwach basischen Harze durch Quaternisierung in stark basische Harze übergeführt werden<sup>141</sup>.

Auch bei den Anionenaustauschern wurde allmählich zur Erzeugung von Additionspolymerisaten übergegangen, besitzen solche Harze doch auch hier größere chemische und mechanische Stabilität. Primäre Amine werden hier z. B. durch Nitrierung von Polystyrol und anschließende Reduktion erhalten<sup>142</sup>. Polyvinylalkohol kann mit Chloressigsäure umgesetzt werden, über das Säurechlorid wird das Säureamid und durch Reduk-

<sup>128</sup> U.S. 2 106 486 (1938), 2 246 526 (1941), 2 290 345 (1942); Japan. 174 281 (1946); Holl. 59 449 (1947); K. FURUSIMO, *J. Soc. Org. Synthetic Chem. (Japan)* 7 (1949) 21, ref. in *Chem. Abstr.* 44 (1950) 4605c.

<sup>129</sup> Brit. 472 404 (1937); Fr. 819 433 (1937); U.S. 2 362 086 (1944).

<sup>130</sup> Fr. 993 955 (1951).

<sup>131</sup> Brit. 575 266 (1946); U.S. 2 525 480 (1950); Fr. 993 954 (1951); U.S. 2 505 652 (1952); R. ODA und H. SUMIZU, *Chem. High Polymers (Japan)* 5 (1948) 204, 205, 271, ref. in *Chem. Abstr.* 46 (1952) 1185; R. ODA et al., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 54 (1951) 286, ref. ib. 47 (1953) 2909d; H. SUMIZU et al., ib. 54 (1951) 677, ref. ib. 47 (1953) 7137a.

<sup>132</sup> Fr. 832 866 (1938), *Ergänzung* 49 745 (1939); Can. 412 042 (1943); Brit. 561 896, 562 402 (1944), 566 789 (1945), 578 307 (1946); U.S. 2 395 825 (1946); Brit. 632 936 (1949); U.S. 2 521 664, 2 522 668, 2 525 227, 2 529 142 (1950); Japan. 2 867 (1950); Brit. 660 130 (1951); U.S. 2 541 005 (1951), 2 600 698, 2 620 315, 2 622 064 (1952); Japan. 6045 (1953).

<sup>133</sup> Brit. 557 414 (1943); U.S. 2 356 151 (1944), 2 412 989 (1948), 2 521 288 (1950); Schwed. 127 260 (1950); DBP 813 212 (1951); U.S. 2 588 784 (1952), 2 636 019 (1953); H. SENDA et al., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 55 (1952) 453, ref. in *Chem. Abstr.* 48 (1954) 2947f.

<sup>134</sup> U.S. 2 469 683-4, 2 469 692-4 (1949), 2 586 882-3, 2 610 156 (1952).

<sup>135</sup> U.S. 2 259 169 (1941); DRP (Zweigstelle Österreich) 160 132 (1941); DRP 742 355 (1943); U.S. 2 467 523, 2 473 498, 2 485 485 (1949); 2 510 956 (1950); Fr. 956 530 (1950); U.S. 2 570 822 (1951).

<sup>136</sup> U.S. 2 546 938 (1951), 2 601 202 (1952).

<sup>137</sup> U.S. 2 582 098 (1952).

<sup>138</sup> Brit. 577 351 (1946).

<sup>139</sup> Brit. 547 732, 548 107 (1942); U.S. 2 268 620 (1942); Brit. 619 356 (1949).

<sup>140</sup> U.S. 2 246 527 (1941), 2 355 402 (1944); Belg. 471 397 (1947); U.S. 2 531 863 (1950), 2 553 386 (1951); Y. NAKAMURA et al., *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 55 (1952) 603, ref. in *Chem. Abstr.* 48 (1954) 6049h.

<sup>141</sup> Fr. 820 969 (1937); U.S. 2 228 514 (1941), 2 543 666 (1951), 2 650 042 (1953); H. SENDA und R. ODA, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 55 (1952) 391, ref. in *Chem. Abstr.* 48 (1954) 908i.

<sup>142</sup> U.S. 2 366 008 (1944); Norw. 72 582 (1947); Brit. 641 173 (1950); U.S. 2 592 349 (1952).

<sup>120b</sup> K. ASHIDA, *Chem. High Polymers (Japan)* 10 (1953) 117.

<sup>121</sup> U.S. 2 340 110 (1944), 2 471 818 (1949).

<sup>122</sup> Fr. 842 115 (1939).

<sup>123</sup> U.S. 2 340 111 (1944), 2 597 437 (1952); Japan. 1688, 4637 (1953).

<sup>124</sup> R. ODA und H. SUMIZU, *Chem. High Polymers (Japan)* 6 (1949) 14, ref. in *Chem. Abstr.* 46 (1952) 1185c.

<sup>125</sup> U.S. 2 678 306-7 (1954).

<sup>126</sup> B. A. ADAMS und E. T. HOLMES, *J. Soc. Chem. Ind.* 54 (1935) 1 T; Belg. 412 266 (1935); Indisch. 22 345 (1936); Brit. 450 309 (1936); Fr. 796 797 (1936); U.S. 2 151 883 (1938).

<sup>127</sup> Fr. 816 448 (1937), 830 227 (1938); Brit. 489 173 (1938).

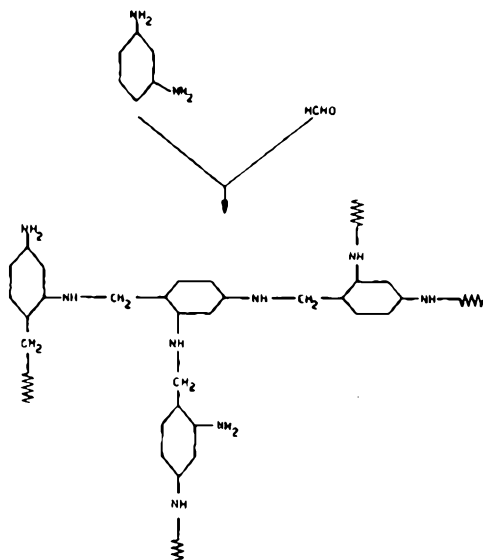
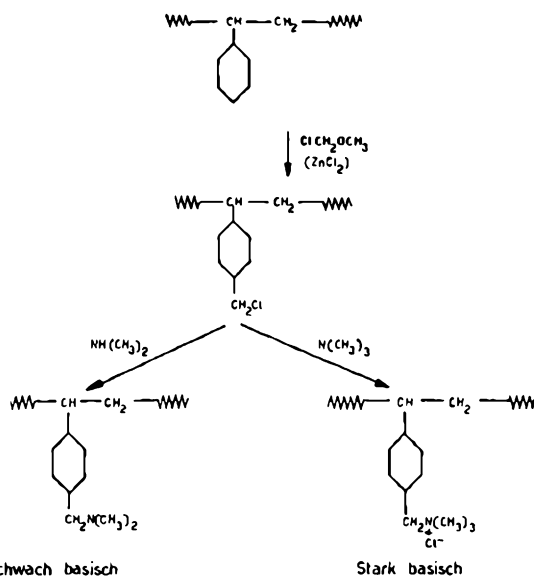


Abb. 7. Schwach basischer Anionenaustauscher

tion das Amin hergestellt<sup>143</sup>. Auch andere Herstellungsarten sind bekannt<sup>144</sup>.

Die größte Verbreitung fanden Harze, die wie folgt synthetisiert wurden: vernetztes Polystyrol wird mit Mono-chlordimethyläther chlormethyliert. Läßt man anschließend Dimethylamin einwirken, so entsteht ein schwach basischer Austauscher; mit Trimethylamin wird ein stark basisches Harz mit quaternären Ammoniumgruppen erhalten (Abb. 8)<sup>145</sup>.

Anstelle von Polystyrol können auch Polyacrylate zum Netzwerk polymerisiert werden<sup>146</sup>, oder aber man geht direkt



Schwach basisch

Stark basisch

Abb. 8. Anionenaustauscher

von *p*-Dimethylaminostyrol aus<sup>147</sup>. -- Die basischen Gruppen können aber auch in die Hauptketten eingeführt werden, indem man das vernetzte Polystyrol mit Chlor und ultraviolettem Licht chloriert, worauf wie gewohnt mit Aminen umgesetzt wird<sup>148</sup>. Harze werden auch auf Alkylbasis, z. B. durch Umsetzung von Acrylsäurederivaten mit Aminen<sup>149</sup>, oder aus Vinylpyridin mit diversen Vernetzungsmitteln<sup>150</sup>, Butadienderivaten usw.<sup>151</sup> hergestellt.

Bei all diesen Harzen ist der Stickstoff Träger der positiven Ladung. Neuestens werden nun Harze hergestellt, bei denen diese Rolle der Schwefel übernimmt. So wird Anisol mit Thionylechlorid unter Beifügung von Aluminiumchlorid zum Trianisylsulfoniumchlorid umgesetzt und dieses hierauf mit Formaldehyd vernetzt<sup>152</sup>.

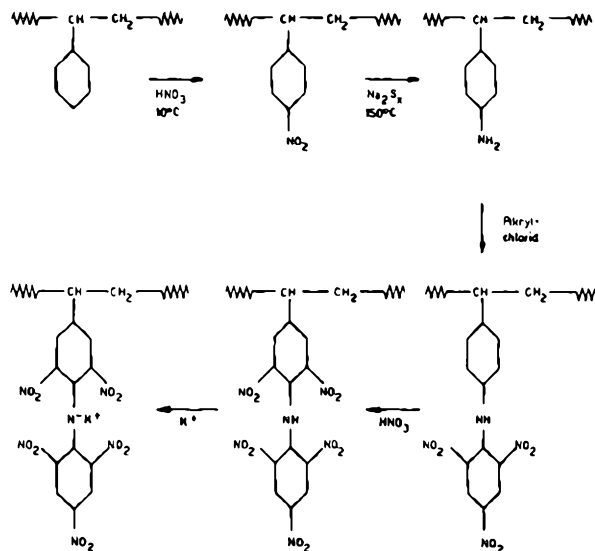


Abb. 9. K<sup>+</sup>-selektives Polystyrol-derivat

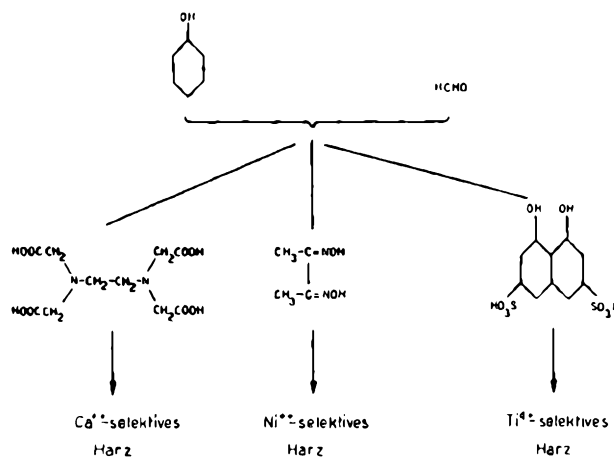


Abb. 10. Selektive Kationenaustauscher

<sup>143</sup> U.S. 2 592 523 (1952).  
<sup>144</sup> Brit. 571 029 (1945); U.S. 2 597 439-40 (1952).  
<sup>145</sup> G. B. BUTLER und R. L. BUNCI, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 3120; G. D. JONES, *Ind. Eng. Chem. A4* (1952) 2686; K. W. PEPPEL *et al.*, *J. Chem. Soc.* 1953, 4097; Brit. 677 350, 683 399-400 (1952); U.S. 2 591 573-4, 2 597 491, 2 614 099, 2 616 877 (1952), 2 642 417 (1953).  
<sup>146</sup> U.S. 2 670 334-5 (1954).

<sup>147</sup> U.S. 2 663 702 (1953).  
<sup>148</sup> U.S. 2 631 999-2001 (1953); Brit. 679 852-3 (1953).  
<sup>149</sup> U.S. 2 304 637 (1942), 2 567 836 (1951), 2 582 194, 2 595 779, 2 611 768 (1952), 2 630 427-9 (1953), 2 675 359 (1954); K. NAKA-NISHI *et al.*, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 56 (1953) 127, ref. in *Chem. Abstr.* 48 (1954) 8447c.  
<sup>150</sup> U.S. 2 540 984-5 (1951), 2 623 013 (1952), 2 683 124 (1954).  
<sup>151</sup> U.S. 2 510 108 (1950); Brit. 697 503 (1953); Holl. 73 922 (1954).  
<sup>152</sup> Holl. 72 245, 73 798 (1953).

## 264. Ampholytharze

Man hat auch bereits Ampholytharze hergestellt, die am gleichen Netzwerk saure und basische Gruppen tragen. Über die Konstitution und die Eigenschaften dieser

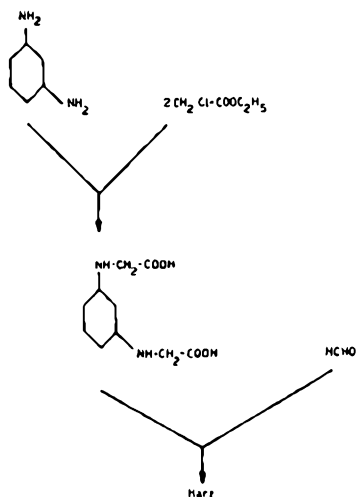
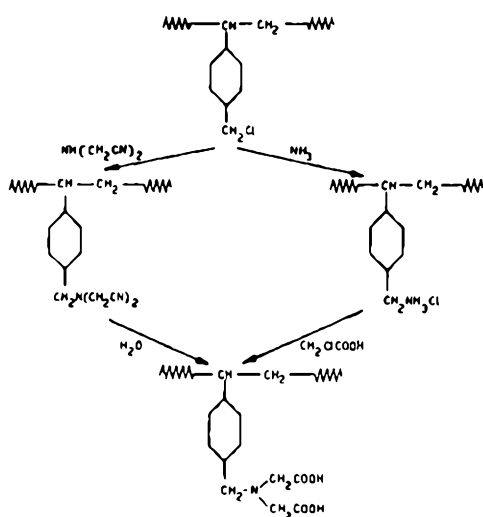
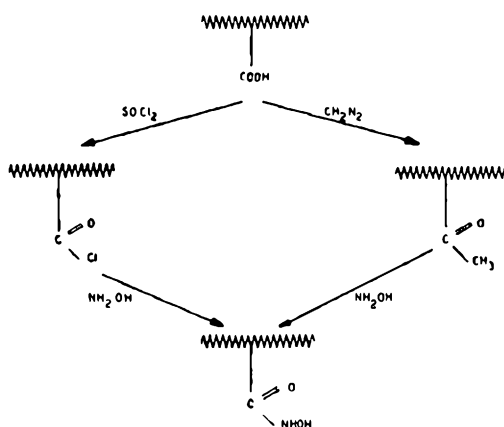


Abb. 11. Schwermetall-selektiver Kationenaustauscher

Abb. 12.  $\text{Cu}^{++}$ -selektiver KationenaustauscherAbb. 13.  $\text{Fe}^{+++}$ -selektiver Kationenaustauscher

Materialien ist bisher wenig bekanntgeworden<sup>153</sup>. Auch die in Abb. 11 und 12 dargestellten Harze besitzen Ampholyteigenschaften.

## 265. Austauscher mit hoher Selektivität für bestimmte Ionen

Man kann nun am Netzwerk Wirkgruppen verankern, die bestimmte Ionen besonders fest zu fixieren vermögen. Wegweisend waren hier die originellen Arbeiten von SKOGSEID<sup>154</sup>. Er stellte zahlreiche Polystyrollderivate her; in Abb. 9 ist die Synthese desjenigen Derivates skizziert, das die höchste Selektivität für  $\text{K}^+$ -Ionen aufwies<sup>156</sup>. Die Wirkgruppe dieses Harzes steht dem Dipiryklamin, das bekanntlich eine sehr unlösliche K-Verbindung bildet, nahe. – KLJATSCHKO erzielte Spezialharze durch Polymerisation von Phenol und Formaldehyd in Gegenwart komplexbildender Molekeln, wie Äthylendiamintetraessigsäure, Dimethylglyoxim oder Chromotropsäure (Abb. 10), LILLIN solche durch Polymerisation von Resorcin, Formaldehyd und Na-Anthranilat oder 8-Oxychinolin. Es wurden so Austauscher gewonnen, die für gewisse Schwermetallionen selektiv sind<sup>156</sup>. Es ist jedoch fraglich, ob die Komplexbildner wirklich ins Harz eingebaut sind oder nur im Maschenwerk eingefangen sind. Die letztere Alternative würde Einschlußverbindungen entsprechen<sup>157</sup>. Daß durch Einschluß in das sich bildende Kunstharz ein selektives Ionenbindungsvermögen zu erzielen ist, wurde übrigens auch festgestellt<sup>158</sup>. – Chelatbildende Harze gewannen GREGOR, TAIFER, CITAREL und BECKER<sup>159</sup> durch Reaktion von *m*-Phenylendiamin mit Monochloressigsäure und anschließende Polymerisation mit Formaldehyd (Abb. 11). Auch diese Austauscher erwiesen sich als hochselektiv für Schwermetallionen. – In Abb. 12 ist ein  $\text{Cu}^{++}$ -selektives Harz dargestellt. Als Ausgangsstoff diente chloromethyliertes, vernetztes Polystyrol; nach PEPPER und HALE<sup>160</sup> ließ man dieses mit Ammoniak und anschließend mit Monochloressigsäure reagieren, nach THOMAS<sup>161</sup> wurde es mit Aminodiacetonitril umgesetzt und anschließend hydrolysiert. – Carboxylharze lassen sich ziemlich leicht in Hydroxamsäureharze überführen (Abb. 13), die eine bemerkenswerte Affinität für  $\text{Fe}^{+++}$ -Ionen besitzen<sup>162</sup>.

<sup>153</sup> N. HOJYO und M. KOTERA, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 55 (1952) 733, 735, 792, ref. in *Chem. Abstr.* 48 (1954) 7340c, f, 7818c.

<sup>154</sup> A. SKOGSEID, Diss., Oslo 1948.

<sup>155</sup> U.S. 2 619 404 (1952).

<sup>156</sup> W. A. KLJATSCHKO, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR.* 81 (1951) 235, ref. in *Chem. Zbl.* 1952, 5377; II. v. LILLIN, *Angew. Chem.* 66 (1954) 649.

<sup>157</sup> H. STAUDINGER, *Makromolekulare Chemie und Biologie*, S. 98, Basel 1947; M. H. POWELL, *Research* 1 (1948) 353; W. SCHENK jun., *Fortschr. chem. Forsch.* 2 (1951) 92.

<sup>158</sup> Anon., *Nature* 170 (1952) 648.

<sup>159</sup> H. P. GREGOR, M. TAIFER, L. CITAREL und E. I. BECKER, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 2834.

<sup>160</sup> K. W. PEPPER und D. K. HALE, ref. in *Chem. Eng. News* 32 (1954) 1897.

<sup>161</sup> S. L. S. THOMAS, ref. in *Chem. Eng. News* 32 (1954) 1897.

<sup>162</sup> J.-P. CORNAZ und H. DEUEL, *Experientia* 10 (1954) 137.

Die Möglichkeiten zur Synthese selektiver Harze für bestimmte Ionen und auch Molekeln ist noch außerordentlich groß. Es seien nur noch einige Beispiele angeführt. Ein für Thiolverbindungen selektives Harz ist durch «Mercurierung» eines Phenol-Formaldehyd-Kondensates mit Mercuriacetat hergestellt worden<sup>162</sup>. Es ist gelungen, an die Oberflächen von Kationenaustauschern mit Carboxylgruppen Antigene kovalent zu fixieren und sie so hochselektiv für die zugehörigen Antikörper zu machen<sup>164</sup>. Mit Hilfe optisch aktiver Harze versuchte man Racemate zu trennen<sup>164a</sup>.

Anregend für die Synthese selektiv wirkender Ionenaustauscher können Untersuchungen über die Wechselwirkungen zwischen niedermolekularen organischen Verbindungen und Ionen sein<sup>164b</sup>.

266. Entfärbungsharze

Zur Aufnahme großer Ionen, z. B. von Farbstoffen oder Antibiotika, muß man weitmaschige Harze synthetisieren. Derartige Harze können auch große polare Molekeln adsorbieren. Sie sind z. B. zur Entfernung von «Huminstoffen» usw. aus wäßrigen Lösungen von Zuckern und Aminosäuren sehr nützlich<sup>165</sup>. So sind im Handel sogenannte Entfärbungsharze erhältlich, über deren Konstitution man meist nichts Genaues erfahren kann. Für Adsorptionsharze dürften auch Polymere ohne Dissoziationsfähige Gruppen sehr brauchbar sein.

267. Elektronenaustauscher

Eigentlich nicht recht zu den Ionenaustauschern gehören die sogenannten Elektronenaustauscher<sup>166</sup>. Es sind dies unlösliche Harze, die reversibel oxydiert oder reduziert werden können. In Abb. 14 ist ein solches Harz skizziert; das Polyvinylhydrochinon läßt sich in Polyvinylchinon überführen und umgekehrt.

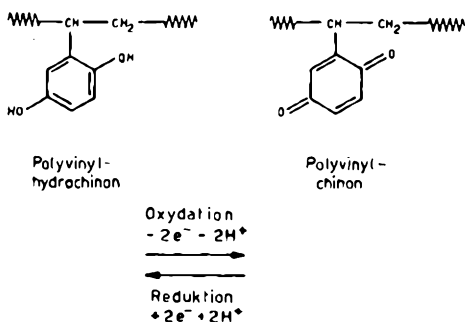


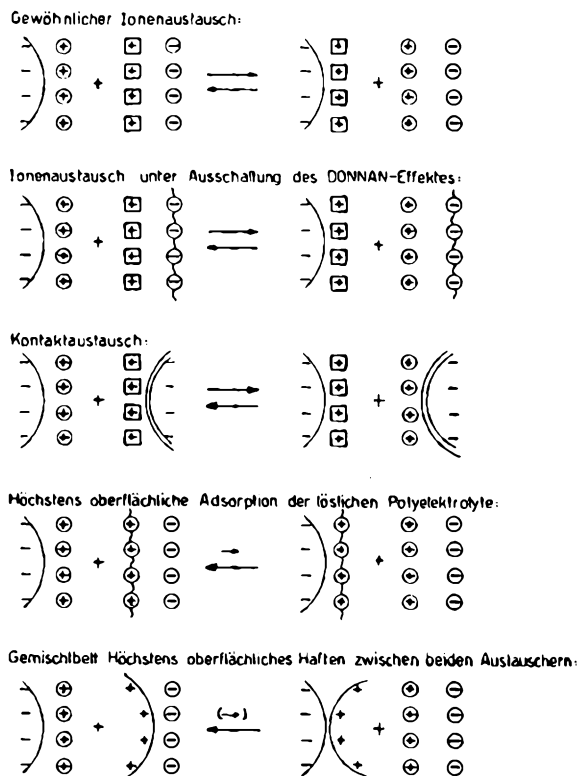
Abb. 14. Elektronenaustauscher

3. Ionenaustauschreaktionen

31. Allgemeines

Je nach den beteiligten Elektrolyttypen kann man verschiedene Arten von Ionenreaktionen unterscheiden<sup>167</sup>. In Tab. 6 sind die an Ionenaustauschern möglichen Reaktionstypen schematisch dargestellt.

Tab. 6. Reaktionen an Ionenaustauschern



Alle diese Reaktionen brauchen bis zur Gleichgewichtseinstellung mehr oder weniger Zeit, da für die Neuverteilung der Ionen Diffusionsvorgänge erforderlich sind. Beim ersten Reaktionstyp handelt es sich um einen gewöhnlichen Ionenaustausch, bei dem die austauschbaren Ionen klein sind. Bei der nächsten Reaktion sind in der Außenlösung fadenförmige Polyionen – gleichen Ladungssinnes wie der Austauscher selbst – vorhanden; daher können sich hier die austauschbaren Ionen ohne DONNAN-Effekt zwischen Harz und Lösung verteilen<sup>168</sup>. Die dritte Reaktion entspricht dem Kontaktaustausch nach JENNY und OVERSTREET<sup>169</sup>. Die Gleichgewichte der letzten zwei Reaktionen dürften stets stark nach links verschoben sein; denn aus sterischen Gründen sind die inneren Ladungsstellen der Ionenaustauscher gewöhnlich für Polyionen nicht zugänglich. So können sich z. B. ein Kationenaustauscher in der H-Form und ein Anionenaustauscher in der OH-Form höchstens oberflächlich gegenseitig neutralisieren.

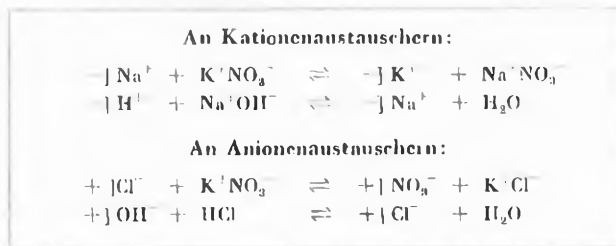
In Tab. 7 sind einfache Beispiele von Ionenaustauschreaktionen entsprechend dem ersten Reaktionstyp der

<sup>162</sup> H. T. MILES, E. R. STADTMAN und W. W. KIELLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 4041.  
<sup>163</sup> H. C. ISLIKER, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1953) 225.  
<sup>164a</sup> J. F. BUNNETT und J. I. MARKS, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 5893; N. GRUBNOFFER und I. SCHLEFFER, *Naturwiss.* 40 (1953) 508.  
<sup>164b</sup> Zusammenfassungen: F. FEIGL, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, New York 1949; F. R. N. GURD (Editor), *Chemical Specificity in Biological Interactions*, New York 1954.  
<sup>165</sup> P. SMIT, *Z. Zuckerind.* 2 (77) (1952) 150.  
<sup>166</sup> H. G. CASSIDY und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 402, 407, 75 (1953) 1610, 1615; B. SANSONI, *Naturwiss.* 39 (1952) 281; G. MANECKE, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 189, 58 (1954) 363, 369.

<sup>167</sup> H. DEUEL, J. SOLMS und A. DENZLER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1671.  
<sup>168</sup> H. DEUEL, K. HUTSCHNEKER und J. SOLMS, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 172.  
<sup>169</sup> H. JENNY und R. OVERSTREET, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 24 (1938) 384.

Tab. 6 - doppelte Umsetzungen und Neutralisationen - angegeben.

Tab. 7. Gewöhnliche Ionenaustauschreaktionen



Dabei wird das Netzwerk der Austauscher praktisch nicht verändert; es mag etwas auf- oder entquellen. Der Ionenaustausch erfolgt meist stöchiometrisch und ist reversibel. Eine Ionenart wird partiell oder total durch eine andere vom Austauscher verdrängt. Das interessanteste bei den Ionenaustauschreaktionen ist, daß sie zur ungleichmäßigen Verteilung der Ionen zwischen Austauscher und Lösung führen und daß diese Verteilung leicht erkannt und zu Ionentrennungen ausgenutzt werden kann.

Die Verteilung zweier Ionen zwischen dem Austauscher R und der Lösung S kann durch einen Trennfaktor oder Selektivitätskoeffizienten  $K_S$  charakterisiert werden (Tab. 8). Er entspricht dem Quotienten aus dem Verhältnis dieser Ionen am Austauscher zu dem Verhältnis der gleichen Ionen in der Lösung. Wenn gleiche Ionenverhältnisse am Harz und in der Lösung herrschen, also keine Selektivität vorhanden ist, ist  $K_S$  gleich 1. Ist das Harz im gewählten Beispiel selektiver für  $\text{K}^+$ -Ionen, so ist  $K_S$  größer als 1, und ist das Harz selektiver für  $\text{Na}^+$ -Ionen, so ist  $K_S$  kleiner als 1.

Tab. 8. Selektivitätskoeffizient

z. B.: Kationenaustausch mit  $\text{K}^+$  und  $\text{Na}^+$  als austauschbare Ionen

$$K_{S_{\text{Na}}}^{\text{K}} = \frac{\left[ \frac{\text{K}}{\text{Na}} \right]_{\text{R}}}{\left[ \frac{\text{K}}{\text{Na}} \right]_{\text{S}}}$$

$\text{K}$  = Äquivalente an  $\text{K}^+$  pro Einheit Ionenaustauscher R bzw. Lösung S  
 $\text{Na}$  = Äquivalente an  $\text{Na}^+$  pro Einheit Ionenaustauscher R bzw. Lösung S  
 $K_{S_{\text{Na}}}^{\text{K}}$  = Selektivitätskoeffizient für  $\text{K}^+$  gegenüber  $\text{Na}^+$   
 $> 1$  : selektiv für  $\text{K}^+$  gegenüber  $\text{Na}^+$   
 $= 1$  : keine Selektivität  
 $< 1$  : selektiv für  $\text{Na}^+$  gegenüber  $\text{K}^+$

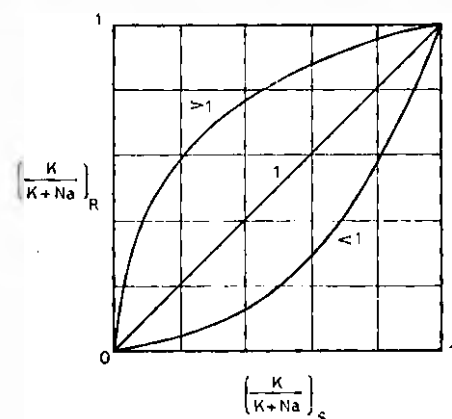
Die Verteilung der Ionen kann auch graphisch dargestellt werden, wenn der Äquivalentbruch in der Lösung gegen den am Harz aufgetragen wird (Abb. 15). Liegen

die Versuchspunkte auf der Geraden mit dem Winkel von  $45^\circ$ , so ist keine Selektivität vorhanden. Beim gewählten Beispiel ist für die oberhalb liegende Kurve das Harz selektiv für  $\text{K}^+$ -Ionen und für die unterhalb liegende Kurve selektiv für  $\text{Na}^+$ -Ionen.

Die Ionenverteilung ist nun von zahlreichen Faktoren abhängig. Es ist noch weitgehend unabhklärt, weshalb in einem gegebenen Falle das Harz für ein Ion gegenüber einem anderen Ion eine größere Vorliebe zeigt. Es mögen

Tab. 9. Einige Faktoren, die die Selektivitätsverhältnisse bei Ionenaustauschreaktionen beeinflussen

1. *Art der austauschbaren Ionen*  
 Ladungssinn  
 Größe  
 Form  
 Aufladung  
 Spezieller Aufbau
2. *Art der Ionenaustauscher*  
 Partikelgröße  
 Partikelform  
 Vernetzungsgrad  
 Austauschkapazität  
 Spezieller Aufbau  
 Art der ionogenen Gruppen  
 Art des Netzwerkes  
 Inhomogenität
3. *Außere Faktoren*  
 Gesamtkonzentration an Ionen in der Lösung  
 Konzentrationsverhältnis der austauschbaren Ionen zu den austauschbaren Ionen  
 Art und Menge von Zusätzen  
 Art des Lösungsmittels  
 Temperatur
4. *Reaktionszeit*



Die Bezeichnungen an den drei Kurven entsprechen den Selektivitätskoeffizienten  $K_{S_{\text{Na}}}^{\text{K}}$

- $> 1$  : selektiv für  $\text{K}^+$  gegenüber  $\text{Na}^+$
- $= 1$  : keine Selektivität
- $< 1$  : selektiv für  $\text{Na}^+$  gegenüber  $\text{K}^+$

Abb. 15. Graphische Darstellung der Selektivitätsverhältnisse bei Ionenaustauschreaktionen

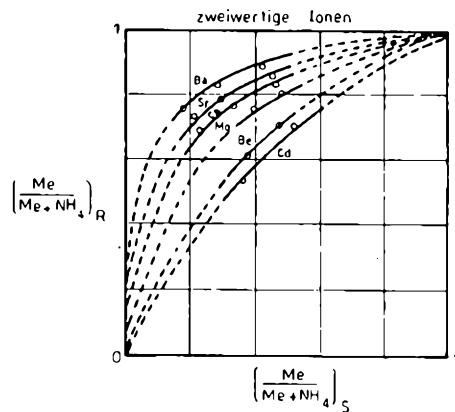
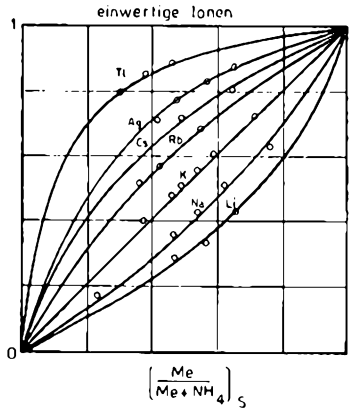
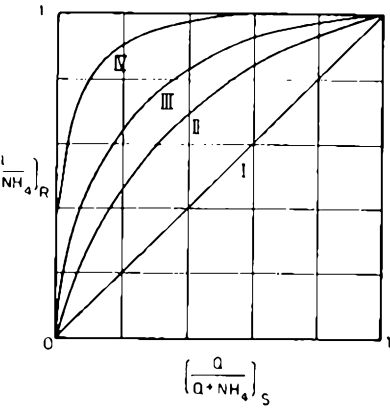


Abb. 16. Größe der austauschbaren Ionen

Quaternäre Ammoniumbase-NH<sub>4</sub>-Austauschisothermen an Zeo Carb 215

I	Ammonium . . . . .	2,4 Å
II	Tetramethyl-ammonium . . . . .	4,6 Å
III	Trimethyl- <i>n</i> -amyl-ammonium . . . . .	9,5 Å
IV	Phenyl-benzyl-dimethyl-ammonium . . . . .	11,2 Å

zuweilen VAN DER WAALSSche Kräfte, koordinative oder kovalente Bindungen mitverantwortlich sein. Im folgenden soll jedoch die Selektivität rein vom phänomenologischen Standpunkt aus behandelt werden. Einige Faktoren, die die Selektivitätsverhältnisse beeinflussen, sind in Tab. 9 aufgezählt<sup>170</sup>.

32. Einfluß einiger Faktoren auf die Ionenverteilung zwischen Ionenaustauscher und Lösung

Einige konkrete Beispiele mögen nun noch den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Ionenverteilung illustrieren. Es lassen sich dabei einige Regeln aufstellen, die jedoch durch zahlreiche Ausnahmen durchbrochen werden. Bei allen Versuchen, abgesehen von denjenigen der Abb. 24, sind die Messungen nach Einstellung des Gleichgewichtes vorgenommen worden.

321. Art der austauschbaren Ionen

**Ladungssinn:** Kationenaustauscher sind selektiv für Kationen und Anionenaustauscher für Anionen.

**Größe:** Oft werden Ionen, speziell organische, um so selektiver aufgenommen, je größer sie sind (Regel nach TRAUBE; Abb. 16)<sup>171</sup>. Die Selektivität kann jedoch für sehr große Ionen wieder abfallen, sofern sie in das Maschenwerk des Austauschers nicht hineinzudiffundieren vermögen. Es handelt sich um einen einfachen Siebeffekt. Dies kann zur Trennung kleiner von großen Ionen (z. B. Orthophosphat von Polyphosphat oder Monogalakturonat von Polygalakturonat) sehr wertvoll sein<sup>172</sup>.

<sup>170</sup> H. DEUEL und K. HUTSCHNEKER, *Mitt. Lebensm. Hyg.*, im Druck.

<sup>171</sup> Nach T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc.* 1949, 1209, Tab. I.

<sup>172</sup> N. C. CERMESCU, Diss. ETH Zürich 1933; C. WIEGNER, *Trans. Third Int. Congr. Soil Sci.* 3 (1936) 5; R. W. RICHARDSON, *Nature*

Abb. 17. Aufladung und spezieller Aufbau der austauschbaren Ionen Metall-NH<sub>4</sub>-Austauschisothermen an Zeo Carb 215

**Form:** Der Einfluß der Ionenform ist wenig untersucht worden. Verzweigte Peptide werden selektiver als unverzweigte aufgenommen<sup>173</sup>.

**Aufladung:** Mit zunehmender Aufladung der Ionen nimmt die Selektivität zu (Abb. 17)<sup>174</sup>. Die Wertigkeitsregel von SCHULZE und HARDY gilt also auch für den Ionenaustausch<sup>175</sup>. Auch mit zunehmendem Polymerisationsgrad oligomerer Ionen wird die Selektivität für diese größer<sup>176</sup>.

**Spezieller Aufbau:** Mit steigender Polarisierbarkeit und abnehmender Hydratation der Ionen nimmt die Selektivität zu<sup>177</sup>; dies entspricht den lyotropen Ionenreihen nach HOFMEISTER (Abb. 17). Schwermetallionen, die keine Edelgaskonfiguration besitzen, komplexe Ionen<sup>178</sup> und auch manche organische Ionen werden von Ionenaustauschern oft stark fixiert.

322. Art der Ionenaustauscher

Schon geringfügige Veränderungen in der Konstitution der Austauscher können die Selektivitätsverhältnisse stark beeinflussen.

**Partikelgröße und -form:** Diese Faktoren haben auf die Lage des Ionengleichgewichtes praktisch keinen Einfluß<sup>179</sup>.

**Vernetzungsgrad:** In Tab. 10 sind einige Beobachtungen an Silikataustauschern, deren Poren oft sehr ein-

164 (1949) 916; *J. Chem. Soc.* 1951, 910; H. DEUEL, J. SOLMS und L. ANYAS-WEISZ, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 2171; R. M. BARRER, *J. Chem. Soc.* 1950, 2342; T. R. E. KRESSMAN, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 118.

<sup>173</sup> H. BRENNER und CH. BURCKHARDT, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1070.

<sup>174</sup> T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc.* 1949, 1195, Fig. 3, 1202, Fig. 1.

<sup>175</sup> C. WIEGNER, *Trans. Third Int. Congr. Soil Sci.* 3 (1936) 5; T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc.* 1949, 1190, 1201.

<sup>176</sup> R. DERUNGS und H. DEUEL, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 657.

<sup>177</sup> Siehe Ref. 175.

<sup>178</sup> K. A. KRAUS und F. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 984.

<sup>179</sup> E. HÖGFELDT, E. EKEDAH, und I. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 1471.

heitliche Größe besitzen, zusammengestellt<sup>180</sup>. Man erkennt u. a., daß der Austauscher um so größere Ionen aufnehmen kann, je grobmaschiger er ist. Der Montmorillonit, der interlamellare Quellung zeigt, kann selbst polymere Ionen fixieren. Wenn keine Siebeffekte auftreten, werden ja die großen Ionen unbehindert aufgenommen. Daher haben auch unvernetzte, fadenförmige Polyionen eine besonders hohe Selektivität für unvernetzte, fadenförmige Polyionen entgegengesetzten Ladungssinnes<sup>181</sup>. – Im allgemeinen zeigt jedoch ein vernetztes Harz eine höhere Selektivität als der unvernetzte Polyelektrolyt (Abb. 18)<sup>182</sup>. Aber der letztere hat selbst beim Austausch zwischen einwertigen Ionen einen deutlich von 1 abweichenden Selektivitätskoeffizienten. Bei steigendem Vernetzungsgrad wird die Selektivität größer<sup>183</sup>; es wird jedoch dann ein Maximum durchlaufen (Abb. 19)<sup>184</sup>.

Tab. 10. «Porengröße» von Silikataustauschern

Die Austauscher sind nach steigender «Porengröße» geordnet. In gleicher Reihenfolge nimmt auch die Aufnahmefähigkeit für voluminöse Ionen zu

Austauscher	Bemerkungen
Glaselektrode . . .	Nur für $H^+$ permeabel
Ultramarin . . . .	$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$
Chabasit . . . . .	$Li^+ < Na^+ < K^+ > Rb^+ > Cs^+$
Permutit . . . . .	$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$
Montmorillonit . .	Nimmt selbst Proteinmolekeln zwischen den Schichtebenen auf

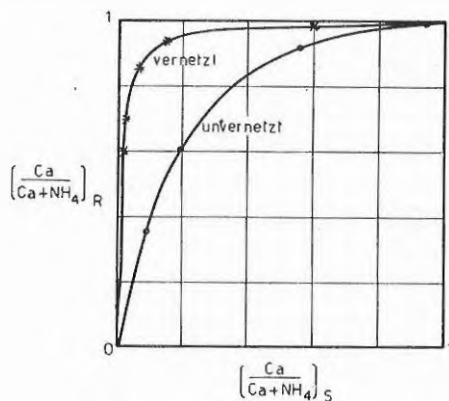


Abb. 18. Vernetzung der Ionenaustauscher  $Ca-NH_4$ -Austauschisothermen an vernetztem und unvernetztem Polyacrylat

<sup>180</sup> F. M. JÄGER, *Trans. Faraday Soc.* 5 (1929) 320; N. C. CERNESECU, Diss. ETH Zürich 1933; G. WIEGNER, *Trans. Third Int. Congr. Soil Sci.* 3 (1936) 5.

<sup>181</sup> H. DEUEL, J. SOLMS und A. DENZLER, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1671.

<sup>182</sup> K. HUTSCHNEKER, 1954, unveröffentlicht.

<sup>183</sup> O. SAMUELSON, Diss. TH Stockholm 1944; D. REICHENBERG, K. W. PEPPER und D. J. McCAULEY, *J. Chem. Soc.* 1951, 493; O. D. BONNER, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 318.

<sup>184</sup> J. I. BUEGEMAN, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1953) 131, Fig. 4.

Tab. 11. Spezieller Aufbau von Kationenaustauschern

Aktive Gruppen der Ionenaustauschharze	$K_{S,Na}^{Li}$	$K_{S,Na}^{K}$
$-SO_3^{(-)}$	0,51	1,25
$-COO^{(-)}$	1,39	0,88
$-PO_3H^{(-)}$	1,54	0,66

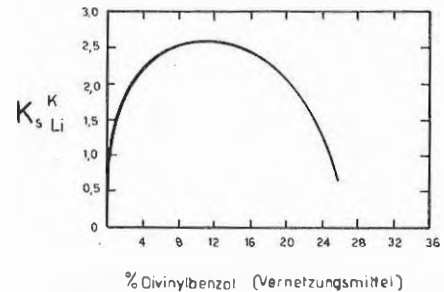


Abb. 19. Vernetzungsgrad der Ionenaustauscher  $K_{S,Na}^{K}$  bei Polystyrolsulfonsäureharzen verschiedenen Vernetzungsgrades

**Austauschkapazität:** Mit steigender Austauschkapazität ist gewöhnlich eine Zunahme der Selektivität zu beobachten<sup>185</sup> (Abb. 20)<sup>186</sup>. Bei gewissen Harzen – z. B. vernetzten Pektinsäuren<sup>187</sup> – und bei manchen austauschbaren Ionen – z. B.  $Ag^{188}$  – sind jedoch auch die umgekehrten Verhältnisse festgestellt worden.

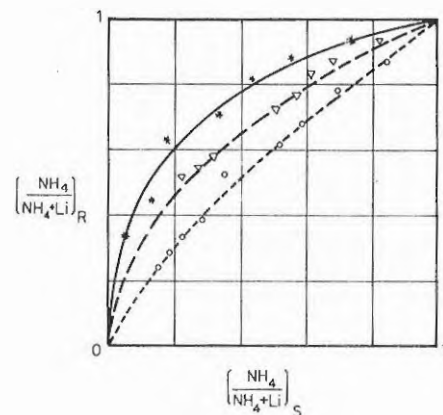


Abb. 20. Austauschkapazität der Ionenaustauscher  $NH_4-Li$ -Austauschisothermen an vernetzten Polycrylaten verschiedener Austauschkapazitäten. Austauschkapazitäten der Harze: --- 2,5 m Äq./g, — — — 3,5 m Äq./g, ————— 5,0 m Äq./g

<sup>185</sup> S. MATTSOON und K. G. LARSSON, *Ann. Roy. Agric. Coll. Sweden* 12 (1944/45) 221; I. KAGAWA und R. KASAHII, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 54 (1951) 177; R. FEINLAND und H. P. GREGOR, *Abstr. 122nd Meeting, Amer. Chem. Soc.* 1952, 8G.

<sup>186</sup> H. DEUEL, K. HUTSCHNEKER und J. SOLMS, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 175, Fig. 3.

<sup>187</sup> H. DEUEL, K. HUTSCHNEKER und J. SOLMS, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 172.

<sup>188</sup> G. E. BOYD, B. A. SOLDANO und O. D. BONNER, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 456.

**Spezieller Aufbau:** Von sehr großer Bedeutung ist die chemische Konstitution der ionogenen Gruppen und des Netzwerkes<sup>189</sup> des Austauschers. Die schwach sauren<sup>100</sup> bzw. schwach basischen Harze<sup>101</sup> sind hochselektiv für H<sup>+</sup>- bzw. OH<sup>-</sup>-Ionen. Carboxylharze erweisen sich als selektiver für Ca<sup>++</sup> als Sulfoniumharze<sup>102</sup>. Während für die Sulfoniumharze die übliche Reihenfolge der Alkaliionen gilt, sind nach BREGMAN und MURATA<sup>103</sup> Phosphoniumharze umgekehrt am selektivsten für Li<sup>+</sup> (Tab. 11)<sup>194</sup>. Harze mit Arsoniumgruppen sind selektiv für vierwertige Metallionen<sup>120</sup>. – Analoges gilt auch für Anionenaustauscher<sup>105</sup>. In Tab. 12<sup>106</sup> sind stark basische Anionenaustauscher – alles quaternäre Ammoniumbasen – miteinander verglichen, die sich nur durch verschie-

dene, am Stickstoff substituierte Alkyl- bzw. Oxyalkylradikale unterscheiden. – Wiederholt hat man festgestellt, daß an Harzen mit chelatbildenden Gruppen Schwermetallionen besonders fest haften. Es liegen hier jedoch bisher wenig zuverlässige Gleichgewichtsmessungen vor (s. Kapitel 265). – In Tab. 13<sup>197</sup> sind einige Polystyrollderivate von SKOGSEID nach steigender K<sup>+</sup>-Selektivität geordnet. Mit zunehmendem Gehalt an Sulfonsäure- und Nitrogruppen nimmt diese Selektivität zu. Das K<sup>+</sup>-selektivste Derivat steht in der Konstitution seiner aktiven Gruppen dem Dipikrylamin nahe.

Tab. 12. Spezieller Aufbau von Anionenaustauschern

Aktive Gruppen der Ionenaustauscherharze	K <sub>S</sub> <sup>Cl</sup> / <sub>OH</sub>
(-) N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	36,4
(+) N(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	31,7
(-) N(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	24,3
(+) N(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH) <sub>3</sub>	4,2
(-) N(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH) <sub>3</sub>	1,95
(+) N(CH <sub>2</sub> -CHOH-CH <sub>2</sub> -OH) <sub>3</sub>	0,95
(+) N(CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH) <sub>3</sub>	0,77

Tab. 13. Spezieller Aufbau von Polystyrolderivaten

K-Selektivität  
Anreicherung von K<sup>+</sup> aus dem Meerwasser

	K <sub>S</sub> <sup>K</sup> / <sub>Σ Na, Ca, Mg</sub>
	1,25
	1,60
	1,70
	1,79
	2,50
	2,54
	2,71
	3,52
	4,10
	6,00

<sup>180</sup> I. KADOMTZEFF, *C. R. Acad. Sci.* 237 (1953) 609.

<sup>100</sup> R. KUNIN und R. E. BARRY, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1269.

<sup>101</sup> R. KUNIN und R. J. MYERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2874.

<sup>102</sup> Siehe Ref. 190.

<sup>103</sup> J. I. BREGMAN und Y. MURATA, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1867.

<sup>104</sup> Nach J. I. BREGMAN, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1953) 135, Tab. 4.

<sup>105</sup> R. KUNIN und F. X. MCGARVEY, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1265; R. M. WHEATON und W. C. BAUMAN, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 1088; S. PETERSON, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1953) 144.

<sup>106</sup> U.S. 2 614 099 (1952).

<sup>107</sup> A. SKOGSEID, *Diss.*, S. 64-7, Oslo 1948.

## 323. Äußere Faktoren

Äußere Faktoren sind häufig ausschlaggebend für das Gelingen einer Ionentrennung. Abb. 21<sup>198</sup> demonstriert die oft festgestellte Tatsache, daß der Selektivitätskoeffizient für mehrwertige gegenüber wenigerwertigen Ionen bei verdünnterer Außenlösung größer ist<sup>199</sup>. Die-

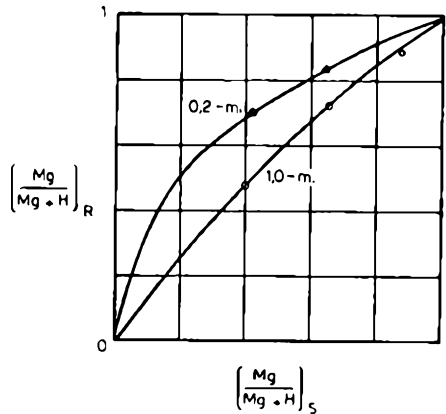


Abb. 21. Gesamtkonzentration an Ionen in der Lösung Mg-II-Austauschisothermen am Ionenaustauscherharz AV bei Gesamtkonzentrationen von 1,0-m. und 0,2-m. Chlorid

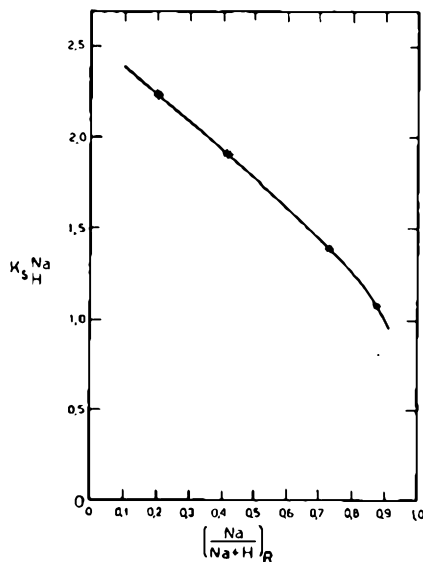


Abb. 22. Konzentrationsverhältnis an austauschbaren Ionen  $K_{S,Na}^{Na,H}$  bei steigender Belegung eines Polystyrolsulfonsäureharzes mit Na

<sup>198</sup> Nach A. SKOGSEID, Diss., S. 62, Fig. 7., Oslo 1948.

<sup>199</sup> E. IVANOVA und R. RABINERSON, *Kolloid-Z.* 63 (1933) 165; L. WIKLANDER, *Ann. Roy. Agric. Coll. Sweden* 14 (1946) 1; N. E. TOPP, *Sci. Progr.* 39 (1951) 640.

<sup>200</sup> L. WIKLANDER, *Ann. Roy. Agric. Coll. Sweden* 14 (1946) 1; *Acta Agric. Scand.* 1 (1951) 190; J. F. DUNCAN und B. A. J. LISTER, *J. Chem. Soc.* 1949, 3285; W. K. LOWEN et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2666; D. REICHENBERG, K. W. PEPPER und D. J. MCCAULEY, *J. Chem. Soc.* 1951, 493; E. HÖGFELDT, *Acta Chem. Scand.* 5 (1951) 1400; *Ark. Kemi* 5 (1952) 147; C. W. DAVIES und G. D. YEOMAN, *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 968, 975.

<sup>201</sup> G. E. BOYD, B. A. SOLDANO und O. D. BONNER, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 457, Fig. 2.

ser Koeffizient ist außerdem meist um so höher für das stärker haftende Ion, je weniger von demselben vorhanden ist<sup>200</sup> (Abb. 22)<sup>201</sup>. Die Art der nichtaustauschbaren Ionen, die den gleichen Ladungssinn wie der Austauscher aufweisen, beeinflussen die Ionenverteilung nur wenig<sup>202</sup>. Bedeutungsvoll sind jedoch die Art des Lösungsmittels<sup>203</sup> und die Art und Menge der Zusätze. Es sei nur angeführt, daß Chelatbildner, wie Citronensäure oder Äthylendiamintetraessigsäure, die Selektivität von Kationenaustauschern für Schwermetallionen stark herabsetzen<sup>204</sup>. Daß die Ionenverteilung im Gleichgewicht auch stark von der Temperatur abhängen kann<sup>205</sup>, zeigen die in Abb. 23<sup>206</sup> wiedergegebenen Bestimmungen.

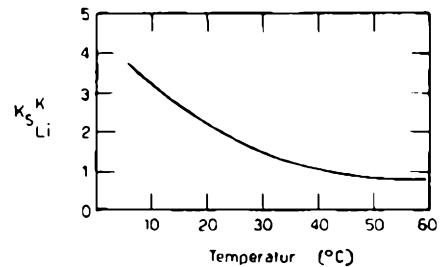


Abb. 23. Temperatur

$K_{S,Li}^{K,Li}$  bei verschiedenen Temperaturen für ein mit 2% Divinylbenzol vernetztes Polystyrolsulfonsäureharz

## 324. Reaktionszeit

Schließlich hängt die Ionenverteilung auch noch von der Reaktionszeit ab, da ja die Ionenaustauschreaktionen Zeitreaktionen sind. Die Gleichgewichte sind zuweilen in wenigen Minuten praktisch erreicht; sie sind aber manchmal selbst nach Monaten noch nicht eingestellt. So ist man oft gezwungen, im Ungleichgewicht zu arbeiten.

Es gilt allgemein, daß Ionen, die im Gleichgewicht sehr stark am Austauscher haften, sehr langsam aufgenommen werden. So wird z. B. beim Austausch von  $K^+$  gegen  $H^+$  das Gleichgewicht viel rascher erreicht als beim Austauscher  $Zn^{++}$  gegen  $H^+$  (Abb. 24)<sup>207</sup>. Bei kurzen Reaktionszeiten wird praktisch noch kein  $Zn^{++}$  aufgenommen. – Für gewisse Trennungen ist es daher sehr vorteilhaft, gerade im Ungleichgewicht zu arbeiten.

<sup>202</sup> E. UNGERER, *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkd.* 10 (1930) 342, 23 (1932) 353; T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc.* 1949, 1190.

<sup>203</sup> G. WIEGNER, *Trans. Third Int. Congr. Soil Sci.* 3 (1936) 5; T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc.* 1949, 1211; G. W. BODAMER und R. KUNIN, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 2577; C. W. KEENAN und W. J. McDOWELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6348; T. SAKAKI und H. KAKIHANA, *Kagaku* 23 (1953) 471, ref. in *Chem. Abstr.* 47 (1953) 10951d; L. KATZIN und E. GEBERT, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 801; T. VERMEULEN und E. H. HUFFMAN, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1658; S. L. BAFNA, *J. Sci. Ind. Res.* 12B (1953) 613, ref. in *Chem. Abstr.* 48 (1954) 8610a; B. SANSONI, *Angew. Chem.* 66 (1954) 330.

<sup>204</sup> *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2769.

<sup>205</sup> G. DICKEL und A. MEYER, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 901.

<sup>206</sup> J. I. BREGMAN, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1953) 142, Fig. 10.

<sup>207</sup> J.-P. CORNAZ, 1954, unveröffentlicht; K. HUTSCHNEKER, 1954, unveröffentlicht.

Aus diesen Andeutungen geht bereits hervor, daß Kenntnisse über die Kinetik des Ionenaustausches auch für praktische Zwecke erforderlich sind.

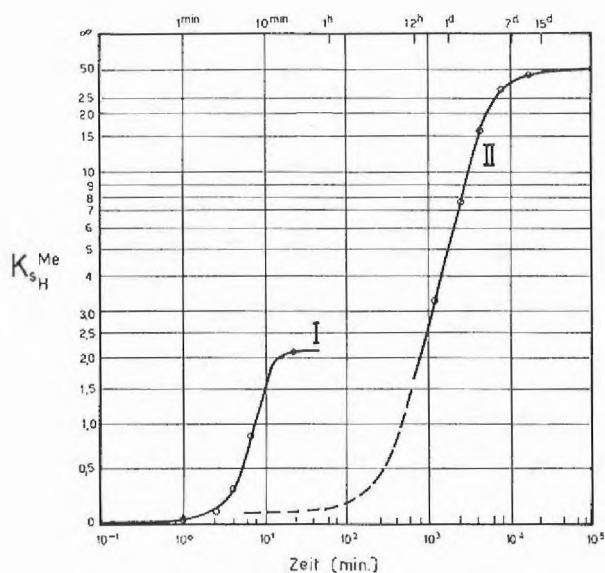


Abb. 24. Reaktionszeit  
 $K_{S_{II}}^{Me}$  zu verschiedenen Zeiten

I:  $K_{S_{II}}^{Ni}$  an Dowex 50 bei 20°C. II:  $K_{S_{II}}^{Zn}$  an Dowex 50 bei 70°C.

Obwohl es sich bei der vorstehenden Arbeit um ein Sammelreferat handelt, sei betont, daß es uns nur dank großzügigen Beiträgen aus dem Weinbaufonds des Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartements möglich war, uns während der letzten Jahre mit Ionenaustauschern zu beschäftigen. Auch an dieser Stelle sei den zuständigen Behörden für die gewährten Unterstützungen bestens gedankt. — Herrn dipl. Ing.-Chem. J.-P. CORNAZ danken wir für seine Mitarbeit.

### Résumé

Les échangeurs d'ions sont caractérisés comme polyélectrolytes insolubles. Leurs contre-ions sont facilement échangés, c.-à-d. remplacés par d'autres ions. Par la séparation très simple des particules insolubles d'échangeurs d'ions de la solution, le phénomène d'échange peut être utilisé dans le but de séparer des ions.

La découverte de la possibilité de synthèse de résines avec le caractère d'échangeurs d'ions par ADAMS et HOLMES (1935) marque une étape très importante dans l'histoire de ces substances, tant pour l'obtention que pour l'application: ces échangeurs d'ions synthétiques sont en effet utilisés ces derniers temps de plus en plus au laboratoire et à l'industrie.

La constitution des échangeurs d'ions. Après l'énumération de quelques:

échangeurs d'ions minéraux naturels,  
échangeurs d'ions organiques naturels,  
dérivés de produits naturels polymères avec le caractère d'échangeurs d'ions et

échangeurs d'ions minéraux synthétiques,

la mode d'obtention par polymérisation des

échangeurs d'ions organiques synthétiques

sera discutée. Ces résines synthétiques sont caractérisées par un réseau tridimensionnel et très poreux. Pour pouvoir le constituer, les produits de départ monomères doivent posséder, en moyenne, un peu plus que deux groupes aptes à réagir dans

la polymérisation: par exemple utilise-t-on très souvent une copolymérisation de molécules avec deux groupes réactifs avec une quantité plus petite de molécules avec quatre groupes réactifs. Polymérisation par condensation et par addition sont utilisées pour la synthèse des résines d'échangeurs d'ions. Les groupes dissociables indispensables dans un échangeur d'ions peuvent être présents déjà dans le monomère, ou ne seront introduits qu'après polymérisation.

La synthèse de quelques échangeurs est discutée plus en détail, tels que:

échangeurs de cations,  
échangeurs d'anions,  
échangeurs ampholytiques,  
échangeurs d'ions possédants une grande sélectivité pour quelques ions déterminés,  
résines décolorantes et  
échangeurs d'électrons.

Les réactions d'échange d'ions. Caractère et quelques types représentatifs de ces réactions sont esquissés. Une répartition asymétrique d'un ion donné entre échangeur et solution peut très souvent être observée; ce n'est que par cette propriété que les échangeurs d'ions trouvent une application si importante.

Les facteurs qui influencent cette répartition entre échangeur et solution sont discutés à l'aide des données expérimentales de la littérature. Les facteurs qui suivent sont traités:

propriétés des ions échangeables

(sens de la charge, dimensions, forme, nombre de charge et constitution spéciale),

propriétés des échangeurs d'ions

(dimension et forme des particules, degré d'entrelacement, capacité d'échange et constitution spéciale),

facteurs extérieurs

(concentration totale en ions de la solution, rapport de concentration des ions échangeables dans la solution, espèce d'ions non-échangeables dans la solution, espèce et quantité d'additions, type de solvant et température) et temps de réaction.

(Les réactions d'échange d'ions dépendent du temps à cause des phénomènes de diffusion. Il est parfois préférable de ne pas attendre l'équilibre complet, en autres termes de travailler sous conditions non-équilibrées.)

Les influences de ces facteurs sur la sélectivité (c.-à-d. la préférence de l'échangeur d'ions pour un ion déterminé) peuvent être formulées en diverses règles.

### Chronique Chronik Cronaca

Redaktionskommission der *Chimia*. Dr. O. KAISER, Basel, Mitglied der Redaktionskommission seit der Begründung unseres Verbandsorgans im Jahre 1947, ist auf eigenen Wunsch von seinem Amt zurückgetreten. Neu in die Kommission aufgenommen wurden: Prof. Dr. E. BRANDENBERGER, Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Zürich; Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH, Universität Zürich; Prof. Dr. R. SIGNER, Universität Bern.

Prof. Dr. GEROLD SCHWARZENBACH, zurzeit Inhaber des Lehrstuhls für anorganische und analytische Chemie an der Universität Zürich, ist vom Bundesrat zum Nachfolger Professor W. D. TREADWELLS an die Eidgenössische Technische Hochschule gewählt worden.

Professor A. I. VIRTANEN, Helsinki, Nobelpreisträger für Chemie (1945), feierte am 15. Januar seinen sechzigsten Geburtstag. Seit einem Studienaufenthalt an der ETH in Zürich bei Professor WIEGNER im Jahre 1920 ist der Jubilar mit der Schweiz eng verbunden geblieben.