

Physikalische Chemie des Ionenaustausches*

Von PD Dr. W. BUSER unter Mitarbeit von Dr. P. GRAF und W. F. GRÜTTER

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

1. Ionenaustauschsysteme und Ionenaustauscher

Die rasche Entwicklung der Ionenaustauschverfahren in den letzten Jahren vollzog sich ganz von der experimentellen Seite her¹. Sie gibt ein typisches Beispiel dafür, wie Praxis und Theorie oft eine Phasenverschiebung aufweisen. Mit der Anhäufung des experimentellen Materials wächst das Bedürfnis nach einer Ordnung und Deutung der zahlreichen Erscheinungen mit Hilfe theoretischer Überlegungen. Das Bestreben läuft auch hier darauf hinaus, die Empirie durch die Berechnung zu ersetzen.

Der Titel dieser Arbeit ist mehr als eine Fragestellung aufzufassen: Mit was für meßbaren Größen lassen sich Ionenaustauschsysteme charakterisieren? Wie weit lassen sich damit die Ionenaustauschvorgänge verstehen und einer Berechnung zugänglich machen? Was für physikalisch-chemische Größen lassen sich mit Hilfe von Ionenaustauschern messen? Die Beantwortung dieser Fragen kann im Rahmen dieser Übersicht nur eine ganz summarische sein.

Ionenaustauschvorgänge sind bei allen möglichen chemischen Umsetzungen anzutreffen; sei es bei Neutralisations-, Fällungs-, Komplexbildungs-, Reduktions- und Oxydationsreaktionen usw. Ionenaustauschvorgänge, wie sie hier zur Diskussion stehen, sind an die Anwesenheit von Polyionen gebunden, die nicht oder wenigstens nur beschränkt diffundieren können. Die Polyionenbildner können löslich oder schwerlöslich, und letztere können flüssig oder fest sein.

Ionenaustauschsysteme: Austauschersysteme mit löslichen Polyionen, wie Polyacrylsäuren und Pektinsäuren, wurden von DEUEL und Mitarbeitern² untersucht. Die Polyionen werden durch eine semipermeable Membran gegen die «Außenlösung» getrennt. Als lösliche Ionenaustauscher sind ganz allgemein Polyelektrolyte zu betrachten, wie z. B. Polystyrolsulfonsäuren³, Vinyltoluolstyrolsulfonsäuren⁴, chloromethylierte und

aminierte Polystyrole⁵, Polyphosphate⁶⁻⁸, Seifenmicellen⁹, Nukleinsäuren¹⁰, die Polyelektrolyte von FUOSS und Mitarbeitern^{11,12} usw.

Systeme mit schwerlöslichen, flüssigen Ionenaustauschern wurden von SMITH und Mitarbeitern beschrieben. Sie benützten unlösliche Polyamine¹³. Mit wässriger Lösung ergibt sich ein Zweiphasensystem, das eine Membran überflüssig macht, was auch für die festen Austauschsubstanzen zutrifft.

Systeme mit festen Austauschern lassen sich außer mit wässriger Lösung auch in Kombination mit nichtwässrigen Lösungen¹⁴⁻²⁰ oder mit Schmelzen^{21,25} (Harnstoff, Acetamid, Benzoesäure) aufbauen, wobei neuartige Trenneffekte möglich sind. Feste Austauscher reagieren auch mit löslichen Polyelektrolyten oder mit anderen festen Austauschsubstanzen²⁷⁻³¹ (*Kontaktaustausch*), sofern für intensive Berührung gesorgt wird.

Im folgenden steht das System feste Austauscher – wässrige Lösung im Vordergrund.

Ionenaustauscher: Wenn die polyionenbildenden Substanzen, die Ionenaustauscher, vom strukturellen Stand-

⁵ G. D. JONES, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 2686.

⁶ E. THILO, *Angew. Chem.* 63 (1951) 508.

⁷ U. SCHINDEWOLF und K. F. BONHOEFFER, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 216.

⁸ U. SCHINDEWOLF, *Z. physikal. Chem.* 1 (1954) 129, 134.

⁹ K. HECKMANN, *Naturwiss.* 40 (1953) 478.

¹⁰ E. HAMMARSTEN, *Biochem. Z.* 144 (1924) 383.

¹¹ R. M. FUOSS und G. I. CATHERS, *J. Polymer Sci.* 2 (1947) 12.

¹² R. M. FUOSS und U. P. STRAUSS, *J. Polymer Sci.* 3 (1948) 246.

¹³ E. L. SMITH und J. E. PAGE, *J. Soc. Chem. Ind.* 67 (1948) 48.

¹⁴ R. J. MYERS, *Ind. Eng. Chem.* 35 (1943) 858.

¹⁵ D. A. ROBINSON und G. F. MILLS, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 2221.

¹⁶ R. FEINLAND und H. P. GREGOR, *Abstr. Amer. Chem. Soc.*, 122nd Meeting, Sept. 1952; zit. in *Ann. Rev. Physic. Chem.* 4 (1953) 373.

¹⁷ H. BRUSSET und M. KIKINDAI, *Chim. analyt.* 34 (1952) 192.

¹⁸ C. W. KEENAN und J. W. McDOWELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6348.

¹⁹ G. W. BODAMER und R. KUNIN, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 2577.

²⁰ T. SAKAKI und H. KAKIHANA, *Kagaku* 23 (1953) 471; *Chem. Abstr.* 47 (1953) 10951.

²¹ L. I. KATZIN und E. GEBERT, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 801.

²² T. VERMEULEN und E. H. HUFFMAN, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1658.

²³ F. S. CHANCE, G. E. BOYD und H. J. GARDER, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1671.

²⁴ *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 161-2; Diskussionsbemerkungen.

²⁵ P. SANSONI, Südwestdeutsche Chemiedozententagung, April 1954; *Angew. Chem.* 66 (1954) 330.

²⁶ O. D. BONNER und J. C. MOOREFIELD, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 555.

²⁷ H. DEUEL, J. SOLMS und L. ANYAS-WEISZ, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 2171.

²⁸ H. DEUEL, L. ANYAS-WEISZ und J. SOLMS, *Experientia* 7 (1951) 294.

²⁹ L. WIKLANDER, *Ann. Roy. Agr. Coll. Sweden* 16 (1951) 154.

³⁰ L. SAUNDERS und R. S. SHRIVASTAVA, *J. Chem. Soc.* 1952, 2111.

³¹ D. R. LEWIS, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1782.

* Zweiter Vortrag, gehalten an der Ionenaustauscher-Tagung am 30. Oktober 1954 in Lausanne; s. auch *Chimia* 9 (1955) 49.

¹ Monographien über Ionenaustausch: a) F. C. NACHOD *et al.*, *Ion Exchange Resins*, New York 1949; b) R. KUNIN und R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins*, New York 1950; c) O. SAMUELSON, *Ion Exchangers in Analytical Chemistry*, Stockholm 1952; d) Soc. Chem. Ind., *Ion Exchange and its Application*, London 1955. Eine Übersicht über zusammenfassende Artikel befindet sich bei e) H. DEUEL und K. HUTSCHNEKER, *Chimia* 9 (1955) 49.

² H. DEUEL, K. HUTSCHNEKER und J. SOLMS, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 172.

³ R. SIGNER und A. DEMAGISTRI, *J. Chim. physique* 47 (1950) 704.

⁴ R. A. MOCK und C. A. MARSHALL, *J. Polymer Sci.* 8 (1954) 263.

punkte aus nebeneinander betrachtet werden, dann läßt sich feststellen, daß vom unlöslichen, regulär kristallisierenden Vertreter des toten Mineralreiches, z. B. Ultramarin³², bis zum löslichen Polyion in der lebenden Zelle, z. B. einem Peptidmolekül, alle möglichen Übergänge vorhanden sind. Ungefähr in der Mitte zwischen den genannten Extremen stehen die sulfonierten Aktivkohlen und die synthetischen Kunstharzaustauscher. Bereits die Ionenaustauscherkristalle mit ihren strukturbedingten Fehlordnungerscheinungen³³ nehmen eine Zwischenstellung zwischen den völlig geordneten Kristallen und der Lösung ein. Die Beziehung zwischen Kunstharzaustauschergel und Lösung ist noch viel naheliegender.

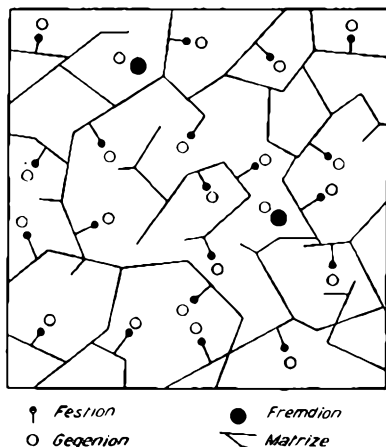


Abb. 1. Kunstharzaustauscher. Schematische Darstellung

Bei einer Kombination der verschiedenen Ionenaustauschsysteme, der zahlreichen Ionenaustauschersubstanzen und der noch zahlreicheren anorganischen und organischen Ionen entsteht eine überaus komplexe Vielfalt von Erscheinungen. Eine Beschränkung drängt sich deshalb von selbst auf. Das Folgende bezieht sich auf die Kunstharzaustauscher, die gegenwärtig im Vordergrund des Interesses stehen.

2. Charakterisierung von Kunstharzaustauschern

2.1. Ermittlung der Art der Festionen durch Titrationskurven

Die wesentlichen Bestandteile des Austauschers sind seine ionogenen Gruppen, die *Festionen*. Bei Kationenaustauschern handelt es sich in der Regel um Säuregruppen: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{CO}_2^-$ oder phenolisches $-\text{O}^-$; bei Anionenaustauschern um Stickstoffbasen: $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NH}^+$, $\equiv\text{N}^+$. Neuerdings werden Kationenaustauscher mit $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PHO}_2^-$ ^{34,36} und $-\text{AsO}_3^{2-}$ ³⁰

³² F. M. JAEGER, *Trans. Faraday Soc.* 25 (1929) 320.

³³ W. BUSER, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2334.

³⁴ J. I. BREGMAN und Y. MURATA, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1867.

³⁵ J. I. BREGMAN, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1954) 125.

³⁶ *Report Chem. Research Lab.* 1952, Teddington, Middlesex, zit. in *Ann. Rev. Phys. Chem.* 5 (1954) 413.

sowie Anionenaustauscher mit $-\text{SO}_3^{37}$ -Gruppen beschrieben. Die chemische Natur der Festionen bestimmt weitgehend die Affinität des Austauschers für die Gegenionen, was besonders bei Kationenaustauschern zum Ausdruck kommt.

Bei Sulfonsäureharzen nimmt die Affinität für die Alkaliionen vom Li^+ zum K^+ zu^{38,39-42}. Bei Phosphorsäureharzen sind die Affinitätsverhältnisse gerade umgekehrt^{34,35}. Diese Umkehr hängt zusammen mit der polarisierenden Wirkung der Kationen und der Polarisierbarkeit der anionischen Gruppen. Die Reihenfolge abnehmender Polarisierbarkeit ist: $\text{PO}_3^{3-} > \text{H}_2\text{O} > \text{SO}_4^{2-}$ ^{34,43}. Das kleine Li^+ -Ion übt im Gegensatz zum großen K^+ -Ion eine stark polarisierende Wirkung aus. Es bevorzugt H_2O vor SO_4^{2-} aber PO_3^{3-} vor H_2O , was die Umkehr in der Reihenfolge der Affinität erklärt³⁶.

Die Festionen im organischen Netzwerk haben in bezug auf ihren Säure- oder Basencharakter ungefähr die gleichen Eigenschaften, die sie im ungebundenen Zustand besitzen. Austauscher mit Sulfonsäuregruppen sind als starke Festsäuren, solche mit quaternären Ammoniumgruppen als starke Festbasen zu bezeichnen. Sie lassen sich ohne weiteres mit Basen^{38,44-47} bzw. Säuren⁴⁷⁻⁴⁹, am besten in Gegenwart von Neutralsalz titrieren. Die Titrationskurven zeigen einen pH-Sprung, der demjenigen bei der Titration von NaHSO_4 oder $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ entspricht. Austauscher mit schwach sauren^{44,46,48-52} oder schwach basischen Gruppen^{39,46,48,53,54} lassen keine rasche direkte Titration zu. Hier führt eine punktweise Titration zum Ziele, wobei für jeden Punkt der Titrationskurve ein besonderer Ansatz (*batch*) gemacht und stets Gleichgewichtseinstellung abgewartet wird^{55,56,71}. Dem gleichen Zwecke dient die *progressive batch-Methode*^{2,57}. Die Gleichgewichtseinstellung dauert Stunden und kann bei Phenol- und Aminharzen Tage⁵⁰ in Anspruch nehmen.

Diese gegenüber den niedermolekularen Produkten stark abweichenden Reaktionsgeschwindigkeiten sind als typischer

³⁷ Holl. Pat. 72245 (1953).

³⁸ O. SAMUELSON, Diss. Tekn. Högskolan Stockholm 1944.

³⁹ L. WIKLANDER, *Kgl. Lantbruks-Högskol. Ann.* 14 (1946) 1.

⁴⁰ W. C. BAUMAN und J. EICHTORN, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2830

⁴¹ T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc.* 1949, 1190.

⁴² H. P. GREGOR und J. I. BREGMAN, *J. Colloid Sci.* 6 (1951) 323.

⁴³ P. H. TEUNISSEN und H. G. BUNGENBERG DE JONG, *Kolloid-Beih.* 48 (1938) 33.

⁴⁴ R. GRIESSBACH, *Angew. Chem., Beih.* 31 (1939).

⁴⁵ O. SAMUELSON, *Svensk. Kem. Tidskr.* 54 (1942) 170.

⁴⁶ W. C. BAUMAN, *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 46.

⁴⁷ R. KUNIN, *Anal. Chem.* 21 (1949) 87.

⁴⁸ R. KUNIN und F. X. MCGARVEY, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1265.

⁴⁹ R. M. WHEATON und W. C. BAUMAN, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 1088.

⁵⁰ R. KUNIN und RUTH E. BARRY, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 1269.

⁵¹ M. HONDA, *J. Chem. Soc. Japan* 71 (1950) 183, 440.

⁵² K. HAAGEN, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 178.

⁵³ R. KUNIN und B. J. MYERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2874.

⁵⁴ N. E. TOPP und K. W. PEPPER, *J. Chem. Soc.* 1949, 3299.

⁵⁵ H. P. GREGOR und J. I. BREGMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 2370.

⁵⁶ H. P. GREGOR, B. R. SUNDHEIM, K. M. HELD und M. H. WAXMAN, *J. Colloid Sci.* 7 (1952) 511.

⁵⁷ J. D. COSGROVE und J. D. H. STRICKLAND, *J. Chem. Soc.* 1950, 1845.

Vernetzungseffekt zu betrachten⁵⁸. So kann die Neutralisation der -COOH-Gruppen nur in dem Umfange vorwärtsschreiten, in dem die Zudiffusion an Fremdelektrolyt (in diesem Falle NaOH) oder die sukzessive Wegdiffusion der wenigen, jeweils im Dissoziationsgleichgewicht vorliegenden freien H⁺ nach außen erfolgt. Die OH⁻ bleiben als Fremdionen um so stärker von der Harzphase ausgeschlossen, je mehr Festionen durch die zunehmende Neutralisation gebildet werden. Bei den schwach basischen Austauschern dürfte neben der Zudiffusion von Fremdelektrolyt (z. B. HCl), die Diffusionsgeschwindigkeit der im Hydrolysegleichgewicht des Austauschers vorliegenden OH⁻ maßgebend sein.

Bei Polyacrylsäure und Polyacrylsäureharzen wurde eine Abhängigkeit der Säurestärke von der Art und Größe der Gegenionen gefunden^{59,60}.

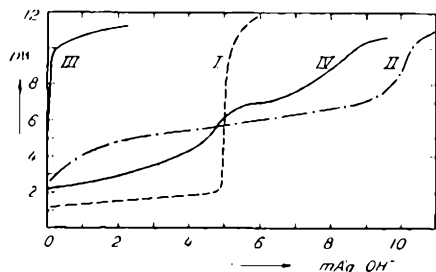


Abb. 2. Titrationskurven⁵⁵. Titration von Kationenaustauschern mit NaOH. Festionen: I -SO₃H; II -COOH; III -OH; IV -PO₃H₂

Aus der Lage der Puffergebiete der Titrationskurve läßt sich die Art der anwesenden Festionen ermitteln⁵⁶.

22. Austauschkapazität

Die Menge der Festionen kann ebenfalls aus der Titrationskurve abgelesen werden. Die Festionenkonzentration legt das Aufnahmevermögen bzw. die Austauschkapazität des Austauschers fest. Sie hat einen großen Einfluß auf die interionischen Wechselwirkungskräfte in der Harzphase und damit auf die Ionenselektivität². So zeigt ein stark vernetztes Sulfonsäureharz bei partieller Desulfonierung eine Abnahme der Selektivität für Na⁺ gegenüber H⁺, die beim 50% desulfonierten Produkt zu einer Selektivitätsumkehr führt⁶¹.

Unter *totaler Austauschkapazität* ist die Gesamtmenge an austauschfähigen Gruppen zu verstehen.

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die totale Kapazität nichts genau Feststehendes ist, sondern auch beim gleichen Produkt von Lieferung zu Lieferung Schwankungen unterworfen sein kann⁶²; außerdem hängt sie vom Wassergehalt ab.

Die *nutzbare Austauschkapazität*⁶³⁻⁶⁶ ist meist kleiner als die totale Austauschkapazität, sie hängt von den Versuchsbedingungen ab; bei schwach sauren und

⁵⁸ Z. Elektrochem. 57 (1953) 182, Diskussion.

⁵⁹ F. BERNSTEIN, Diss. Polytechnic Institute of Brooklyn 1952; zit. in ⁵⁵.

⁶⁰ H. P. GREGOR, L. B. LUTTINGER und E. M. LOEBL, J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 5879.

⁶¹ G. E. BOYD, B. A. SOLDANO und O. D. BONNER, J. Physic. Chem. 58 (1954) 456.

⁶² G. E. BOYD und B. A. SOLDANO, J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 6091.

⁶³ H. STACH, Angew. Chem. 63 (1951) 263.

⁶⁴ M. ZIMMERMANN, Angew. Chem. 64 (1952) 107.

⁶⁵ R. GRIESSRACH, Z. Elektrochem. 57 (1953) 147.

⁶⁶ M. MINDICK, Ind. Eng. Chem. 47 (1955) 96.

Kationenaustauscher:

— Wofalit K: SO₃H-Gruppen

- - - Wofalit C: COOH-Gruppen

· · · Wofalit R: phenolische OH-Gruppen

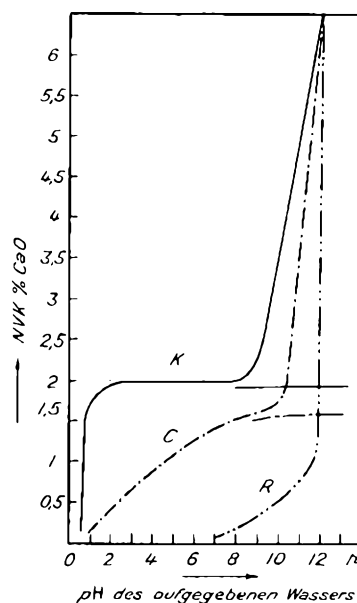
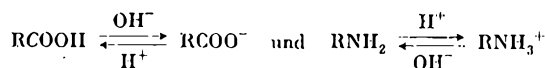


Abb. 3. Austauschkapazität⁶⁵. Nutzbare Volumkapazität (NVK) von Kationenaustauschern in Abhängigkeit vom pH

schwach basischen Harzen insbesondere vom pH-Wert. Carbonsäureharze entwickeln ihr volles Austauschvermögen erst in alkalischer und schwach basische in saurer Lösung, entsprechend den Gleichgewichten



Die *Aufnahmekapazität*, d. h. das Äquivalent an aufgenommenen Ionen ist nicht unbedingt identisch mit der Austauschkapazität, d. h. dem Äquivalent an austauschfähigen Gruppen.

Bei einwertigen Ionen wurde durchwegs die gleiche Kapazität gefunden^{67,67n}, mit Ausnahme großer organischer Ionen, bei denen sich Siebseffekte bemerkbar machen^{67,68} (Tab. I). Die Aufnahmekapazität kann von der Art der Gegenionen abhängig sein. So bindet z. B. Wofalit K mehr Fe- oder Bi- als K-Äquivalente⁶⁹, weil die Schwermetalle basische Salze bilden und komplexartige Bindungen, z. B. mit OH-Gruppen⁶⁹, eingehen können. Auch Fremdionen treten in vermehrtem Maße in die Harzphase ein, wenn die Absättigung der Ladungen mehrwertiger Gegenionen durch die Festionen aus räumlichen Gründen Schwierigkeiten macht⁷⁰.

Die Kapazität von Austauschern kann, abgesehen von ihrer Bestimmung durch Titration, durch Anwendung

⁶⁷ H. P. GREGOR, J. I. BREGMAN, F. GUTOFF, R. D. BROADLEY, D. E. BALDWIN und C. G. OVERBERGER, J. Colloid Sci. 6 (1951) 20.

⁶⁷ⁿ H. P. GREGOR, J. BELLE und R. A. MARCUS, J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 1984.

⁶⁸ R. KUNIN und R. J. MYERS, Discuss. Faraday Soc. 1949, Heft 7, 114.

⁶⁹ K. H. GUSTAVSON, J. Soc. Leather Trades' Chemists 35 (1951) 160; Chem. Abstr. 45 (1951) 9287.

⁷⁰ G. MANECKE und E. OTTO-LAUFENMÜHLEN, Z. physik. Chem. 2 (1954) 336.

Tab. 1. Siebeffekt von Amberlit IRA 400 gegenüber Penicillin in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad⁶⁷

Vernetzungsgrad % DVB *	Totale Austauschkapazität mÄq/g	Penicillin- kapazität mÄq/g
1	3,2	3,2
2	3,1	2,6
3	3,1	2,3
4	2,9	1,8
8	2,6	0,1

* % Divinylbenzol im Ausgangsgemisch

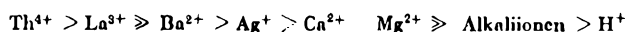
von Elutionsverfahren und Konzentrationsbestimmung im Eluat^{48, 68, 71} oder am Austauschermaterial selbst durch Bestimmung der Gegenionen nach Mineralisierung⁷¹⁻⁷⁶ erhalten werden. Bei Sulfonsäureharzen bzw. Aminharzen wurde die totale Austauschkapazität auch aus dem S- bzw. N-Gehalt des Harzes berechnet, wobei sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ergab^{47, 61}.

23. Leitfähigkeit

Leitfähigkeitsmessungen an Ionenaustauschern geben Aufschluß über die Bindungsverhältnisse zwischen den Festionen und den Gegenionen. Trockene Austauschharze sind schlechte Leiter. Mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt nimmt die Leitfähigkeit sprunghaft zu⁷⁶.

Bei Handelsprodukten mit hoher Kapazität handelt es sich vorwiegend um Ionenleitung; Gleichstrom- und Wechselstromleitfähigkeiten sind identisch^{77, 78}. HEYMAN und O'DONELL⁷⁹ haben die spezifische Leitfähigkeit von Austauschersäulen gemessen, die mit Leitfähigkeitswasser bedeckt waren.

Mit Wasserstoff- und Alkaliionen beladene Austauscher sind gute Leiter und gehören zu den starken Elektrolyten. Die Leitfähigkeit ist geringer als die der entsprechenden Ionen in wässriger Lösung, geht aber ihrer Beweglichkeit proportional. Bei Austauschern mit Silberionen und mit zweiwertigen Ionen (Erdalkalien) und noch ausgeprägter bei solchen mit höherwertigen Ionen nimmt die Leitfähigkeit stark ab. Hier besteht keine Proportionalität mehr zur Beweglichkeit in Wasser. Aus diesen Messungen ergibt sich folgende Reihenfolge der Bindungsfestigkeit:



Deformierbare Ionen wie Ag^+ und höherwertige Ionen zeigen sehr hohe Bindungsfestigkeit, was auf komplex-

⁷¹ S. B. RADDING, R. C. Phillips und N. K. HIESTER, *Anal. Chim. Acta* 11 (1954) 538.

⁷² W. K. LOWEN, R. W. STOENNER, W. J. ARGERSINGER, A. W. DAVIDSON und D. N. HUME, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2666.

⁷³ G. F. SMITH, *Anal. Chim. Acta*, 8 (1953) 397.

⁷⁴ L. W. HOLM und P. SVENSSON, *Acta Chem. Scand.* 8 (1954) 527.

⁷⁵ E. HÖGFELDT und P. KIERKEGAARD, *Acta Chem. Scand.* 8 (1954) 585.

⁷⁶ J. DEDEK, *Sucrerie belge*, 70 (1950) 145; zit. in ⁷⁸.

⁷⁷ K. S. SPIEGLER und C. D. CORYELL, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 106.

⁷⁸ K. S. SPIEGLER, *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953) 303 C.

⁷⁹ E. HEYMAN und I. J. O'DONELL, *J. Colloid Sci.* 4 (1949) 395.

Tab. 2. Äquivalentleitfähigkeiten, gemessen an Phenolsulfonsäureharzen

Ionenart im Austauscher	Wasser ⁷⁰ (22°)	Membran ⁷⁰ (22°)		Säule ⁷⁰ (18°)	
	λ_{∞}	λ	λ_{∞}/λ	λ	λ_{∞}/λ
H^+	336,0	152	2,21	18,3	17,2
Li^+	36,0	13,2	2,72	1,46	22,8
Na^+	47,0	19,9	2,36	1,98	22,0
K^+	69,0	25,5	2,7	2,66	24,3
NH_4^+	69,0	28,1	2,46	3,17	20,4
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	50,0	6,95	7,17	0,52	90
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	56,0	7,65	7,33	0,50	100
$\frac{1}{2} \text{Sr}^{2+}$	56,0	7,75	7,24		
$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$	60,0	6,8	8,82	0,29	190
$\frac{1}{2} \text{Al}^{3+}$	58,0	2,86	20,4		

artige Bindungsverhältnisse bzw. Ionenpaarbildung^{80, 81} schließen läßt. Die Unterschiede zwischen ein- und mehrwertigen Ionen sind bei Sulfonsäureharzen, die kein phenolisches OH enthalten, nicht so ausgeprägt⁷⁷. Messungen an Austauschermembranen^{70, 82-85} ergeben ein ähnliches Bild. Da hier die Messungen am kompakten Austauschermaterial ausgeführt werden, sind die Ergebnisse genauer und besser reproduzierbar. MANECKE und OTTO-LAUPENMÜHLEN⁷⁰ fanden wesentlich höhere Leitfähigkeiten (Tab. 2).

Aus den Leitfähigkeiten wurden mit Hilfe der NERNST-EINSTEINschen Formel Selbstdiffusionskoeffizienten berechnet, die recht gut mit den aus Messungen mit radioaktiven Tracern erhaltenen übereinstimmen⁸⁶. Leitfähigkeit⁷⁰ und Diffusion^{82, 87, 88} nehmen beide mit zunehmender Vernetzung ab.

Die unterschiedliche Beweglichkeit der Ionen im elektrischen Feld läßt sich zu quantitativen Trennungen ausnützen. Wenn eine waagrecht liegende Austauschersäule mit einer Lösung verschiedener Ionen beschickt wird, so ordnen sich die Ionen beim Anlegen einer Gleichspannung. Sie können entsprechend ihrer Beweglichkeit voneinander getrennt werden^{78, 89}. Ionenbeweglichkeiten in Austauschern sind von SCHLÖGL nach verschiedenen Methoden bestimmt worden⁹⁰. Auf Grund der Leitfähigkeit sind Versuche zur elektrolytischen Regeneration von Austauschersäulen gemacht worden^{77, 78}.

24. Quellung

Kunstharzaustauscher zeigen Quellungs- und Entquellungserscheinungen. Das ist eine weitere charakteristische Eigenschaft, die auf dem Wechselspiel des osmotischen Druckes der Ionen im Austauscher mit den

⁸⁰ F. HELFFERICH, *Angew. Chem.* 67 (1955) 13.

⁸¹ P. ROSENBERG, zit. bei ⁸⁰.

⁸² G. MANECKE, *Z. physik. Chem.* 201 (1952) 193.

⁸³ A. G. WINGER, G. W. BODAMER und R. KUNIN, *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953) 178.

⁸⁴ G. MANECKE und K. F. BONHOEFFER, *Z. Elektrochem.* 55 (1951) 475.

⁸⁵ J. T. CLARKE, J. A. MARINSKY, W. JUDA, N. W. ROSENBERG und S. ALEXANDER, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 100.

⁸⁶ K. S. SPIEGLER und C. D. CORYELL, *J. Physic. Chem.* 57 (1953) 687.

⁸⁷ B. A. SOLDANO und G. E. BOYD, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6099.

⁸⁸ G. E. BOYD und B. A. SOLDANO, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6105.

⁸⁹ G. MANECKE, *Naturwiss.* 39 (1952) 62.

⁹⁰ R. SCHLÖGL, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 195.

elastischen Kräften der Kunstharzmatrix beruht. Das *Quellungsvolumen* ist abhängig vom Vernetzungsgrad, von der Festionenkonzentration, von der Art der Gegenionen und von der Konzentration der Außenlösung. Eine Variation dieser Faktoren beeinflusst die Harzvolumina und damit auch die Affinitätsverhältnisse zwischen Austauscher und Gegenionen^{2, 42, 61, 62, 62}.

Unvernetzte Polystyrolsulfonsäure quillt infolge des osmotischen Druckes solange, bis sie das ganze Lösungsmittelvolumen gleichmäßig erfüllt. Vernetzte Produkte können nur begrenzt quellen⁵⁵. Das Quellungsvolumen nimmt mit steigendem Vernetzungsgrad ab. Der Vernetzungsgrad wird durch den Anteil an Divinylbenzol (DVB) im Ausgangsgemisch angegeben, was aber nur eine rohe Definition darstellt. Er kann bei gegebenem Festionengehalt exakter durch Messung der Quellungsvolumina erhalten werden⁶³⁻¹⁰⁰.

Der Einfluß der *Festionenkonzentration* auf die Quellung bei gleichbleibendem Vernetzungsgrad läßt sich an einem Harz mit Carboxylgruppen demonstrieren¹⁰¹. In der Säureform sind praktisch keine Festionen vorhanden, das Harz quillt in Wasser nur wenig, entsprechend der osmotischen Aktivität der wasseraffinen Carboxylgruppen. Hier bestehen analoge Verhältnisse, wie sie bei der Quellung von Polystyrol-divinylbenzol-polymerisaten in organischen Flüssigkeiten festgestellt worden sind⁶³. Mit steigender Salzbildung steigt die Zahl der Festionen, der osmotische Druck und die Quellung nehmen zu, bis bei voller Ionisation ein Quellungsmaximum erreicht ist. Daß dabei gleichzeitig auch die Affinitätsverhältnisse ändern, geht aus der Messung von Gleichgewichten an Polyaeryl-², Pektin-² und Sulfonsäureharzen⁶¹ mit verschiedener Austauschkapazität hervor.

Bei gegebenem Vernetzungsgrad und Festionengehalt nimmt das Äquivalentvolumen des Austauschharzes bei hydratisierten Ionen mit dem Hydrat-Ionenradius zu; bei den Alkalisalzformen in der Reihenfolge $K < Na < Li$ ^{92, 94, 97}. Die Affinität der Ionen zu Sulfonsäureaustauschern nimmt gerade umgekehrt vom K zum Li ab^{26, 78-81, 102, 103}. Bei nicht hydratisierten Ionen nimmt das Äquivalentvolumen des Austauschers mit dem Kristallionenradius zu⁹²; z. B. bei den Stickstoffderivaten in der Reihenfolge $NH_4^+ < (CH_3)_2NH_2^+ < (CH_3)_3N^+ < (C_2H_5)_3N^+ < (C_4H_9)_4N^+$. Hier nimmt die Affinität zu normal vernetzten Sulfonsäureaustauschern von NH_4^+ zum $(C_4H_9)_4N^+$ ^{35, 42, 62, 102} ab. Bei Anionenaustauschern wurde ein Zusammenhang zwischen Quellungsvolumen und partiellem Molvolumen der Anionen festgestellt^{67a}.

Bei großen Ionen und bei Harzen hoher Kapazität, wie etwa beim Amberlit IRC 50 kann es zu irreversibler Quellung kommen, wenn die Überführung in die Salzform in zu konzentrierter

Lösung vorgenommen wird. Ein Teil der Vernetzungsstellen reißt auf, das Harz ändert den Vernetzungsgrad und quillt in viel stärkerem Ausmaße. Es kann sich sogar völlig lösen, wie das bei Polyacrylsäurederivaten angetroffen wurde¹⁰⁴.

Je größer die *Konzentration der Außenlösung* ist, desto mehr wirkt der osmotische Druck der Ionen in der Außenlösung dem osmotischen Druck der Ionen in der Harzphase entgegen. Der Austauscher schrumpft. Wenn er anschließend in verdünntere Lösung gebracht wird, quillt er wieder. Ein normales Sulfonsäureharz besitzt im geschrumpften Zustand, wie es beim Regenerieren mit konz. HCl vorliegt, eine Festionenkonzentration von etwa 4- bis 5-n. Wenn es sich beim Spülen mit H₂O nicht ausdehnen kann, übt es einen Druck von rund 100 at auf die Wände des Behälters aus. Gerade kürzlich wurde über das Zerknallen einer Austauschersäule berichtet, das auf diesen Umstand zurückzuführen war¹⁰⁵.

Die Harzpartikel sind bei Ionenaustauschreaktionen außerordentlich auf Druck und Zugkräfte beansprucht. Im Dauerbetrieb sind nur Harze geeignet, die einen sorgfältigen Herstellungsprozeß hinter sich haben und die aus völlig rissfreien Austauscherkörnern bestehen¹⁰⁶. Deshalb nehmen Kugelpolymerisate immer mehr überhand, die auch mechanisch recht widerstandsfähig sind. Weniger sorgfältig hergestellte Produkte zeigen einen hohen Verschleiß wegen mangelhafter Festigkeit.

Wie CALMON⁶⁰ zeigte, kann das Quellungsvolumen schwach vernetzter Austauscher für analytische Zwecke ausgewertet werden. So zur Bestimmung der Konzentrationen starker Elektrolyte, des pH, des Dissoziationsgrades schwacher Elektrolyte usw.

25. Adsorption

Neben den COULOMB-Kräften zwischen den ionischen Gruppen sind auch VAN DER WAALSsche Kräfte zwischen dem Netzwerk des Austauschers und den gelösten Stoffen wirksam. Dabei spielt die Konstitution des Austauschharzes eine wichtige Rolle. Es zeigte sich, daß bei Anwesenheit phenolischer OH-Gruppen³⁸ die Affinität von Kationenaustauschern für organische Stoffe mit zunehmendem Molekulargewicht ansteigt. Andererseits zeigen Anionenaustauscher ein gutes Adsorptionsvermögen für Phenole und Fettsäuren^{107, 108}. Bei organischen Gegenionen kann es durch eine Überlagerung der Adsorptionskräfte über die Kräfte der interionischen Wechselwirkung zu einer Umkehr in der Reihenfolge der Affinitäten kommen.

Die Affinität substituierter Ammoniumionen sinkt gegenüber einem normal vernetzten Polystyrolsulfonsäureharz (> 5% DVB) mit zunehmendem Molekulargewicht (vgl. Kap. 24). An schwach vernetzten Austauschern (< 5% DVB) oder an Phenolsulfonsäureharzen¹⁰⁰ kehrt sich die Reihenfolge um, die Affinität steigt mit zunehmendem Molekulargewicht, entspre-

⁶¹ D. REICHENBERG, K. W. PEPPER und D. J. McCAULEY, *J. Chem. Soc.* 1951, 493.

⁶² H. P. GREGOR und M. FREDERICK, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1954) 87.

⁶³ P. J. FLORY und J. REHNER, *J. Chem. Physics* 11 (1943) 512, 521.

⁶⁴ H. P. GREGOR, F. GUTOFF und J. I. BREGMAN, *J. Colloid Sci.* 6 (1951) 245.

⁶⁵ H. P. GREGOR, K. M. HEJD und JUDITH BELIN, *Anal. Chem.* 23 (1951) 620.

⁶⁶ K. W. PEPPER, D. REICHENBERG und D. K. HALE, *J. Chem. Soc.* 1952, 3129.

⁶⁷ G. E. BOYD und B. A. SOLDANO, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 162.

⁶⁸ K. W. PEPPER und D. REICHENBERG, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 183.

⁶⁹ C. CALMON, *Anal. Chem.* 24 (1952) 1456; 25 (1953) 490.

¹⁰⁰ K. W. PEPPER, H. M. PAISLEY und M. YOUNG, *J. Appl. Chem.* 1 (1951) 124.

¹⁰¹ H. P. GREGOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 642.

¹⁰² G. E. BOYD, A. W. ADAMSON und L. S. MYERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2836.

¹⁰³ W. BUSER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1635.

¹⁰⁴ J. W. BREITENBACH und H. KARLINGER, *Mh. Chem.* 80 (1949) 312.

¹⁰⁵ F. HELFFERICH, *Chem. Ing. Techn.* 26 (1954) 231.

¹⁰⁶ R. M. WHEATON und D. F. HARRINGTON, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 1796.

¹⁰⁷ H. ANDERS, *Gas- u. Wasserfach* 92 (1951) 238; zit. bei¹⁰⁸.

¹⁰⁸ R. E. ANDERSON und R. D. HANSEN, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 71.

¹⁰⁹ T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc.* 1949, 1208.

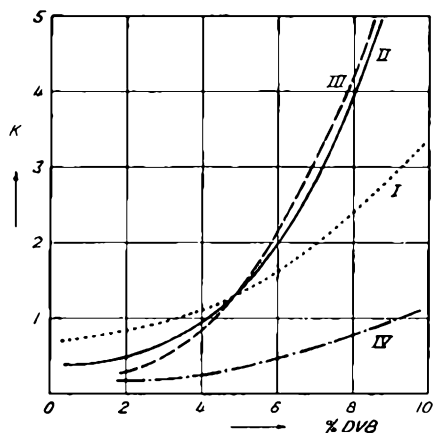


Abb. 4. Einfluß der Adsorption auf die Selektivität³⁵. Selektivitätskoeffizienten organischer Kationen gegenüber Kalium in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad (ausgedrückt in % Divinylbenzol im Ausgangsgemisch). Je größer der κ -Wert, desto mehr wird Kalium im Harz angereichert. I $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$; II $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$; III $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}^+$; IV $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5$.

chend der Regel von TRAUBE, weil sich die Adsorptionskräfte hier verstärkt bemerkbar machen (Abb. 4)³⁵. An Anionenaustauschern, die als Festionen substituierte Ammonium-Kationen enthalten, kommt die Gültigkeit der TRAUBESchen Regel viel allgemeiner zum Ausdruck. Die Affinität zu organischen Anionen steigt meist mit dem Molekulargewicht stark an^{48, 49, 52, 110-112}. Aber auch die Konzentration in der Außenlösung hat einen Einfluß auf die Affinitätsverhältnisse¹¹³.

Die Adsorption von Nichtelektrolyten folgt der FREUNDLICHschen oder LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme. Das Verhältnis von Nichtelektrolytkonzentration im Harz zu Nichtelektrolytkonzentration in Lösung nimmt mit steigender Konzentration an Nichtelektrolyt in der Lösung ab.

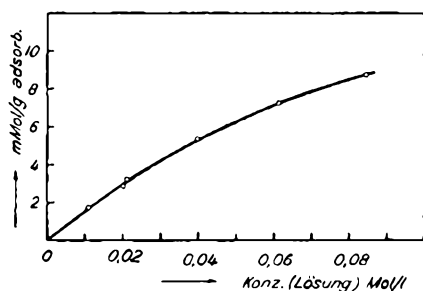


Abb. 5. Adsorption von Nichtelektrolyt¹⁰⁸. Adsorptionsisotherme von p-Nitrophenol an Dowex 1 (Cl⁻-Form bei 25°C)

An Kationenaustauschern werden Fettsäuren um so stärker adsorbiert, je länger die Kohlenstoffkette ist^{110, 114, 116}. Aromatische Verbindungen, wie Benzoesäure, Gallussäure usw. werden stärker adsorbiert als aliphatische^{110, 118}. Die Korngröße des Austauschers hat keinen wesentlichen Einfluß¹¹⁰.

¹¹⁰ C. W. DAVIES und G. G. THOMAS, *J. Chem. Soc.* 1951, 2624.

¹¹¹ S. PETERSON und E. GOWEN, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 2584.

¹¹² S. PETERSON, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1954) 144.

¹¹³ S. PETERSON und R. W. JEFFERS, *Trans. Kentucky Acad. Sci.* 13 (1952) 227; zit. bei¹¹².

¹¹⁴ K. ERLER, *Z. anal. Chem.* 131 (1950) 106.

¹¹⁵ C. W. DAVIES und T. G. JONES, *J. Chem. Soc.* 1951, 2615.

¹¹⁶ J. D. TOLLIDAY, G. W. H. THOMPSON und G. FORMAN, *J. Soc. Leather Trades' Chemists* 32 (1948) 291, 34 (1950) 221; *Chem. Abstr.* 42 (1948) 2918, 44 (1950) 10 362.

Das Studium der Nichtelektrolytadsorption gestattet Rückschlüsse auf den Anteil an «freiem Wasser» im Austauscher zu ziehen. Die Adsorption nimmt mit dem Wassergehalt im Harz zu, woraus zu entnehmen ist, daß das freie Wasser den Nichtelektrolyten gelöst enthält⁹⁸.

Aus der Tatsache, daß bei einer fixen Konzentration in der Außenlösung die Konzentration in der Innenlösung mit zunehmender Vernetzung abnimmt, läßt sich der Schluß ziehen, daß nur ein Teil des Wassers für den Nichtelektrolyten frei verfügbar ist. Ein Teil ist als Hydratwasser der Festionen und Gegenionen gebunden. Die Zahl der gebundenen H₂O-Molekeln wurde pro Sulfonsäuregruppe mit 4 und pro Wasserstoffion mit 5 (untere Grenze) angegeben⁹⁸.

3. Ionenaustauschgleichgewichte

31. Empirische Formeln

Schon seit den Anfängen des Ionenaustausches vor mehr als hundert Jahren¹¹⁷ bemühten sich die Forscher, die Ionenaustauschvorgänge quantitativ zu erfassen und mathematisch zu formulieren. Dabei entstand eine ganze Reihe von empirischen Formeln^{1a, 1b, 1c, 117-119}. Vollerorts betrachtete man die Ionenaustauschvorgänge als Adsorptionserscheinungen und suchte sie mit der FREUNDLICHschen oder LANGMUIRSchen Isotherme oder damit verwandten Beziehungen zu beschreiben. Die Strukturaufklärung der Austauscherminerale mit röntgenographischen Methoden¹²⁰ und vor allem die Synthese organischer Austauscher^{121, 122} erbrachten den Beweis, daß es sich um stöchiometrische Umsetzungen der Ionen in Lösung mit den Ionen im Austauscher handelt. Gestützt auf diese Erkenntnis setzten sich zwei Auffassungen immer mehr zur Interpretation von Ionenaustauschvorgängen durch: Das Massenwirkungsgesetz und das DONNAN-Gleichgewicht.

32. Ionenaustausch und DONNAN-Gleichgewicht

Ein DONNAN-System¹²³ ergibt sich, wenn zwei Elektrolytlösungen durch eine semipermeable Membran voneinander getrennt sind und die eine der Lösungen eine Ionenart enthält, die nicht durch die Membran hindurchdiffundieren kann («Festionen»). Ein solches System zeigt zwei charakteristische Merkmale eines Ionenaustauschsystems. Die Ionen mit gleichem Ladungssinn wie die «Festionen» bleiben mit zunehmender «Festionen»konzentration in steigendem Maße von der Lösung mit den «Festionen» ausgeschlossen (Freundionen). Die Ionen mit entgegengesetztem Ladungssinn (Gegenionen) verteilen sich auf beide Lösungen, indem sie in äquivalenten Mengen austauschen. Sind die «Festionen» Polyionen, dann zeigt dieses System eine weitere für Ionenaustauscher wesentliche Eigenschaft: Die eine Gegenionenart wird gegenüber einer zweiten angereichert, wie das an Systemen mit löslicher Polyacrylsäure, Pektinsäure² und Polystyrolsulfonsäure¹²⁴ gezeigt wurde. Bei vernetzten Polyionen, wie sie die Ionenaus-

¹¹⁷ H. DEUEL und F. HOSTETTLER, *Experientia* 6 (1950) 445.

¹¹⁸ G. WIEGNER, *Koll.-Z.* 36 (1925) 341.

¹¹⁹ Vgl. z. B. H. JENNY, *J. Physic. Chem.* 36 (1932) 2217.

¹²⁰ Vgl. z. B. W. P. KELLEY, *Cation Exchange in Soils*, Reinhold Corp., New York 1948.

¹²¹ B. A. ADAMS und E. L. HOLMES, *J. Soc. Chem. Ind.* 54 (1935) 1.

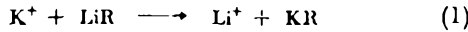
¹²² R. GRIESSBACH, *Angew. Chem.* 52 (1939) 215.

¹²³ G. F. DONNAN, *Z. Elektrochem.* 17 (1911) 572.

¹²⁴ Persönliche Mitteilung von K. HUTSCHNEKER.

tauscher darstellen, ist eine besondere semipermeable Membran überflüssig.

Das DONNAN-Konzept wurde von MATTSON¹²⁶ zur Erklärung des Verhaltens mineralischer Austauscher herangezogen, nachdem schon früher auf die Möglichkeit seiner Anwendung hingewiesen worden war¹²⁶. Auf organisches Austauschermaterial wurde es verschiedentlich angewandt^{38-40, 127}. Für eine Austauschreaktion wie z. B.:



ergehen sich folgende quantitative Zusammenhänge:

$$\left(\frac{Li^+}{K^+}\right)_L = \left(\frac{Li^+}{K^+}\right)_F \quad (2)$$

$$\text{bzw.} \quad \left(\frac{[Li^+]}{[K^+]}\right)_L \left(\frac{[K^+]}{[Li^+]}\right)_F = \left(\frac{\gamma K^+}{\gamma Li^+}\right)_L \left(\frac{\gamma Li^+}{\gamma K^+}\right)_F \quad (3)$$

$(Li^+), (K^+) =$ Aktivitäten; $[Li^+], [K^+] =$ Konzentrationen;
 $\gamma Li^+, \gamma K^+ =$ Aktivitätskoeffizienten; L = Lösung;
 F = feste Phase.

Die Verteilung der Ionen wird durch das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten festgelegt. Damit das DONNAN-Konzept gilt, muß die Ionenkonzentration auf der Seite der Festionen bzw. in der Austauscherphase groß sein gegen die Konzentration der «Außenlösung». Bei steigender Außenkonzentration dringen in steigendem Ausmaße Fremdelektrolyte in die Harzphase ein und zwar steigt das Verhältnis Elektrolyt im Harz zu Elektrolyt in der Lösung mit der Konzentration der Außenlösung an^{40, 42, 85, 94, 128} (Abb. 6), also gerade umgekehrt als bei der Nichtelektrolytadsorption⁹⁸.

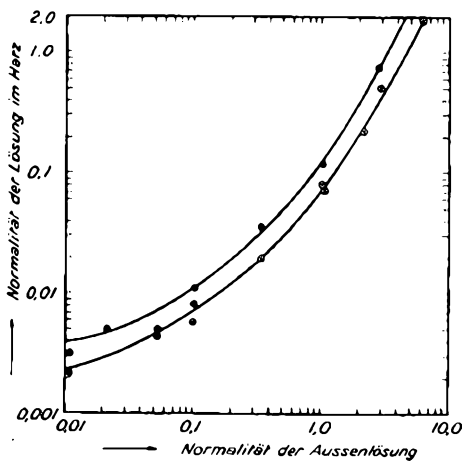


Abb. 6. Fremdelektrolyt in der Harzphase⁴⁰. Abhängigkeit der HCl-Konzentration in der Harzphase von der Außenkonzentration. ● Dowex 30; ○ Dowex 50

Eine quantitative Übereinstimmung wurde nur bei schwach vernetzten Harzen und einwertigen Ionen gefunden³⁸⁻⁴⁰. Mit

¹²⁵ S. MATTSON, *Soil Sci.* 28 (1929) 179.

¹²⁶ O. ARRHENIUS, *J. Amer. Chem. Soc.* 44 (1922) 521.

¹²⁷ C. DU RIETZ, *Diagn. Tekn. Högskolan Stockholm* 1938.

¹²⁸ W. J. ARGESINGER und A. W. DAVIDSON, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 92.

zunehmender Festionenkonzentration ergeben sich beträchtliche Abweichungen^{128a}, was gerade am Beispiel des Ionenpaares Li-K gezeigt wurde⁴². Auch bei mehrwertigen Ionen ist die Übereinstimmung schlecht³⁹. Mit abnehmender Vernetzung ist abnehmende Selektivität zu erwarten, die bei unvernetzten Harzen ganz verschwinden sollte³⁵. Dennoch weisen auch Systeme mit unvernetzten Austauschern ausgeprägte Selektivität auf, wie Versuche von DEUEL und Mitarbeitern^{2, 129} zeigen. Trotz diesen Unstimmigkeiten gibt das DONNAN-Gleichgewicht eine anschauliche qualitative Erklärung für das Verhalten der Ionenaustauscher.

33. Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (MWG)

Der Ionenaustausch zeigt alle Merkmale eines chemischen Gleichgewichtes; er müßte deshalb dem Massenwirkungsgesetz gehorchen. Diese Auffassung wurde wohl erstmals von GANS¹²⁹ im Zusammenhang mit dem Studium von Ionenaustauschreaktionen an synthetischen Austauschersilikaten vertreten. Für eine Reaktion entsprechend Gleichung 1 ergeben sich die Beziehungen:

$$\left(\frac{[K^+]}{[Li^+]}\right)_L \left(\frac{[Li^+]}{[K^+]}\right)_F = K_c \quad (4)$$

$$\text{bzw.} \quad \left(\frac{(K^+)}{(Li^+)}\right)_L \left(\frac{(Li^+)}{(K^+)}\right)_F = K_a \quad (5)$$

$K_c =$ Konzentrationskonstante
 $K_a =$ Thermodynamische Konstante

Bei der Verdünnung der Außenlösung fordert das Massenwirkungsgesetz eine Anreicherung höherwertiger Ionen gegenüber niederwertigeren im Austauscher, was mit dem experimentellen Befund übereinstimmt. Bei Gültigkeit des MWG resultiert nach den Gleichungen 4 bzw. 5 eine Konstante, was bei Gleichgewichten einwertiger Ionen innerhalb enger Grenzen verschiedentlich gefunden wurde.

Weil über die Aktivitätskoeffizienten in der Harzphase kaum Angaben vorliegen, wurden dabei nicht thermodynamische Konstanten (Gleichung 5), sondern Konzentrationskonstanten (Gleichung 4) oder konventionelle Konstanten berechnet^{40, 41, 81, 109, 130-132}.

In den letzten Jahren mehrten sich jedoch Beispiele, die zeigen, daß dem MWG in dieser einfachen Form, wenn überhaupt, dann nur ein sehr begrenzter Gültigkeitsbereich zukommt.

Die Konstanten bzw. Koeffizienten variieren zum Teil sehr stark und ganz verschiedenartig mit der Zusammensetzung der

^{128a} A. KATCHALSKY und I. MICHAELI, *J. Polymer. Sci.* 15 (1955) 69.

¹²⁹ R. GANS, *Z. Mineralog. Geol. Paläontol.* 22 (1913) 699, 728. Über die Anwendung des MWG bei mineralischen Austauschern siehe z. B. E. RAMAN und Mitarbeiter, *Z. anorg. allg. Chem.* 95 (1916) 115, 105 (1919) 81; H. W. KERR, *J. Amer. Soc. Agronomy* 20 (1928) 309; A. P. VANSELOW, *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1932) 1307; J. MÖLLER, *Kolloid-Beih.* 46 (1937) 1.

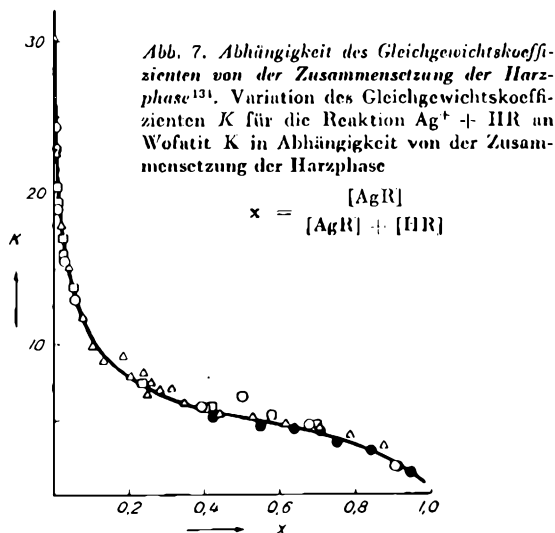
¹³⁰ G. E. BOYD, J. SCHUBERT und A. W. ADAMSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2818.

¹³¹ T. R. E. KRESSMAN und J. A. KITCHENER, *J. Chem. Soc.* 1949, 1201.

¹³² J. F. DUNCAN und B. A. J. LISTER, *J. Chem. Soc.* 1949, 3285; *Discuss. Faraday Soc.* 1949, Heft 7, 104.

¹³³ E. EKEDAH, E. HÖGFELDT und L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 556, 828.

Harzphase^{57, 61, 72, 112, 132-142} (Abb. 7). Auch Versuche, Aktivitätskoeffizienten in der Harzphase in Rechnung zu stellen, ergaben kein restlos befriedigendes Resultat^{128, 132, 133, 135, 140}.



BONNER und Mitarbeiter¹⁴³ berechnen thermodynamische Gleichgewichtskonstanten, indem sie die von der Harzzusammensetzung abhängigen Selektivitätskoeffizienten über den ganzen Bereich der Austauschisotherme integrieren (Tab. 3).

Für die Abweichungen vom MWG sind mehrere Ursachen verantwortlich:

Einmal hängt das Volumen der Austauscherphase und damit die Festionenkonzentration von der Salzform ab. Das Volumen ändert mit der Zusammensetzung der Harzphase, damit ändern auch die interionischen Wechselwirkungskräfte und die Affinitäten¹².

Tab. 3. Reihenfolge der Selektivität $\left(\frac{K_{Mc}}{K_{Li}}\right)$ einwertiger Ionen für Dowex 50, bezogen auf Li (berechnet aus den Gleichgewichtskonstanten $\log K = \int_0^1 \log K_S dx$)¹⁴³

Mc ⁺	4% DVB	8% DVB	16% DVB
Li ⁺	1,00	1,00	1,00
H ⁺	1,30	1,26	1,45
Na ⁺	1,49	1,88	2,23
NH ₄ ⁺	1,75	2,22	3,07
K ⁺	2,09	2,63	4,15
Ag ⁺	4,00	7,36	19,40

¹³⁴ E. HÖGFELDT, E. EKEDÄHL und L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 1471.

¹³⁵ W. J. ARGERSINGER, A. W. DAVIDSON und O. D. BONNER, *Trans. Kansas Acad. Sci.* 53 (1950) 404; zit. bei ¹⁴⁰.

¹³⁶ J. A. MARINSKY, DIRM. Report to the Office of Naval Research Nr. 026-001 (1949); zit. bei ¹³⁷.

¹³⁷ W. STUMM, Diss. Universität Zürich 1952.

¹³⁸ S. FRONAEUS, *Acta Chem. Scand.* 7 (1953) 469.

¹³⁹ O. D. BONNER und V. RHETT, *J. Physic. Chem.* 57 (1953) 254.

¹⁴⁰ A. W. DAVIDSON und W. J. ARGERSINGER, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1954) 105.

¹⁴¹ O. D. BONNER und W. H. PAYNE, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 183.

¹⁴² O. D. BONNER, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 318.

¹⁴³ O. D. BONNER, W. J. ARGERSINGER und A. W. DAVIDSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1044.

Eine weitere Ursache ist darin zu suchen, daß die Maschenweite bei organischen Austauschern nicht einheitlich ist, sondern in einer GAUSS-Verteilung um einen Mittelwert streut^{144, 145}. Jedes Austauscherkorn ist an sich schon ein Gemisch von Austauschern mit unterschiedlicher Maschengröße. Dieser Umstand ist für die starke Zunahme der Affinität für Ionen in Tracermengen mit verantwortlich. In diesem Zusammenhang sei auf die Versuche von BARRER und Mitarbeitern hingewiesen, Austauschgleichgewichte an zeolithischen Kristallen zu bestimmen¹⁴⁶⁻¹⁵⁰. Diese zeigen ein starres Netzwerk mit Poren definierter Größe, so daß in mancher Beziehung einfachere Verhältnisse vorliegen als bei organischen Kunstharzaustauschern.

Abweichungen werden durch den von der Außenkonzentration abhängigen Fremdelektrolytgehalt^{40, 42, 91} und durch Adsorptionserscheinungen verursacht^{130, 139, 140}. Auch die Art der Durchführung des Austauschprozesses beeinflusst die Gleichgewichtsverhältnisse^{151, 152}. Ferner sind Unzulänglichkeiten der Fabrikation in Betracht zu ziehen. Die gelartigen Polymerisationsprodukte sind in ihrer Festionenkonzentration nicht unbedingt einheitlich. Abgesehen von Schwankungen beim Vergleich verschiedener Lieferungen können oft auch innerhalb einer Lieferung Unterschiede im Sulfurierungsgrade festgestellt werden, indem unter Umständen grobe Partikel weniger stark sulfuriert sind als feinere^{72, 153}.

Oder es besteht die Möglichkeit, daß z. B. neben Sulfogruppen etwa Carboxylgruppen oder andere komplexbildende Gruppen als Verunreinigungen in Sulfonsäureharzen anwesend sind^{61, 138}. Bei stark basischen Anionenaustauschern werden neben den quaternären Ammoniumgruppen stets auch einige Procente an schwach basischen Gruppen angetroffen^{49, 97a, 164}.

Wegen diesen Unzulänglichkeiten auf der Materialseite und dem schwer überschaubaren Zusammenwirken der verschiedenartigsten Faktoren ist es für praktische Zwecke am einfachsten, zur Charakterisierung der Ionenselektivitäten Verteilungskoeffizienten (Gleichung 6) oder Selektivitätskoeffizienten als Verhältnis zweier Verteilungskoeffizienten (Gleichung 7) zu bestimmen.

$$K_D = \frac{[Li^+]_F \cdot V}{[Li^+]_L \cdot m} \quad (6)$$

$$K_S = \frac{[K^+]_F / [K^+]_L}{[Li^+]_F / [Li^+]_L} \quad (7)$$

K_D = Verteilungskoeffizient; K = Selektivitätskoeffizient;
 V = Volum der Lösung; m = Gewicht des Austauschers

Für einwertige Ionen ist Gleichung 7 identisch mit Gleichung 4.

Eine Anzahl von Faktoren, die Einfluß auf die Selektivitätskoeffizienten besitzen, kam in den vorhergehenden Abschnitten und im Kapitel 2 zur Sprache. Eine tabellarische Übersicht

¹⁴⁴ K. ÜBERREITER und G. KANIG, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 399.

¹⁴⁵ K. ÜBERREITER, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 188, Diskussionsbemerkung.

¹⁴⁶ R. M. BARRER, *J. Chem. Soc.* 1948, 2158, 1950, 2342.

¹⁴⁷ R. M. BARRER und L. HINDS, *J. Chem. Soc.* 1953, 1879.

¹⁴⁸ R. M. BARRER und D. C. SAMMON, im Druck.

¹⁴⁹ R. M. BARRER und J. D. FALCONER, in Vorbereitung.

¹⁵⁰ R. M. BARRER, W. BUSER und W. F. GRÜTTER, Verh. Schweiz. Chem. Ges. Bern, 27. Februar 1955.

¹⁵¹ L. WIKLANDER, *Acta Agric. Scand.* 1 (1951) 2.

¹⁵² J. WIKLANDER und E. NILSSON, *Acta Agric. Scand.* 11 (1952) 3; *J. Colloid Sci.* 9 (1954) 223.

¹⁵³ W. F. GRÜTTER, Diss. Bern 1955.

¹⁵⁴ H. A. STROBEL und R. W. GABLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5911.

über solche Faktoren haben DEUEL und HUTSCHNEKER^{15c} gegeben. Zum Vergleich von Verteilungs- oder Selektivitätskoeffizienten untereinander muß ihre Bestimmung bei vergleichbarer Harzzusammensetzung und auch bei vergleichbaren Konzentrationen der Außenlösung erfolgen. Erschöpfende Auskunft über die Affinitätsverhältnisse wird durch Ermittlung ganzer *Austauschisothermen* erhalten, was nach dem *batch-Verfahren* allerdings umständlich ist. Rascher führt das *progressive batch-Verfahren*^{2,57}, oder die Titrationsmethode von HÖGFELDT¹⁵⁶ zum Ziele.

34. Neuere Anschauungen

Unter den neueren Bestrebungen zur quantitativen Beschreibung von Ionenaustauschgleichgewichten sind die Ansätze auf thermodynamischer Grundlage hervorzuheben. Diesen Betrachtungen kann Abb. 8 als anschaulicher Ausgangspunkt dienen. Beim Ersatz des

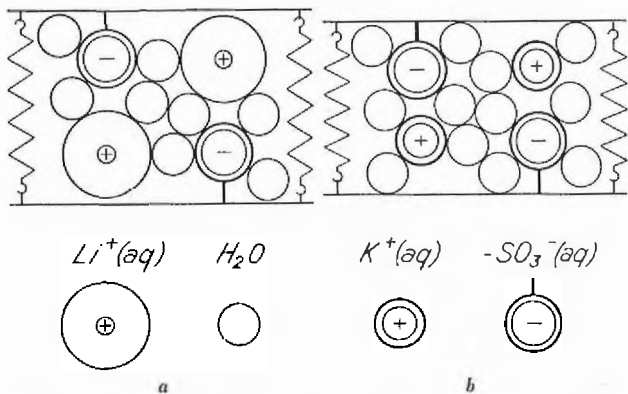


Abb. 8. Abhängigkeit der Quellung von der Ionengröße. Schematische Darstellung eines Sulfonsäureharzes in der Li-Form (a) und in der K-Form (b)

Li-Ions durch das K-Ion mit dem kleineren Hydrationsvolumen schrumpft der Austauscher infolge der elastischen Kräfte der Matrizie, die im Gleichgewicht mit dem osmotischen Druck der Ionen in der Harzphase stehen. Das Harz schrumpft aber nicht um den Betrag der Differenz der Hydrationsvolumina der beiden Ionen, weil gleichzeitig mit dem hydratisierten K-Ion auch noch freie H₂O-Molekeln in die Harzphase eintreten. Die effektive Volumenabnahme ist kleiner. GREGOR^{92, 94, 101, 150} betrachtet die Änderung der freien Energie, die durch die Volumen- und Druckänderungen bei der Quellung und Entquellung verursacht wird, als ausschlaggebend für die Ionenverteilung. GLUECKAUF¹⁵⁷, DUNCAN¹⁵⁸, BOYD und SOLDANO^{97, 158a} stehen auf dem Standpunkt, daß die interionischen Wechselwirkungskräfte der Ionen in der Harzphase überwiegen.

Ausgehend von der GIBBS-DONNAN-Beziehung¹⁵⁹ kann folgende Gleichung abgeleitet werden⁹⁷:

$$\ln K_c = \frac{\pi}{RT} (V_{Li}^0 - V_K^0) + \ln \left(\frac{\gamma^K}{\gamma^{Li}} \right)_L - \ln \left(\frac{\gamma^K}{\gamma^{Li}} \right)_F \quad (8)$$

¹⁵⁵ E. HÖGFELDT, *Acta Chem. Scand.* 6 (1952) 610.
¹⁵⁶ H. P. GREGOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 1293.
¹⁵⁷ E. GLUECKAUF, *Nature* 169 (1952) 22; *Proc. Roy. Soc. (London)* A 214 (1952) 207.
¹⁵⁸ J. F. DUNCAN, *Proc. Roy. Soc. A* 214 (1952) 344.
^{158a} B. SOLDANO und Q. V. LARSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1331.
¹⁵⁹ F. G. DONNAN, *Z. physik. Chem.* 168 A (1934) 369.

Dabei ist K_c durch Gleichung 4 definiert; π = Druckdifferenz zwischen den beiden Phasen; V^0 = stöchiometrisches partielles Molvolumen des Ions im Austauscher im Standardzustand.

Danach wird die Verteilung der Ionen zwischen Austauscher und Lösung durch drei Terme bestimmt: einen Druck-Volum-Term und die beiden Terme der interionischen Wechselwirkung in der Lösung (L), bzw. in der Harzphase (F).

Der osmotische Druck in der Harzphase kann aus der Wasseraufnahme bestimmt werden^{97, 128a}. Die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in der Harzphase können aus osmotischen Daten mit Hilfe der Regel von HARNED¹⁶⁰ berechnet werden^{94, 158, 161-163}. BONNER und Mitarbeiter ziehen *p*-Toluol- und *p*-Äthylbenzolsulfonsäurelösungen zum Vergleich von Aktivitätskoeffizienten heran^{163a}. Sie lassen sich auch aus der Messung von Membranpotentialen an Austauschermembranen erhalten (vgl. Kap. 6). Die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in der Lösung werden nach der Theorie von DEBYE und HÜCKEL erhalten. Dieser Term fällt bei genügend verdünnten Lösungen weg.

Es ist also möglich, aus einigen rein physikalischen Messungen die Verteilung der Ionen in einfachen Fällen zu berechnen. Die Gegenüberstellung von theoretischen und beobachteten Werten zeigt eine befriedigende Übereinstimmung (Tab. 4), wenn die Unzulänglichkeiten auf der Materialsseite in Betracht gezogen werden. Die Harzphase wird dabei als konzentrierte Polyelektrolytlösung betrachtet^{128a, 167, 158, 162, 164, 164a, 164b}, wobei der Dissoziationsgrad der Ionen im Austauscher mit dem in Lösung vergleichbar ist.

Tab. 4. Berechnete und beobachtete K_S -Werte für die Reaktion $Na^+ + HR$ an verschieden stark vernetzten Austauschern

% DVB	K_S berechnet ¹⁵⁷	K_S beobachtet ⁹¹
2	1,18	1,06
5	1,49	1,25
10	2,2	1,75
17	3,2	2,6

ROSENBERG⁸¹ kommt aus Messungen an Ionenaustauschermembranen zum Schluß, daß nicht nur für mehrwertige Kationen, sondern auch für Alkaliionen im Austauscher die scheinbaren Dissoziationsgrade unter 50% liegen. Allein von den COULOMBSCHEN Kräften zwischen den Ionen ausgehend hat PAULEY die Ionenverteilung für schwach vernetzte Harze berechnet¹⁶⁵. Über Ansätze, die von einer Kombination der Thermodynamik und der statistischen Mechanik ausgehen, siehe¹⁶⁶⁻¹⁶⁸.

¹⁶⁰ H. S. HARNED und B. B. OWEN, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solution*, Reinhold Corp., New York 1950.
¹⁶¹ S. W. MAYER, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2292.
¹⁶² C. W. DAVIES u. G. D. YEOMAN, *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 968.
¹⁶³ H. P. GREGOR und M. H. GOTTLIEB, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3539.
^{163a} O. D. BONNER, G. D. EASTERLING, D. L. WEST und V. F. HOLLAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 242.
¹⁶⁴ F. WALL und P. GRIEGER, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 1200, 1206, 1211.
^{164a} B. SOLDANO und D. CHESNUT, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1334.
^{164b} B. SOLDANO, Q. V. LARSON und G. E. MYERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1339.
¹⁶⁵ J. L. PAULEY, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1422.
¹⁶⁶ C. KRISHNAMOORTHY, L. E. DAVIS und R. OVERSTREET, *Science* 108 (1948) 439.
¹⁶⁷ C. KRISHNAMOORTHY und R. OVERSTREET, *Soil Sci.* 69 (1950) 41, 87.
¹⁶⁸ L. E. DAVIS, *J. Colloid Sci.* 5 (1950) 71.

35. Benützung von Ionenaustauschern zur Untersuchung der Eigenschaften von gelösten Stoffen

Ionenaustauscher können herangezogen werden zur qualitativen und quantitativen Untersuchung mancher Eigenschaften gelöster Stoffe. So ist es möglich¹⁶⁰:

- Aktivitäten von Ionen bei Gegenwart von viel Fremdelektrolyt zu messen¹⁶⁰⁻¹⁷¹.
- Die Bildung von Kolloiden, insbesondere von Radiokolloiden, festzustellen und zu untersuchen^{160, 172-176}.
- Den Zustand von Radioelementen in Lösung qualitativ zu prüfen und die Valenz von Kationen zu bestimmen^{180, 197}.
- Die Bildung von kationischen, neutralen und anionischen Komplexen zu verfolgen und Komplexeleichgewichte bzw. Komplexbildungskonstanten zu messen^{98, 177-189}.

¹⁶⁰ J. SCHUBERT, *J. Physic. Chem.* 52 (1948) 340.

¹⁷⁰ J. SCHUBERT, E. R. RUSSELL und L. S. MYERS, *J. Biol. Chem.* 185 (1950) 387.

¹⁷¹ R. E. CONNICK und S. W. MAYER, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 1176.

¹⁷² O. SAMUELSON, *Svensk. Kem. Tidskr.* 57 (1945) 158.

¹⁷³ J. W. RYZNAR, *Ind. Eng. Chem.* 36 (1944) 821.

¹⁷⁴ J. A. AYRES, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2879.

¹⁷⁵ J. SCHUBERT und E. E. CONN, *Nucleonics* 4 (1949) Nr. 6, 2.

¹⁷⁶ J. SCHUBERT und J. W. RICHTER, *J. Colloid Sci.* 5 (1950) 376.

¹⁷⁷ O. SAMUELSON, *Iva* 17 (1944) 9, 17; *Svensk. Kem. Tidskr.* 56 (1944) 277.

¹⁷⁸ K. H. GUSTAVSON, *Svensk. Kem. Tidskr.* 56 (1944) 14, 58 (1946) 2, 274, 62 (1950) 165, 63 (1951) 167, 64 (1952) 137. *J. Colloid Sci.* 1 (1946) 397; *J. Soc. Leather Trades' Chemists* 30 (1946) 264, 34 (1950) 259, 35 (1951) 160, 270; *J. Amer. Leather Chemists Assoc.* 44 (1949) 388, 45 (1950) 536.

¹⁷⁹ R. S. ADAMS, *J. Amer. Leather Chemists' Assoc.* 41 (1946) 552.

¹⁸⁰ E. R. TOMPKINS und S. W. MAYER, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2859.

¹⁸¹ E. R. THEIS und T. C. THORSTENSEN, *J. Intern. Soc. Leather-Trades' Chemists* 31 (1947) 124; *Chem. Abstr.* 41 (1947) 4942.

¹⁸² E. J. SERFASS, E. R. THEIS, T. C. THORSTENSEN und R. K. AGARWAL, *J. Amer. Leather Chemists' Assoc.* 43 (1948) 132; *Chem. Abstr.* 42 (1948) 7075.

¹⁸³ J. SCHUBERT und J. W. RICHTER, *J. Physic. Chem.* 52 (1948) 350; *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 4259.

¹⁸⁴ J. SCHUBERT und A. LINDENBAUM, *Nature* 166, (1950) 913.

¹⁸⁵ J. SCHUBERT, *Anal. Chem.* 22 (1950) 1365; *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 4488; *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 113.

¹⁸⁶ S. W. MAYER und S. D. SCHWARTZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 5106, 73 (1951) 222.

¹⁸⁷ C. E. CROUTHAMEL und D. S. MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1382.

¹⁸⁸ K. STREET und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 2790.

¹⁸⁹ K. A. KRAUS und G. E. MOORE, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 4293, 73 (1951) 9, 13, 2900, 75 (1953) 1475, 1460, 77 (1955) 1383.

¹⁹⁰ G. E. MOORE und K. A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 843.

¹⁹¹ K. A. KRAUS, F. NELSON und J. F. BAXTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2768.

¹⁹² K. A. KRAUS und F. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3273.

¹⁹³ K. A. KRAUS, F. NELSON und G. W. SMITH, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 11.

^{193a} F. NELSON und K. A. KRAUS, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 5916.

^{193b} K. A. KRAUS, F. NELSON, F. B. CLOUGH und R. C. CARLSTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 1391.

¹⁹⁴ S. FRONAEUS, *Acta Chem. Scand.* 5 (1951) 859, 6 (1952) 1200, 7 (1953) 21; *Svensk Kem. Tidskr.* 64 (1952) 317.

¹⁹⁵ I. LEDEN, *Svensk Kem. Tidskr.* 64 (1952) 145.

¹⁹⁶ W. E. BROWN u. W. RIEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1278.

¹⁹⁷ R. M. DIAMOND, K. STREET und G. T. SEABORG, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 1461.

¹⁹⁸ E. BLASIUS und U. WACHTEL, *Z. anal. Chem.* 142 (1954) 341.

¹⁹⁹ D. Jentzsch und I. FROTSCHER, *Z. anal. Chem.* 144 (1955) 17.

4. Kinetik

4.1. Reaktionsgeschwindigkeit

Für die praktische Anwendung von Ionenaustauschern ist neben dem Austauschgleichgewicht auch die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend. Ein Austauscher ist vom praktischen Standpunkte aus als gut zu bezeichnen, wenn die Gleichgewichtseinstellung in wenigen Minuten erfolgt²⁰⁰. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird am besten durch die Halbwertszeit charakterisiert, d. h. durch die Zeit, in der die Hälfte der im Gleichgewicht austauschenden Ionen umgesetzt ist⁹³.

Die Halbwertszeiten betragen bei kleinen Ionen an handelsüblichen Austauschern Bruchteile einer Minute^{50, 93, 94, 200-205}. Eine Ausnahme machen Austauscher mit schwach sauren und schwach basischen Gruppen (vgl. Kap. 21), die in der Säure- bzw. Basenform nur langsam reagieren.

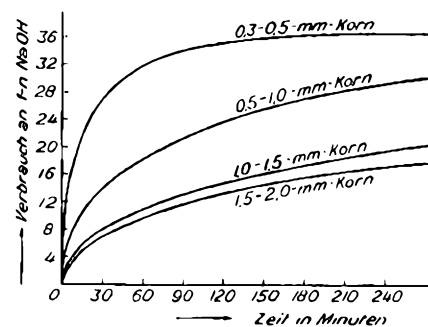
Ein Austauschvorgang nach Gleichung 1 kann in verschiedene Stufen unterteilt werden:

- Zudiffusion von K^+ durch die Lösung an die Oberfläche des Austauscherpartikels.
- Diffusion von K^+ in das Austauscherpartikel hinein.
- Chemische Reaktion.
- Diffusion von Li^+ aus dem Austauscherpartikel an seine Oberfläche.
- Wegdiffusion von Li^+ in die Lösung.

Bei Kunstharzaustauschern fallen chemische Reaktionen nur ausnahmsweise in Betracht, so etwa, wenn Komplexbildung im Austauscher eintritt.

4.2. Selbstdiffusion

Über die Beweglichkeit von Ionen im Austauscher-Netzwerk geben am eindeutigsten Selbstdiffusionsmessungen mit Hilfe radioaktiver Isotopen Auskunft. Dabei fallen verschiedene Komplikationen weg. Bei Selbst-



K-Form (b)

Abb. 9. Korngröße und Reaktionsgeschwindigkeit⁵². Einfluß der Korngröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit eines Karbonsäureharzes mit NaOH

²⁰⁰ G. AUSTERWEIL, *Bull. Soc. Chim. France* 6 (1939) 57.

²⁰¹ G. E. BOYD, L. S. MYERS und A. W. ADAMSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2849.

²⁰² F. C. NACHOD und W. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 1380.

²⁰³ W. JUDA und M. CARRON, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 3295.

²⁰⁴ D. K. HALE und C. REICHENBERG, *Disc. Faraday Soc.* 1949, Heft 7, 79.

²⁰⁵ T. R. E. KRESSMAN und S. A. KITCHENER, *Disc. Faraday Soc.* 1949, Heft 7, 90.

Tab. 5. Selbstdiffusionskoeffizienten D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) und Aktivierungsenergie E

System	D (25°)	E	Lit.
a) Ag^+	$6,42 \cdot 10^{-7}$	5895	62
Na^+	$9,44 \cdot 10^{-7}$	6500	
K^+	$1,34 \cdot 10^{-6}$	5220	
Rb^+	$1,38 \cdot 10^{-6}$	5140	
Cs^+	$1,37 \cdot 10^{-6}$	4790	
Zn^{2+}	$2,89 \cdot 10^{-6}$	7830	
Y^{3+}	$3,18 \cdot 10^{-6}$	7530	
Th^{4+}	$2,15 \cdot 10^{-10}$	7960	
b) Na^+	$1,26 \cdot 10^{-5}$	5840	62
c) Na^+	$8,0 \cdot 10^{-13}$	17700	
d) BrO_3^-	$4,55 \cdot 10^{-7}$	6200	206
Br^-	$1,53 \cdot 10^{-7}$	6000	
Cl^-	$1,25 \cdot 10^{-7}$	6800	
I^-	$3,46 \cdot 10^{-8}$	8800	
WO_4^{2-}	$6,00 \cdot 10^{-8}$	7200	
PO_4^{3-}	$1,55 \cdot 10^{-8}$	8700	

a) Dowex 50 0,6% DVB; b) Na^+ in 1- m NaCl-Lösung; c) Na^+ im festen NaCl bei 350°; d) Dowex 2 6% DVB.

diffusionsmessungen ändert die Zusammensetzung der Harzphase nicht, ihr Volumen bleibt konstant und auch die Aktivitäten bleiben unverändert, weil das diffundierende Ion mit dem Ion im Austauscher chemisch identisch ist.

Über die Größenordnung der Selbstdiffusionskoeffizienten sowie über die Zusammenhänge von Diffusions-

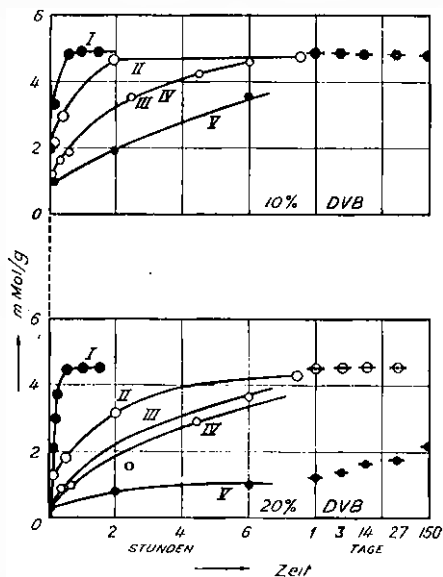


Abb. 10. Ionengröße, Vernetzungsgrad und Reaktionsgeschwindigkeit⁶⁷. Einfluß von Ionengröße und Vernetzungsgrad auf die Reaktionsgeschwindigkeit zweier Polystyrolharze mit Hydroxyden folgender Ionen: I K; II $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$; III $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5$; IV $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$; V $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$

⁶⁷ B. A. SOLDANO und G. E. BOYD, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6099.

geschwindigkeit, Ionengröße, Ionenladung und Vernetzungsgrad geben die Tabelle 5 sowie die Abb. 9 und 10 Auskunft.

Bei Harzen mit substituierten quaternären Ammoniumgruppen beeinflusst die Größe der Substituenten die Diffusionsgeschwindigkeit. In heterionischen Austauschern wird die Diffusion des schnelleren Ions verlangsamt und diejenige des langsameren Ions beschleunigt²⁰⁷. Über die Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten in Austauschern vgl. auch⁶⁰.

43. Geschwindigkeitsbestimmende Vorgänge und Faktoren

Normalerweise sind Diffusionsvorgänge geschwindigkeitsbestimmend für die Austauschreaktion, und dabei gibt es im Prinzip drei Möglichkeiten: Filmdiffusion, Partikeldiffusion oder beides nebeneinander^{102, 201, 206, 208-214}.

Bei guter Konvektion spielt die Diffusion der Ionen durch die Lösung keine Rolle. Bei sehr verdünnten Lösungen ($< 0,01-n$) kann der Nachschub der Ionen aus der Lösung so klein werden, daß sich in einer Adhäsionsschicht um das Austauscherpartikel herum ein Konzentrationsgefälle einstellt. In diesem Falle bestimmt die Diffusion durch diesen NERNST-Film die Reaktionsgeschwindigkeit. In konzentrierteren Lösungen ($> 0,1$) beherrscht die Diffusion durch das Austauscherpartikel die Reaktionsgeschwindigkeit. Zwischen diesen sich mit den Reaktionsbedingungen ändernden Grenzen kann ein Doppelmechanismus wirksam sein, indem sowohl Film- wie Partikeldiffusion die Geschwindigkeit kontrollieren. Wie bei zwei hintereinander geschalteten Widerständen wird der Teilchenfluß in diesem Falle kleiner, als wenn der eine oder andere Mechanismus allein wirksam wäre¹⁰².

Ein einfaches experimentelles Mittel zur Feststellung, ob Partikeldiffusion am geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang beteiligt ist, stellt der Unterbruchstest^{205, 209} dar. Das Austauschexperiment wird während einiger Zeit unterbrochen. Der zeitliche Verlauf der Aufnahme der Ionen zeigt im Falle von Partikeldiffusion bei der Fortsetzung des Experimentes eine Diskontinuität, weil sich in der Zwischenzeit das Konzentrationsgefälle im Partikelinnern ausgleichen konnte. Bei zeitbestimmender Partikeldiffusion ist den Zeitfaktor die nötige Beachtung zu schenken, wenn man Hystereserscheinungen vermeiden will.

Die hauptsächlichsten Faktoren, welche den Reaktionsmechanismus beeinflussen, sind: Verteilungskoeffizienten, Diffusionskoeffizienten, Partikelgröße, Rührgeschwindigkeit, Temperatur und Konzentration der Lösung²⁰⁵. Die ersten beiden Größen sind durch die Wahl des Systems festgelegt. Man hat es jedoch in der Hand, durch die Wahl der übrigen Faktoren den Reaktionsmechanismus zu beeinflussen.

²⁰⁷ B. A. SOLDANO und G. E. BOYD, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 6107.

²⁰⁸ F. C. NACHOD und W. WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 629.

²⁰⁹ R. KUNIN und R. J. MYERS, *J. Physic. Colloid. Chem.* 51 (1947) 1111.

²¹⁰ A. W. ADAMSON und I. J. GROSSMAN, *J. Chem. Physics* 17 (1949) 1002.

²¹¹ I. J. GROSSMAN und A. W. ADAMSON, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 97.

²¹² L. LAPIDUS und N. R. AMUNDSON, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 373.

²¹³ D. REICHENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 589.

²¹⁴ B. A. SOLDANO, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1954) 116.

5. Säulentheorie

51. Säulenverfahren

Die Reaktion zwischen einer Salzlösung und einem Ionenaustauscher läuft nicht vollständig ab. Sie führt stets zu einem Gleichgewichtszustand, der durch den Selektivitätskoeffizienten festgelegt ist. Wenn ein vollständiger Umsatz stattfinden soll, ist es notwendig, die Gleichgewichtslösung immer wieder mit frischem Ionenaustauscher umzusetzen, bis die gewünschte Vollständigkeit im Reaktionsablauf vollzogen ist. Am einfachsten wird dieses Ziel durch Anwendung von Ionenaustauschersäulen erreicht.

Die Säulenmethode geht auf den Anfang dieses Jahrhunderts zurück. 1903 berichtete RÜMPLER²¹⁵ über den Austausch von K in der Melasse gegen Ca, was er mittels Filtration der Lösung durch eine Zeolithschicht erreichte. GANS²¹⁰ benützte um die gleiche Zeit Zeolithsäulen im Laboratorium zur Darstellung schwerzugänglicher Salze. Er hat bereits die Vorteile der Regeneration der Säulen nach dem Rückstromprinzip beschrieben.

Je nach dem Affinitätsunterschied, der zwischen zwei zu trennenden Stoffen besteht, kann die Säulenmethode auf verschiedene Arten durchgeführt werden.

Das *Austauschverfahren* dient zur Trennung entgegengesetzt geladener Ionen. Die Gegenionen in der durchfließenden Lösung werden gegen diejenigen der Säule ausgetauscht (Abb. 11a). Die Fremdionen fließen unbehindert durch.

Das *Elutionsverfahren* dient zur Trennung gleichgeladener Teilchen. Das Ionengemisch wird am oberen Ende auf die Säule aufgebracht und anschließend mit einer geeigneten Elektrolytlösung verdrängt. Die Ionen mit dem kleineren Verteilungskoeffizienten wandern rascher und können am Säulende vorweg aufgefangen werden.

Eine Variante des Elutionsverfahrens ist die *Gradientelution*²¹⁷⁻²²⁵. Dabei wird die Konzentration des Elutionsmittels kontinuierlich gesteigert, wodurch schärfere Fronten und bessere Trenneffekte erreicht werden können. Eine andere Form ist das *Verdrängungsverfahren*²²⁶⁻²²⁸, wobei das Elutionsmittel ein Ion enthält, das in seiner Affinität zum Austauscher zwischen zwei zu trennenden Ionen liegt.

²¹⁵ A. RÜMPLER, Int. Kongr. Angew. Chem., Berlin; 3/59 (1903); Z. 1903, II, 811.

²¹⁰ R. GANS, Jb. Kgl. preuß. geol. Landesanstalt 27 (1906) 63.

²¹⁷ R. ALM, R. I. P. WILLIAMS und A. TISELIUS, Acta Chem. Scand. 6 (1952) 826.

²¹⁸ R. I. P. WILLIAMS, Analyst. 77 (1952) 905.

²¹⁹ K. O. DONALDSON, V. J. TULANE und L. M. MARSHALL, Anal. Chem. 24 (1952) 185.

²²⁰ I. M. MARSHALL, K. O. DONALDSON und F. FRIEDBERG, Anal. Chem. 24 (1952) 773.

²²¹ H. BUSCH, R. B. HURLBERT und V. R. POTTER, J. Biol. Chem. 196 (1952) 717.

²²² A. CIERKIN, F. E. MARTINEZ und M. S. DUNN, J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 1244.

²²³ T. K. LAKSHMANAN und S. LIEDERMAN, Arch. Biochem. Biophys. 45 (1953) 236.

²²⁴ CH. MADER, Anal. Chem. 26 (1954) 566.

²²⁵ R. M. BOCK und NAN-SING LING, Anal. Chem. 26 (1954) 1543.

²²⁶ A. TISELIUS, Ark. Kem. Mineral. Geol. 16 A (1943) Nr. 18.

²²⁷ S. CLAESON, Ark. Kem. Mineral. Geol. 23 A (1946) Nr. 1, 24 A (1946) Nr. 7.

²²⁸ A. TISELIUS und L. HAGDAHL, Acta Chem. Scand. 4 (1950) 394.

Nach dem *Elektrolyt-Vorlaufverfahren* (*Ion exclusion*)²²⁹⁻²³¹ können Elektrolyte von Nichteurolyten oder schwachen Elektrolyten getrennt werden, wie z. B. HCl von HAc auf einem Kationenaustauscher in der H-Form. Cl⁻ bleibt aus der Austauscherphase ausgeschlossen und läuft zusammen mit den zugehörigen H⁺ neben den Austauscherkörnern vorweg. HAc dringt als undissoziiertes Molekül in die Austauscherkörner hinein, wandert entsprechend langsamer und kann anschließend mit H₂O heruntergewaschen werden, worauf die Säule ohne weitere Regeneration zur Aufnahme einer neuen Portion bereit ist.

Große Teilchen lassen sich von kleinen durch ein *Siebverfahren* trennen^{27, 172-174, 232-233}. Polymetaphosphorsäure z. B. wird vom Anionenaustauscher nicht aufgenommen und läuft durch, Phosphat bleibt zurück. Auch ein Siebverfahren, das nach Reaktionsgeschwindigkeit aussieht, ist möglich^{205, 234, 235}. So lassen sich organische Farbstoffe von anorganischen Salzen reinigen.

Über weitere Methoden zur Verwendung von Ionenaustauschersäulen vgl.^{27, 28, 230, 236-239}, über Redoxverfahren²⁴⁰⁻²⁴⁶, über kontinuierlich arbeitende Verfahren^{247-251 a}. Über Isotopentrennung^{251 b}.

52. Graphische Darstellung von Elutionsvorgängen

Bei den Säulenverfahren fließt die Lösung langsam durch die Austauscherschicht. Die Konzentrationen der Ionen in der Lösung und in der Austauscherschicht ändern sich dabei in charakteristischer Weise, was am

²²⁹ R. M. WHEATON und W. C. BAUMAN, Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 228.

²³⁰ R. GRIESSBACH, Angew. Chem. 66 (1954) 17.

²³¹ R. M. WHEATON und W. C. BAUMAN, Ann. N. Y. Acad. Sci. 57 (1954) 159.

²³² O. SAMUELSON, Svensk. Pappersidn. 46 (1943) 583, zit. bei 1^o

²³³ K. T. WILLIAMS und C. M. JOHNSON, Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 16 (1944) 23.

²³⁴ T. R. E. KRESSMAN, J. Physic. Chem. 56 (1952) 118.

²³⁵ B. RICHTER, Jb. f. Textilveredlung 1953, I, 127; zit. bei 2¹⁰.

²³⁶ S. GADDIS, J. Chem. Educat. 19 (1942) 327.

²³⁷ J. WEISS, Nature (London) 166 (1950) 66.

²³⁸ R. C. VICKERY, J. Chem. Soc. Japan (1952) 4357.

²³⁹ S. W. MAYER und E. C. FREILING, J. Amer. Chem. Soc. 76 (1954) 5647.

²⁴⁰ C. F. MILLS und B. N. DICKINSON, Ind. Eng. Chem. 41 (1944) 2842.

²⁴¹ I. H. UPDEGRAFF und H. G. CASSIDY, J. Amer. Chem. Soc. 71 (1949) 407.

²⁴² H. G. CASSIDY, J. Amer. Chem. Soc. 71 (1949) 402; Proc. Nat. Acad. Sci. USA 38 (1952) 934; zit. bei 2⁴⁰.

²⁴³ B. SANSONI, Naturwiss. 39 (1952) 281.

²⁴⁴ M. EZRIM, I. H. UPDEGRAFF und H. G. CASSIDY, J. Amer. Chem. Soc. 75 (1953) 1610.

²⁴⁵ G. MANECKE, Z. Elektrochem. 57 (1953) 189.

²⁴⁶ M. EZRIM und H. G. CASSIDY, Ann. N. Y. Acad. Sci. 57 (1954) 79.

²⁴⁷ G. DICKEL, Z. Elektrochem. 54 (1950) 353.

²⁴⁸ R. C. PHILLIPS, Chem. Eng. 59 (1952) 263.

²⁴⁹ G. DICKEL und G. BÖHM, Z. Elektrochem. 57 (1953) 201.

^{249 a} R. H. MCCORMACK und J. F. HOWARD, Chem. Eng. Progr. 49 (1953) 404.

²⁵⁰ N. K. HIESTER, R. C. PHILLIPS, E. F. FIELDS, R. K. COHEN und S. B. RADDING, Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 2402.

²⁵¹ N. K. HIESTER, E. F. FIELDS, R. C. PHILLIPS und S. B. RADDING, Chem. Eng. Progr. 50 (1954) 139.

^{251 a} N. K. HIESTER und R. C. PHILLIPS, Chem. Eng. 61 (1954) 161.

^{251 b} F. H. SPEDDING, J. E. POWELL und H. J. SVEC, J. Amer. Chem. Soc. 77 (1955) 1393.

übersichtlichsten auf graphischem Wege dargestellt wird. Das Fortschreiten eines Ionenaustauschvorganges läßt sich durch drei veränderliche Größen beschreiben: Die Konzentration der Lösung (c), die Länge der Austauscherschicht (l) und die Zeit (t). Anstelle der Zeit kann bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit die Durchflußmenge (ml) treten:

$$c = f(l, t)$$

Bei der Darstellung dieser Variablen resultieren dreidimensionale Diagramme mit den Koordinaten c, l und t . WEYDE und WICKE²⁵² haben für die Adsorption bzw. Desorption von CO₂ im N₂-Strom an Aktivkohle solche Diagramme aufgestellt, die im wesentlichen die gleichen Merkmale zeigen, wie sie bei Ionenaustauschvorgängen anzutreffen sind. Gewöhnlich begnügt man sich mit einer zweidimensionalen Darstellung, wobei eine der drei Variablen festgelegt wird.

Die *Isoplanen* werden als Schnitte senkrecht zur l -Achse erhalten ($l = \text{konstant}, c = f(t)$). Sie geben den zeitlichen Verlauf der Konzentration der Lösung in einem bestimmten Querschnitt der Austauscherschule. Wählt man zur Betrachtung der Isoplane das Ende der Säule, dann ist sie identisch mit der *Elutionskurve* (Abb. 12) oder *Durchbruchskurve* (Abb. 14)²⁵³.

Die *Isochronen* stellen Schnitte senkrecht zur t -Achse dar ($t = \text{konstant}, c = f(l)$). Sie geben zu bestimmten Zeitpunkten den Konzentrationsverlauf längs der Austauscherschicht wieder (Abb. 11b, 13).

Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

1. Bei den Austausch- und auch bei den Siebverfahren werden Ionen aus der Lösung adsorbiert und dafür Ionen vom Austauscher desorbiert:



Der Vorgang ist in Abb. 11 schematisch dargestellt.

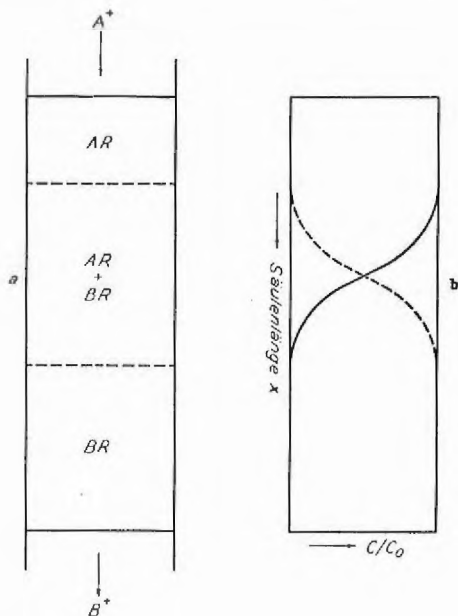


Abb. 11. Austauschverfahren. Schematische Darstellung des Austauschverfahrens (a) und der Isochronen (b)^c. AR = Adsorptionszone von A. BR = Adsorptionszone von B

Wenn es sich darum handelt, A quantitativ zu adsorbieren, interessiert die vordere Front der Adsorptionszone des Stoffes A, d. h. es interessiert der Zeitpunkt, in dem A in der ausfließenden Lösung erscheint. Der Anfangspunkt der Durchbruchskurve wird dabei durch die Empfindlichkeit der Analysenmethode mitbestimmt.

2. Wenn es sich darum handelt, B quantitativ zu desorbieren, interessiert die hintere Front der Adsorptionszone des Stoffes B, die Elutionskurve, wie sie in diesem Fall genannt wird, d. h., es interessiert der Zeitpunkt, in dem der letzte Rest von B die Säule verläßt.

3. Ein dritter Fall, der die beiden bereits genannten in sich vereinigt, liegt vor beim Elutionsverfahren. Hier läßt man eine bestimmte, meist kleine Stoffquantität in Form eines Bandes durch die Säule wandern. Der eine Teil der Isoplane (Ausflußseite) entspricht der Durchbruchskurve und der andere (Einflußseite) der Elutionskurve.

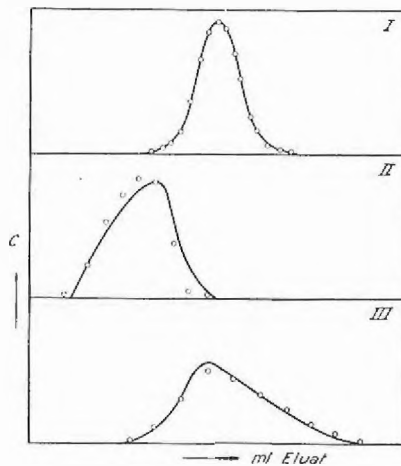


Abb. 12. Elutionskurven. I: Elution von Na auf Dowex 50 (H-Form) mit H⁺ (Gleichgewicht)²⁵¹; II: Elution von H⁺ auf Dowex 50 (Na-Form) mit Na⁺ (Ungleichgewicht)²⁵¹; III: Elution von Na⁺ auf Dowex 50 (H-Form) mit H⁺ (Ungleichgewicht)²⁵¹; Kreise = experimentelle Punkte; Kurven nach Theorie berechnet

Die Form der Durchbruchs- bzw. der Elutionskurve wird durch den Verlauf des Konzentrationsgradienten dc/dl bestimmt, der seinerseits durch die Affinitätsverhältnisse und die Elutionsbedingungen gegeben ist. Je größer der Konzentrationsgradient im Bereiche der Mischzonen ist, desto steiler sind die Isoplanen bzw. Isochronen und desto größer ist die Trennschärfe.

Bei Betrachtung des zeitlichen Fortschreitens einer Front längs der Austauscherschule sind wiederum drei verschiedene Fälle zu unterscheiden:

1. Die Front wandert mit unveränderlichem Konzentrationsgradienten und die Mischzone bewegt sich mit gleichmäßiger Geschwindigkeit und Breite durch die Säule. Das ist angenähert der Fall, wenn der Selektivitätskoeffizient $K_S = 1$ ist.

2. Die Front wandert mit kleiner werdendem Konzentrationsgradienten. Die Mischzone wird breiter. Ihr Kopf wandert schneller als ihr Schwanz. Das tritt ein, wenn $K_S < 1$.

3. Wenn $K_S > 1$ ist, wandert die Front mit größer werdendem Konzentrationsgradienten. Die Mischzone wird schmaler und ihr Kopf wandert langsamer als ihr Schwanz, bis sie einen stationären Zustand erreicht hat,

²⁵² E. WEYDE und E. WICKE, *Koll.-Z.* 90 (1940) 156.

²⁵³ H. DJURFELDT und O. SAMUELSON, *Acta Chem. Scand.* 4 (1950) 165.

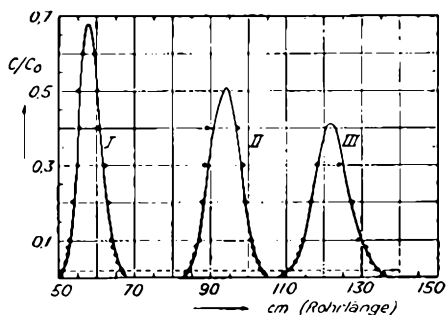


Abb. 13. Einfluß der Diffusion auf die Form der Elutionskurven²⁵⁵. Verteilungsisochronen einer kleinen Portion Iprozenthiger $KMnO_4$ -Lösung beim langsamen Fluß durch ein enges wassergefülltes Rohr. Zur Aufnahme der Kurven I, II und III wurde jeweils die Strömung unterbrochen

worauf sie mit gleichmäßiger Geschwindigkeit und Breite weiterwandert.

Bei den Elutions- und Verdrängungsverfahren sind stets zwei Fronten miteinander kombiniert, wie das in Abb. 12 ersichtlich ist. Bei Tracerkonzentrationen und vollständigen Gleichgewichtsbedingungen nähert sich die Kurvenform der GAUSSschen Fehlerkurve (Abb. 12 I)^{254, 254a}. Eine allmähliche Verbreiterung der Mischzonen ist durch die Diffusion der Ionen bedingt, wie TAYLOR²⁵⁵ bei gelösten Stoffen, die langsam durch Rohre strömen, zeigte (Abb. 13). Eine Abweichung von den Idealbedingungen bewirkt eine asymmetrische Form, wobei je nach den Affinitätsverhältnissen der beiden Ionen Formen wie in Abb. 12, II, oder 12, III, anzutreffen sind.

Die hauptsächlichsten Ursachen für die Abnahme des Konzentrationsgradienten und die Asymmetrie von Elutionskurven sind: Zu grobe Austauscherpartikel (Abb. 14), zu große Durchflußgeschwindigkeit, zu hohe Konzentration der gelösten Stoffe oder des Elutionmittels²⁶⁴. Mit steigender Asymmetrie ist gewöhnlich ein schlechterer Trenneffekt verknüpft²⁶⁸⁻²⁶⁹.

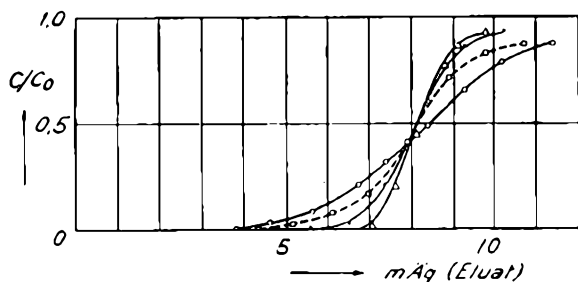


Abb. 14. Einfluß der Korngröße auf den Konzentrationsgradienten²⁵³. Durchbruchkurven bei verschiedenen Partikelgrößen für 0,037-n KNO_3 auf Wofatit K (H-Form)

Δ < 0,25 mm × 0,25-0,5 mm □ 0,5-1,0 mm ○ 1,0-2,0 mm

²⁶⁴ S. W. MAYER und E. R. TOMPKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2866.

^{264a} E. R. TOMPKINS, *Disc. Faraday Soc.* 1949, Heft 7, 232.

²⁵⁵ G. TAYLOR, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 219 (1953) 186.

²⁵⁶ E. R. TOMPKINS, Y. X. KHYM und W. E. COHN, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2769.

²⁵⁷ D. H. HARRIS und E. R. TOMPKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2792.

²⁵⁸ W. E. COHN, G. W. PARKER und E. R. TOMPKINS, *Nucleonics* 3 (1948) 22.

53. Mathematische Behandlung von Ionenaustauschvorgängen

Die Disposition von Säulen-Versuchen wird stark vereinfacht, wenn es gelingt, die Wanderungsgeschwindigkeit der Fronten zu berechnen. Die verschiedenen Theorien, die zu diesem Zwecke aufgestellt worden sind, wurden im Anschluß an analoge Vorgänge entwickelt.

BEATON und FURNAS²⁶⁰ haben versucht, auf den Ionenaustauschvorgang die mathematische Behandlung anzuwenden, wie sie von SCHUMANN²⁶¹ und FURNAS²⁶² für die Wärmeübertragung zwischen festen Stoffen und Gasen ausgearbeitet worden ist. BOYD, MYERS und ADAMSON²⁶¹ haben die Theorie weiterentwickelt und zur Berechnung von Adsorptions- und Desorptionskurven von Alkaliionen benützt. Weitere mathematische Lösungen haben ROSEN^{262a}, GOLDSTEIN²⁶³, BADDOUR und Mitarbeiter²⁶⁴ und GILLILAND und Mitarbeiter²⁶⁵ gegeben.

Ausgehend von der Betrachtung der Gasadsorption an Sorbensschichten hat SILLÉN²⁶⁶ eine Theorie entwickelt, die allgemein die Adsorption an Sorbensschichten beschreibt. Er knüpft damit an die Arbeiten von WICKE und Mitarbeitern^{252, 267} über die Adsorption und Desorption von CO_2 und N_2 an Aktivkohle und Silicagel an. Der Ionenaustausch erscheint dabei als ein Spezialfall, der am Beispiel des Austausches von Ag^+ gegen H^+ untersucht worden ist^{268, 269}. Er gibt Beziehungen an zur Berechnung von Isothermen aus Elutionskurven²⁶⁶.

Die Theorie der Chromatographie ist zuerst von WILSON²⁷⁰ für den Fall einer linearen Austauschisotherme entwickelt worden. DE VAULT²⁷¹, WEISS und Mitarbeiter^{272, 273} und CLAESSEN^{274, 274} haben die Theorie für die Fälle einer nicht linearen Isotherme erweitert. Von SAMUELSON²⁷⁵, GLUECKAUF und Mitarbeitern²⁷⁶⁻²⁷⁹ und DUNCAN und LISTER¹³² wurde sie auf die Verhältnisse beim Ionenaustausch übertragen. GLUECKAUF berechnet Isothermen aus Elutionskurven, DUNCAN und LISTER benützen dazu die Durchbruchkurven.

Unabhängig voneinander haben NACHOD und WOOD^{282, 288}, THOMAS²⁸⁰ und WALTER²⁸¹ für den Ionenaustauschvorgang

²⁵⁸ E. R. TOMPKINS, D. H. HARRIS und Y. X. KHYM, *J. Amer. Chem. Soc.* 71 (1949) 2504.

²⁶⁰ R. H. BEATON und C. C. FURNAS, *Ind. Eng. Chem.* 33 (1941) 1500.

²⁶¹ T. E. W. SCHUMANN, *J. Franklin Inst.* 208 (1929) 407.

²⁶² C. C. FURNAS, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* 24 (1930) 142.

^{262a} J. B. ROSEN, *J. Chem. Physics* 20 (1952) 387.

²⁶³ S. GOLDSTEIN, *Proc. Roy. Soc. A* 219 (1953) 151, 171.

²⁶⁴ R. F. BADDOUR, D. I. GOLDSTEIN und P. ERSTEIN, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 2192.

²⁶⁵ E. R. GILLILAND und R. F. BADDOUR, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 330.

²⁶⁶ L. G. SILLÉN, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* 22 A (1946) Nr. 15; *Ark. Kem.* 2 (1950) 477, 499; *Nature* 166 (1950) 722.

²⁶⁷ E. WICKE, *Koll.-Z.* 86 (1939) 167, 295; 93 (1940) 129.

²⁶⁸ L. G. SILLÉN und E. EKEDAHL, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* 22 A (1946) Nr. 16.

²⁶⁹ E. EKEDAHL und L. G. SILLÉN, *Ark. Kem. Mineral. Geol.* 25 A (1947) Nr. 4.

²⁷⁰ J. W. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 62 (1940) 1583.

²⁷¹ D. DE VAULT, *J. Amer. Chem. Soc.* 65 (1943) 532.

²⁷² J. WEISS, *J. Chem. Soc.* 1943, 297.

²⁷³ A. C. OFFORD und J. WEISS, *Disc. Faraday Soc.* 1949, Heft 7, 26.

²⁷⁴ S. CLAESSEN, *Disc. Faraday Soc.* 1949, Heft 7, 34.

²⁷⁵ O. SAMUELSON, *Svensk. Kem. Tidskr.* 53 (1941) 422.

²⁷⁶ E. GLUECKAUF, *Nature* 156 (1945) 205, 748, 160 (1947) 301, 166 (1950) 775; *Proc. Roy. Soc. A* 186 (1946) 35; *J. Chem. Soc.* 1947, 1302, 1321, 1949, 3280; *Disc. Faraday Soc.* 1949, Nr. 7, 12.

²⁷⁷ E. GLUECKAUF, K. H. BAKER und G. P. KYTT, *Disc. Faraday Soc.* 1949, Nr. 7, 199.

²⁷⁸ J. T. COATES und E. GLUECKAUF, *J. Chem. Soc.* 1947, 1308.

²⁷⁹ E. GLUECKAUF und J. T. COATES, *J. Chem. Soc.* 1947, 1315.

²⁸⁰ H. C. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 1664; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 49 (1948) 161.

²⁸¹ J. E. WALTER, *J. Chem. Physics* 13 (1945) 332.

einen dimolekularen Reaktionsmechanismus angenommen. Die mathematische Behandlung des Problems von THOMAS²⁸² basiert einerseits darauf und andererseits auf der Annahme, daß Partikeldiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang ist. Die für den allgemeinen Fall abgeleiteten Gleichungen sind zwar etwas kompliziert, aber HIESTER und VERMEULEN²⁸³ zeigten, wie ihre praktische Anwendung durch die Einführung von Hilfsfunktionen vereinfacht werden kann. Sie haben die Theorie in der Folge auch auf Elutionsvorgänge im Ungleichgewicht ausgedehnt^{284, 285}, VERMEULEN und Mitarbeiter erweiterten sie für Säulenverfahren mit nichtwässrigen Lösungsmitteln^{286, 287}. Eine neue Dreiphasen-Ionenaustauschtheorie hat CARLSON²⁸⁸ entwickelt zur Berechnung der Elutionsvorgänge mit organischen Lösungsmitteln.

Für den praktischen Chemiker ist von allen Ansätzen vielleicht die Plattentheorie am anschaulichsten. Sie ist für die Vorgänge bei der Destillation in Rektifizierkolonnen entwickelt worden. MARTIN und SYNGE²⁸⁹ haben sie mit Erfolg auf die Chromatographie übertragen. Auf Ionenaustauschprobleme ist sie von MAYER und TOMPKINS²⁵³ angewandt worden. Ihre Brauchbarkeit für die Trennung von Tracerquantitäten ist verschiedentlich demonstriert worden^{251, 254a, 290, 291}.

Über weitere Ansätze zur rechnerischen Behandlung der Vorgänge in Austauschersäulen vgl.²⁹²⁻³⁰⁰. Über die Anwendung von Rechenmaschinen zur Berechnung von Säulenvorgängen vgl.³⁰¹⁻³⁰³.

6. Austauschermembrane

Ionenaustauscher wirken als Ionensiebe, sie zeigen selektive Permeabilität. Ein Kationenaustauscher ist im Idealfall nur für Kationen durchlässig, ein Anionenaustauscher nur für Anionen. Es war daher naheliegend, Ionenaustauscher in Plattenform herzustellen, um damit semipermeable Membranen zu erhalten^{83, 304-311}. Damit

Semipermeabilität vorhanden ist, muß die Außenkonzentration im Vergleich zur Festionenkonzentration klein sein. Mit steigender Außenkonzentration nimmt der Fremdelektrolytgehalt und damit die Permeabilität für die Fremdionen zu (vgl. Kap. 32).

61. Elektrochemisches Verhalten

Austauschermembrane sind von ganz besonderem Interesse für den Elektrochemiker. Sie eignen sich zur Messung von Ionenleitfähigkeiten⁸²⁻⁸⁴ und Ionenbeweglichkeiten⁹⁰ (vgl. Kap. 23). An einer Membran, die beidseitig von Elektrolytlösung bespült ist, bildet sich ein Membranpotential aus, das theoretisch berechnet werden kann^{306, 312-323}.

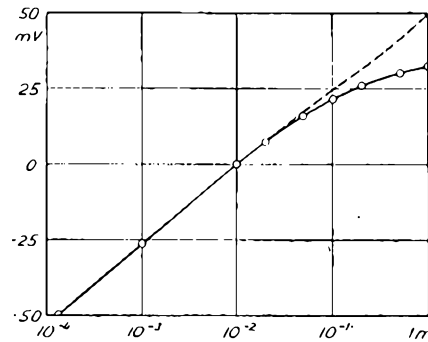


Abb. 15. Membran als Ba-Elektrode⁷. Auf der einen Seite der Membran befindet sich BaCl₂ in 0,01-m Lösung; auf der andern Seite in verschiedener Konzentration. Abszisse BaCl₂-Konzentration; Ordinate gemessenes (ausgezogene Kurve) und theoretisches (gestrichelte Kurve) Potential

Das Membranpotential setzt sich aus drei Einzelpotentialen zusammen, den beiden DONNAN-Potentialen an den Grenzflächen Membran-Elektrolyt und dem Diffusionspotential innerhalb der Membran. Wenn die Festionenkonzentration groß ist gegenüber den Konzentrationen der Außenlösungen,

²⁸² H. C. THOMAS, in *Ion Exchange* von F. C. NACHOD, siehe ¹⁴.
²⁸³ N. K. HIESTER und T. VERMEULEN, *J. Chem. Physics* 16 (1948) 1087.
²⁸⁴ N. K. HIESTER und T. VERMEULEN, *Chem. Eng. Progr.* 48 (1952) 505.
²⁸⁵ T. VERMEULEN und N. K. HIESTER, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 636.
²⁸⁶ T. VERMEULEN und E. HUFFMAN, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1658.
²⁸⁷ T. VERMEULEN, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1664.
²⁸⁸ G. CARLSON, *Acta Chem. Scand.* 8 (1954) 1673.
²⁸⁹ A. J. P. MARTIN und R. L. M. SYNGE, *Biochem. J.* 35 (1941) 1385.
²⁹⁰ E. R. TOMPKINS, *J. Chem. Educat.* 26 (1949) 32, 92.
²⁹¹ J. BEUKENKAMP und W. RIEMAN III, *Anal. Chem.* 22 (1950) 582.
²⁹² J. DU DOMAINE, R. L. SWAIN und O. A. HOUGEN, *Ind. Eng. Chem.* 35 (1943) 546.
²⁹³ E. W. THIELE, *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 646.
²⁹⁴ J. M. KLOTZ, *Chem. Rev.* 39 (1946) 241.
²⁹⁵ N. R. AMUNDSON, *J. Physic. Chem.* 52 (1948) 1153.
²⁹⁶ S. R. BRINKLEY, *J. Appl. Physics* 18 (1948) 582.
²⁹⁷ W. M. SMIT, *Disc. Faraday Soc.* 1949, Heft 7, 38.
²⁹⁸ Y. FUKUDA und K. KAWAZOE, *Chem. Eng. Chem. Machin.* (Tokio) 7 (1949) 114; zit. in ³⁰⁰.
²⁹⁹ K. SATAKE, *J. Japan Chem.* (7) 3 (1949) 2; zit. in ³⁰⁰.
³⁰⁰ J. FUJITA, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 949.
³⁰¹ J. B. ROSEN und W. E. WINSCHIE, *J. Chem. Physics* 18 (1950) 1578.
³⁰² A. ROSE, R. J. LOMBARDO und T. J. WILLIAMS, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 2454.
³⁰³ A. OPLER, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 2621.
³⁰⁴ W. S. ALBRINK und R. M. FUOSS, *J. Gen. Physiol.* 34 (1949) 453.
³⁰⁵ M. R. J. WYLLIE, *Chem. Ing. News* 27 (1949) 1797.
³⁰⁶ M. NAGASAWA, *J. Chem. Soc. Japan* 70 (1949) 4; 71 (1950) 82, 197; zit. in *Ann. Rev. Phys. Chem.* 4 (1953) 373.

³⁰⁷ K. SOLLNER, *J. Elektrochem. Soc.* 97 (1950) 139 C.
³⁰⁸ S. TAJIMA und Y. KOSAKA, *J. Elektrochem. Soc. Japan* 18 (1950) 363; zit. in *Ann. Rev. Physic. Chem.* 4 (1953) 373.
³⁰⁹ T. R. E. KRESSMAN, *Nature* 165 (1950) 568.
³¹⁰ M. R. J. WYLLIE und H. W. PATNODE, *J. Physic. Chem.* 54 (1950) 204.
³¹¹ W. JUDA und W. A. McRAE, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 1044.
³¹² T. TEORELL, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 33 (1935) 282; *Z. Elektrochem.* 55 (1951) 460.
³¹³ K. H. MEYER und J. F. SIEVERS, *Helv. Chim. Acta* 19 (1936) 649, 665.
³¹⁴ C. KALAUCH, *Koll.-Z.* 112 (1949) 21.
³¹⁵ Y. KOBATAKE und M. NAGASAWA, *J. Chem. Soc. Japan* 72 (1951) 378; zit. bei ³¹⁶.
³¹⁶ M. NAGASAWA und Y. KOBATAKE, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 1017.
³¹⁷ G. SCHMID und H. SCHWARZ, *Z. Elektrochem.* 55 (1951) 684, 56 (1952) 35.
³¹⁸ G. SCHMID, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 181.
³¹⁹ F. HELFFERICH, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 947.
³²⁰ R. SCHLÖGL und F. HELFFERICH, *Z. Elektrochem.* 56 (1952) 644.
³²¹ G. E. KIMBALL, M. CUTLER und H. SAMUELSON, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 57.
³²² A. J. STAVERMANN, *Trans. Faraday Soc.* 48 (1952) 176.
³²³ G. SCATCHARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 2883.
³²³ W. F. GRAYDON und R. J. STEWART, *J. Physic. Chem.* 59 (1955) 86.

wird das Diffusionspotential klein, und das Membranpotential wird durch die beiden DONNAN-Potentiale bestimmt. Für die permeablen Ionen gilt in diesem Falle die NERNSTsche Formel:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (9)$$

$a_1, a_2 =$ Aktivitäten der permeablen Ionen
beidseits der Membran

Eine Austauschermembran kann als *Membranelektrode* zur Bestimmung von Ionenaktivitäten dienen^{7, 84, 85, 308, 309, 324-331}, ähnlich wie die Glaselektrode für die Messung von Wasserstoffionenaktivitäten benutzt wird (Abb. 15). Dabei können Aktivitäten von Ionen bestimmt werden, für die keine andern elektrometrischen Methoden verfügbar sind. Membranpotentiale an Ionenaustauschern in flüssigem NH_3 wurden von BERGIN und HEYN gemessen³³². Bei Verwendung zweier verschiedener oder gemischter Elektrolyte beeinflussen alle permeablen Ionen das Potential³²⁴⁻³²⁸. Dadurch wird die Brauchbarkeit der Membranelektrode begrenzt.

Aus den Membranpotentialen lassen sich auch die Aktivitätskoeffizienten des Membranelektrolyten ermitteln^{70, 84, 327-328}, deren Kenntnis für die Berechnung der Ionenverteilung zwischen Austauscher und Lösung erwünscht ist (vgl. Kap. 33 und 34).

Ein interessantes Experiment wurde von BONHOEFFER und Mitarbeitern ausgeführt³³³. Sie ersetzen in einer wässrigen Konzentrationskette die Ionenaustauschermembran durch eine «Ölphase» (Chinolin/Chinolinhydrochlorid) und zeigten, daß die Ölphase die Rolle einer Ionenaustauschermembran übernimmt. Die Analogie beruht darauf, daß die ocliphilen Chinolin-Kationen, ähnlich wie Festionen, auf die Ölphase beschränkt bleiben.

62. Praktische Verwendungsmöglichkeiten

Für semipermeable Membranen steht ein vielversprechendes Arbeitsfeld bei Elektrodialyseprozessen offen^{78, 334-336}.

Zellen mit Anionen- und Kationenaustauschermembranen gestatten die Herstellung freier Basen oder Säuren aus ihren Salzen³³⁰, oder die Entsalzung wässriger

³³⁴ G. MANECKE, *Z. Elektrochem.* 55 (1951) 672.

³³⁵ M. R. J. WYLLIE, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 67.

³³⁶ M. R. J. WYLLIE und S. L. KANAAN, *J. Physic. Chem.* 58 (1954) 73.

³³⁷ K. F. BONHOEFFER, L. MILLER und U. SCHINDEWOLF, *Z. physik. Chem.* 198 (1951) 270.

³³⁸ K. F. BONHOEFFER und U. SCHINDEWOLF, *Z. physik. Chem.* 198 (1951) 281.

³³⁹ W. JUDA, N. W. ROSENBERG, J. A. MARINSKI und A. A. KASPER, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 3736.

³⁴⁰ H. W. PATNODE und M. R. J. WYLLIE, U.S. Pat. 2614976 (21. Okt. 1952).

³⁴¹ S. K. SINHA, *Science and Culture* (Indien) 18 (1953) 546; zit. in *Ann. Rev. Physic. Chem.* 5 (1954) 413.

³⁴² M. J. BERGIN und A. H. A. HEYN, *Abstr. Amer. Chem. Soc.* 122nd Meeting, Sept. 1952; zit. in *Ann. Rev. Physic. Chem.* 5 (1954) 413.

³⁴³ K. F. BONHOEFFER, M. KARLWEIT und H. STRELOW, *Z. physik. Chem.* 1 (1954) 21.

³⁴⁴ Rohm und Haas Co., *Bull. Amberplex Membranes*, zit. bei³³⁷.

³⁴⁵ Ionics Inc., *Bull. Nepton Membranes*, zit. bei³³⁷.

³⁴⁶ W. JUDA, J. A. MARINSKY und N. W. ROSENBERG, *Ann. Rev. Physic. Chem.* 4 (1953) 373.

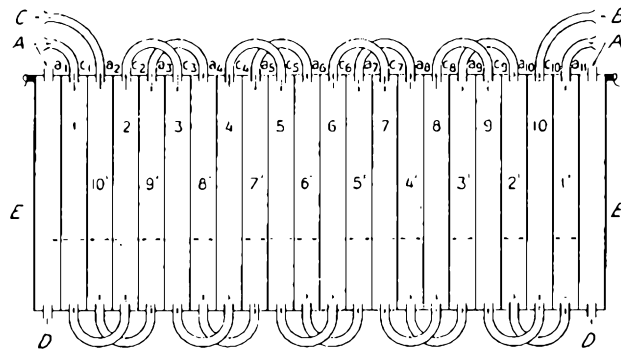


Abb. 16. Mehrzellenaggregat zur Entsalzung von Lösungen³⁴². A Zufluß von Salzlösung; B Abfluß des entsalzten Wassers; C Abfluß der angereicherten Salzlösung; D Abfluß der Elektrodenlösung; E Elektroden a Anionenaustauschermembran; c Kationenaustauschermembran

Lösungen organischer Verbindungen³³⁷. In einer kombinierten Zelle kann z. B. Schwefelsäure und Natronlauge in einem Arbeitsgang aus Natriumsulfat gewonnen werden. Man läßt das Na^+ im elektrischen Feld in den Kathodenraum wandern, der durch eine Kationenaustauschermembran abgegrenzt ist. Das an der Kathode entstehende OH^- kann den Kathodenraum nicht verlassen, weil die Membran für Anionen nicht permeabel ist; es bildet sich hier NaOH . Das SO_4^{2-} wandert durch die den Anodenraum abgrenzende Anionenaustauschermembran zur Anode; hier entsteht aus analogen Gründen H_2SO_4 . Zusätzlich wird erst noch verwertbares H_2 und O_2 freigesetzt. Auf dem gleichen Prinzip läßt sich eine wirtschaftliche Meerwasserentsalzung zur Herstellung von Trinkwasser durchführen, wofür Vielzellenaggregate (Abb. 16) vorgeschlagen worden sind³³⁸⁻³⁴². Die Stromausbeuten sind günstig bis zu einer etwa 95 prozentigen Entsalzung. Bei größeren Reinheitsanforderungen nimmt die Ausbeute ab³⁴² (Abb. 17). Die Konzentrierung radioaktiver Abwässer durch Elektro-

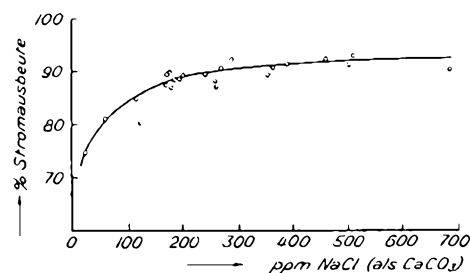


Abb. 17. Stromausbeute bei der Entsalzung³⁴². Abhängigkeit vom Reinheitsgrad des entsalzten Wassers (ausgedrückt in parts per million CaCO_3). Salzgehalt der Ausgangslösung 1570 ppm.

³³⁷ E. N. LIGHTFOOT und I. J. FRIEDMAN, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 1579.

³³⁸ W. F. LANCELIER, *J. Amer. Water Works Assoc.* 44 (1952) 845; zit. in *Ann. Rev. Physic. Chem.* 4 (1953) 373.

³³⁹ S. WIECHERS und C. VAN HOEK, *Research* 6 (1953) 192.

³⁴⁰ M. ARNOLD und L. SEABORNE, *Ind. Chemist* 29 (1953) 295.

³⁴¹ L. STREICHER, A. E. BOWERS und R. E. BRIGGS, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 2394.

³⁴² A. G. WINGER, G. W. BODAMER, R. KUNIN, G. J. PRIZER und G. W. HARRISON, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 50.

dialyse mit Ionenaustauschermembranen kommt billiger zu stehen als Destillationsverfahren³⁴³.

Wenn konzentrierte Salzlösung und Frischwasser zur Verfügung stehen, kann man diesen Vorgang zur Gleichstromerzeugung rückwärts laufen lassen. Durch die Elektrodialyse entstehen Konzentrationsverschiebungen zwischen den Zellen. Beim Abschalten des Stromes besteht das Bestreben zur Rückwärtsdiffusion und zum Konzentrationsausgleich, was als stromliefernder Vorgang ausgenutzt werden kann. MANECKE hat einen Membranakkumulator beschrieben, der auf diesem Prinzip beruht³⁴⁴. Der Wirkungsgrad ist allerdings, wenigstens vorläufig, zu klein, um den üblichen Akkumulatoren Konkurrenz zu machen.

Auch in der Batteriefabrikation können Membranen nützlich sein, z. B. zur Trennung von Anolyt und Katholyt^{78, 345}.

Bei der Elektrodialyse werden die Ionen mit der größeren Beweglichkeit an den Elektroden angereichert. Dieser Effekt kann durch Hintereinanderschaltung einer Anzahl Zellen und durch Anbringen eines Rückflusssystems so verstärkt werden, daß eine kontinuierlich laufende Trennung ähnlicher Ionen möglich ist^{78, 346}.

7. Schlußbetrachtung

Dieser kurze Überblick über die physikalisch-chemische Seite des Ionenaustausches zeigt, daß, abgesehen von der praktischen Bedeutung, das Studium der Ionenaustauscher auch von der theoretischen Seite her interessante Fragestellungen aufwirft. Die Austauschergele sind mit relativ konzentrierten Polyelektrolytlösungen zu vergleichen. Während die Gesetzmäßigkeiten der Gase, der Festkörper und auch der verdünnten Lösungen weitgehend abgeklärt sind, ist das Gebiet der konzentrierteren Lösungen und der Polyelektrolyte theoretisch nur schwer zugänglich und noch wenig erforscht. Es wird heute von den verschiedensten Seiten her bearbeitet. Nicht zuletzt haben die Ionenaustauscher zu Forschungsarbeit auf diesem Gebiet Anlaß gegeben, und es ist nicht zu bezweifeln, daß die neuen Erkenntnisse, die zu erwarten sind, weitere neue Möglichkeiten für die Praxis erschließen werden.

Unsere Arbeiten mit Ionenaustauschern und damit auch die vorliegende Übersicht wurden durch finanzielle Mittel der Schweizerischen Studienkommission für Atomenergie gefördert, was wir auch an dieser Stelle verdanken möchten.

³⁴³ W. R. WALTERS, D. W. WEISER und L. J. MAREK, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 61.

³⁴⁴ G. MANECKE, *Z. physik. Chem.* 201 (1952) 1.

³⁴⁵ W. JUDA und McRAE, U.S. Pat. 2636851 (28. April 1953)

³⁴⁶ E. R. GILLILAND, Gordon Research Conf., New London, July 1951, zit. in *Ann. Rev. Physic. Chem.* 4 (1953) 373.

Résumé

L'étude des propriétés physico-chimiques des échangeurs d'ions mène à la connaissance quantitative des phénomènes d'échange d'ions. Les résines synthétiques sont actuellement très importantes parce que très stables, faciles à fabriquer et à modifier. Ce sont des gels.

Les caractéristiques des échangeurs d'ions. Chaque échangeur d'ions est caractérisé par ses groupes ionogènes, les ions fixes. La courbe de titration donne la qualité des ions fixes. La quantité d'ions fixes détermine la réceptivité de l'échangeur. L'état de liaison entre ions fixes et ions mobiles est donné par la conductibilité.

La pression osmotique des groupes hydrophiles est cause de gonflements d'autant plus considérables, que la résine a une structure moins entrelacée. L'adsorption de non-électrolytes est possible grâce aux forces de VAN DER WAALS entre le squelette de l'échangeur et le non-électrolyte et aussi grâce à une dissolution dans l'eau libre de l'échangeur.

Equilibres dans l'échange d'ions. Le système d'échange d'ions est analogue au système DONNAN. Il montre également l'exclusion des ions étrangers et l'équivalence entre les ions échangés pour autant que la concentration des ions fixes soit grande par rapport à la concentration de la solution extérieure. En plus, on remarque dans le cas des échangeurs d'ions un effet de concentration.

L'équilibre d'échange d'ions montre toutes les caractéristiques d'un équilibre chimique et pour cela doit être soumis à la loi d'action de masse. Mais la validité de cette loi est très limitée. Se basant sur les changements de pression et de volume lors de réactions d'échange, GREGOR a établi une *théorie thermodynamique* qui a été élargi par GLUECKAUF et DUNCAN en tenant compte de l'équilibre interionique. Elle donne une meilleure base théorique pour le calcul des équilibres d'échange.

Lorsque l'équilibre des échanges d'ions est connu, les équilibres de formations de complexes se mesurent à l'aide d'échangeurs d'ions.

Cinétique. Pour l'application pratique des échangeurs d'ions la connaissance des vitesses de réaction est aussi importante. La vitesse de diffusion des ions dans l'échangeur est mesurée à l'aide de l'autodiffusion avec ions radioactifs. La vitesse de diffusion des ions dans la résine est plus petite que dans l'eau. Les phénomènes déterminant la vitesse sont avant tout la diffusion des particules solides et la diffusion superficielle c.-à-d. la diffusion par un film fluide à la surface d'une particule. La lenteur de la diffusion peut donner lieu aux phénomènes de hysteresis.

Théorie de la colonne. Le déroulement d'un échange d'ions peut se présenter graphiquement à l'aide des trois variables: temps, concentration de la solution et longueur de la zone d'échange. De nombreuses théories permettent de calculer les courbes d'éluion.

Membranes. Les plaques d'échangeurs d'ions donnent presque le cas idéal de membranes semi-perméables. Les membranes d'échangeurs de cation ne sont perméables qu'aux cations, les membranes d'échangeurs d'anion ne sont perméables qu'aux anions. Elles permettent l'étude des potentiels et de la perméabilité d'ions et de solvants. Pratiquement les membranes peuvent devenir très importantes pour désaler l'eau de mer ou pour la séparation continue.

Übersichtstabelle über Handelsprodukte

Wirkgruppen	Matrix	Name	Kapazität ¹		Maximale Gebrauchstemperatur	Firma	Bemerkungen		
			mÄq/g	mÄq/ml					
I. Kationenaustauscher									
-SO ₃ H	Polystyrol	Amberlite IR-120	4,2	2,0	125	13	für spezielle Anwendungen als XE-69		
	Polystyrol	Chempro C-20		1,5	120	1			
	Polystyrol	Chempro C-21				1			
	Polystyrol	Cochranex CRN, CRL, CRW, CRZ							
	Polystyrol	Dowex 50 ²	4,5	2,1	115	3			
	Polystyrol	Dowex 50 W ²	4,5	2,1	115	3			
	Polystyrol	Dualite C-25		1,3		1			
	Polystyrol	Imac C-12		2,1		5			
	Polystyrol	Ionac C-240	4,9	2,3	120	7			
	Polystyrol	Lewatit S 100	4,75	2,26	100	4			
	Polystyrol	Merck 1		1,4	95	9			
	Polystyrol	Permutit RS	5,2	2,2	150	12			
-SO ₃ H, -COOH	Kohle	Zerolit 225	5,0	2,4	100	14	ident. mit Zeo Karb 225 der Firma 14a		
		Catex 55		0,3	65	6			
		Lewatit CNS	5,0	2,1	40	4			
		Permutit S 53	1,6	0,8	100	12			
-SO ₃ H, -OH	Phenol	Dualite C-3	3,2 ³	1,0 ³	30	1	porös sehr porös		
		Dualite C-10		0,3		1			
		Lewatit KSN	3,26	1,1	30	4			
		Lewatit PN	2,0	0,9	95	4			
		Wofatit F	2,9	0,7		15			
		Wofatit P	2,1	0,3		15			
		Wofatit K 51 T	3,2	0,9		15			
		Zerolit 215	2,6	1,0	30	14			
		Zerolit 315	2,6	1,0	95	14			
		Zerolit 315	2,6	1,0	95	14			
-COOH	Polyacrylsäurederivat	Amberlite IRC-50	10,0	4,2	125	13	für spezielle Anwendungen als XE-64, XE-97		
	Polyacrylsäurederivat	Dualite CS-101		3,3		1			
	Polyacrylsäurederivat	Ionac C-270	8,2	3,7	40	7			
	Polyacrylsäurederivat	Lewatit CNO	4,18	2,0	40	4			
	Polyacrylsäurederivat	Permutit C	9	4	80	12			
	Polyacrylsäurederivat	Wofatit CN	2,6	0,6		15			
	Polyacrylsäurederivat	Zerolit 226				14			
	Phenol	Dualite CS-100	3,8 ⁴	1,1 ⁴		1			
	-COOH, -OH	Kohle	Imac C-18					5	selektiv für zweiwertige Kationen, porös
			Cochranex CCA					2	
Dusurit S				1,6		5			
Ionac C-150			1,7	0,6	65	7			
Aluminiumsilikate	Glaucanit	Crystalite		0,5	40	6	ident. mit Zeo Karb der Firma 7a		
		Ionac C-50	0,14	0,18	80	7			
		Ionac C-100	1,2	0,6	100	7			
		Ionac C-101	1,0	0,5	100	7			
		Super Nalcrite		0,7	60	10			
-PO ₃ H ₂ -PHO ₂ H	Phenol	Dualite C-62	6,0	2,5	100	1	im Versuchsstadium		
		Dualite C-65				1			
		Permutit XP				7			

¹ Für Kapazität im allgemeinen Maximalwert. - ² Die Dowexharze werden in verschiedenen Korngrößen geliefert. Dowex 1, 2 und 50 werden außerdem mit verschiedenen Vernetzungsgraden hergestellt. - ³ Wert aus O. SAMUELSON, *Ion Exchangers in Analytical Chemistry* (1952). - ⁴ Wert aus R. KUNIN und R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins* (1950).

Wirkgruppen	Matrize	Name	Kapazität ¹		Maximale Gebrauchs- temperatur	Firma	Bemerkungen	
			mÄq/g	mÄq/ml				
Austauschermembrane -SO ₃ H	Phenol	Amberplex C-1	ca. 2		60	13	im Versuchsstadium	
		Permaplex C-10				14	Kapazitätsangabe für feuchte Membrane (30-40% H ₂ O)	
		Nepton CR-51	0,95	1,26		8	Früher: Permionic CR-51; H ₂ O-Gehalt etwa 55%	
2. Anionenaustauscher								
≡N ⁺	Aromatisch	Amberlite IRA-400	3,0	1,0	50	13	für spezielle Anwendungen als XE-67, XE-75	
	Aromatisch	Amberlite IRA-401	3,0	0,8	50	13	porös	
	Aromatisch	Amberlite IRA-410	3,0	1,0	40	13		
	Aromatisch	Amberlite IRA-411	3,0	0,8	40	13	porös	
	Alkylharz	Cochranex AT, AL					2	
	Alkanolharz	Cochranex AP, AQ					2	
		De Acidite FF	3,5	1,3	60	14		
		Dowex 1 ²	2,5	1,1	50	3		ident. mit Nalcite SBR der Firma 10
		Dowex 2 ²	2,5	1,1	40	3		ident. mit Nalcite SAR der Firma 10
		Duolite A-40					1	
		Duolite A-42					1	
		Halogen-Polyvinyl	Duolite A-44				1	
		Polystyrol	Imac A-21		0,9		5	
		Polystyrol	Imac S-3		0,9		5	
			Ionac A-540	3,3	1,1	50	7	identisch mit Permutit S der Firma 7a
			Ionac A-550				7	
			Lewatit MN	2,4	0,68	30	4	
		Polystyrol	Merck III		0,3	50	9	
		Polystyrol	Permutit ES	5	1,2	40	12	
	≡N		Duolite A-4		0,8	25	1	speziell für Formiat-Ionen; porös
		Duolite A-6		0,9		1	porös	
		Duolite A-30				1		
≡N ⁺ , ≡N	Aliphatisch	Duolite A-41		0,7	35	1		
	Aliphatisch	Duolite A-43				1		
≡N, =NH	Vinylpyridin	Duolite A-47				1		
	Aliphatisch	Ionac A-260	7,0	1,9	40	7	ident. mit De Acidite der Firma 7a	
Iminharz	Polyaminkondensat	Lewatit MIH	5,5	1,92	30	4		
		Permutit E	9	3	80	12		
		Wofatit L 150	10	1,3		15		
		Wofatit L 160		0,13		15		
≡N ⁺ , ≡N, =NH	Aromatisch	De Acidite E		1,0	60	14		
	Aliphatisch	Ionac A-300	7,4	1,5	45	7		
≡N, =NH, -NH ₂	Aliphatisch	Amberlite IR-4B	10,0	2,5	40	13	für spezielle Anwendungen als XE-58	
	Polystyrol	Amberlite IR 45	5,0	2,0	100	13		
	Polystyrol	Dowex 3 ²	3,5	1,5	65	3	ident. mit Nalcite WBR der Firma 10	
	Phenol	Duolite A-2	5,4	2,0	35	1	porös	
		Duolite A-5		1,2		1		
	Phenol	Duolite A-7	4,3	2,0	35	1	porös	
		Imac A-17		2,0		5		
		Imac C-19				5		
	-NH ₂	Polystyrol	Merck II		1,2	50	9	
		Phenylendiamin-kondensat	Wofatit MD	5,7			15	
	Polystyrol	Polyaminostyrol	6,2	0,9	100	11	für medizinische Anwendung in Tabletten (Macrin Nyco)	
Austauschermembrane								
≡N ⁺		Amberplex A-1				13	im Versuchsstadium	
		Nepton ARX-44				8	im Versuchsstadium	
		Permaplex A-10	ca. 1,3		60	14	Kapazitätsangabe für feuchte Membrane (30-40% H ₂ O)	

¹ Für Kapazität im allgemeinen Maximalwert. - ² Die Dowexharze werden in verschiedenen Korngrößen geliefert. Dowex 1, 2 und 50 werden außerdem mit verschiedenen Vernetzungsgraden hergestellt.

Wirkgruppen	Matrize	Name	Kapazität ¹		Maximale Gebrauchs- temperatur	Firma	Bemerkungen	
			ml/g	ml/ml				
3. Harzadsorber		Asmit 173, 224, 259				5	Asmit 173 Entfärbung von Glucose-säften 224 Entfärbung von Rübenzucker-lösungen 259 Entfärbung von rüben- und rohrzuckerhaltigen Lösungen	
		Decolorite			40	14		
	Oberflächenaktiv	Phenol	Duolite S-30, 35			35	1	schwach ionenaustauschend über pH 8,5
		Polyminkondensat	Permutit AS Wofatit E			80	12 15	
4. Zwitter								
Heterofunktionell	Phenol	Bio Deminrolit		1,6	60	14	für Demineralisierung	
		Duolite Zwitterion				1		
5. Elektronenaustauscher								
Cu-Aminkomplex		Duolite S-10				1	Sauerstoffadsorbens	

¹ Für Kapazität im allgemeinen Maximalwert.

Nicht mehr hergestellt werden: Alkalex; Amberlite IR-100; IR-105; IR-112; Anex 299; Catex 27; Dowex 30 (Nalcite MCR); Ionac C-200; Lewatit KSB; Liquonex-Produkte (jetzt hergestellt durch die Cochrane Corp. (2) unter den Namen Cochranex); Permutit W; R.P. Zeolite; Zeo Rex; Permionic Membrane CR 41.

Hersteller- und Vertriebsfirmen

- 1 Chemical Process Comp., 901 Spring Street, Redwood City (Calif.), USA.
- 2 Cochrane Corp., 17th Street below Allegheny Avenue Philadelphia 32 (Pa.), USA.
- 3 Dow Chemical International Ltd., Midland (Mich.), USA. Die Produkte werden von Firma 10 unter den Namen Nalcite vertrieben.
- 4 Farbenfabriken Bayer, Leverkusen-Bayerwerk, Deutschland.
- 5 Imacti, Industriële Matschapij Activit N. V., Amsterdam, Holland.
- 6 Inflico Inc. P. O. Box 5033, Tucson (Ariz.), USA.
- 7 The Ionac Comp. Ltd., 330 West 42nd Street, New York 36 (N. Y.), USA; Tochterfirma der (7a) Permutit Comp. USA. (ursprünglich American Cyanamid Co.)
- 8 Ionics Inc., 152 Sixth Street, Cambridge (Mass.), USA.
- 9 E. Merck, Darmstadt, Deutschland. Für Laborzwecke aufgereinigte Handelsprodukte.

- 10 National Aluminate Corp. 6216 West 66th Place, Chicago 38 (Ill.), USA.
- 11 Norsk Hydro Elektrisk Kvælstof A.S., Solligt. 7, Oslo, Norwegen.
- 12 Permutit AG, Auguste-Viktoria-Straße 62, Berlin-Schmargendorf, Deutschland.
- 13 Rohm and Haas Comp., Philadelphia 5 (Pa.), USA.
- 14 United Water Softeners Ltd., Gunnerbury Avenue, London W. 4, England; Vertriebsfirma der (14a) Permutit Comp. Ltd., London.
- 15 VEB Farbenfabriken Wolfen, Wolfen, Kreis Bitterfeld, Deutschland.

Weitere Herstellerfirmen

- N. V. Industriële Matschapij «Chemurgische Produkten». Nieuwe Uilenburgstraat 1, Amsterdam-C. Herstellung der Cekanol-Harze.
- Zerhyd, Département de l'Auxiliaire des Chemins de Fer et de l'Industrie S. A., 117, Quai Jules-Guesde, Vitry-sur-Seine. Herstellung von Allassion-Harzen.

Die meisten Angaben erhielten wir direkt von den Firmen, oder von ihren schweizerischen Vertretern, denen wir für das freundliche Entgegenkommen bestens danken. Den Herren Prof. Dr. H. DEUEL, K. HUTSCHNEKER und P. CORNAZ sind wir für ergänzende Angaben zu Dank verpflichtet.

Die Tabelle erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit