

## Anomale Reaktionen an Ionenaustauschern\*

Von Prof. Dr. R. GRIESSBACH, Wolfen (Deutschland)

## I. Einleitung

Die Beschäftigung mit Ionenaustauschvorgängen führte schon bald nach ihrem Bekanntwerden zur Aufstellung einiger Gesetzmäßigkeiten. Einige Regeln stellte bereits WAY<sup>1</sup> anhand seiner Studien an Naturzeolithen auf. Seine Erkenntnisse wurden etwa fünfzig Jahre später von GANS<sup>2</sup> an dem synthetischen Natriumpermutit, den er in Zusammenarbeit mit der Riedel AG<sup>3</sup> auf den Markt gebracht hatte, im wesentlichen bestätigt. Die wichtigsten Regeln, die diese und weitere Forscher an künstlichen Ionenaustauschern wie an Naturzeolithen immer wieder bestätigt fanden, sind etwa die Reversibilität des Austausches und seine Äquivalenz, Konstanz der Kapazität und beim Austausch gleichvalenter Ionen Unabhängigkeit von der Konzentration. Daß Ionenaustauschvorgänge selbst bei ungleichvalenten Ionen dem Massenwirkungsgesetz folgen, dürfte für GANS so gut wie eine Selbstverständlichkeit gewesen sein, und auch spätere Forscher knüpfen meist an das Massenwirkungsgesetz an.

Frühzeitig wurden aber auch schon Abweichungen von einfachen Gesetzmäßigkeiten festgestellt, z. B. fand JENNY<sup>4</sup> bei Vergleich verschiedener Tonmineralien Umstellungen in der Reihe gegenseitiger Verdrängung der Kationen. Bei Zeolithen wie bei künstlichen Ionenaustauschern fielen vielfach individuelle Besonderheiten auf, die sich in einer selektiven Bevorzugung eines bestimmten Iones äußerten. Insbesondere beim Tausch wenig verwandter Ionen, wie etwa  $\text{Ti-H}$  oder  $\text{Ag-Na}$ , zeigten sich Unregelmäßigkeiten im Gang der Gleichgewichtskonstanten oder nur begrenzte Eintauschfähigkeit, die u. a. auf Mischungslücken in der Austauscherphase u. a. m. zurückgeführt wurden (ROTHMUND und KORNFELD<sup>5</sup>, KIELLAND<sup>6</sup>).

Das Erscheinen der Kunsthärzaustauscher auf dem Markt und die vielseitigen Anwendungsgebiete, welche sie eröffneten, lösten eine gewaltige Flut von Veröffentlichungen aus. Neben vielen technisch interessanten Mit-

teilungen finden sich zahlreiche wertvolle wissenschaftliche Forschungsarbeiten über Statik und Kinetik der Ionenaustauschvorgänge. Die Fülle von Beobachtungsmaterial der letzten Jahrzehnte hat unsere Anschauungen über Ionenaustauschvorgänge bedeutend erweitert. Zum Teil ließen sich die Beobachtungen an Ionenaustauschern auf schon bekannte thermodynamische Prinzipien zurückführen, zum Teil wurden aber auch neue Fragen aufgeworfen, die noch einer endgültigen Beantwortung harren. Eine von Zeit zu Zeit durchgeführte Bilanz ist damit wohl angezeit.

Eine Bereicherung unserer Vorstellungen über die Ionenaustauschvorgänge haben insbesondere Entwicklungen gebracht, die sich an die Namen GREGOR<sup>7</sup> und GLUECKAUF<sup>8</sup> und deren Mitarbeiter knüpfen. Anstelle der Massenwirkungskonstante tritt der Selektivitätskoeffizient  $S_A^B$ . Die Selektivität der Ionenaustauscher wird nach dieser Theorie auf Quellungserscheinungen und Vernetzungsgrad einerseits sowie ein den konzentrierten Elektrolyten vergleichbares Verhalten der Ionenaustauscher andererseits zurückgeführt, somit auf Differenzen in den Ionenvolumina  $v$  und Quellungsdrücken  $\pi$  sowie auf Ionenaktivitäten ( $f$  bzw.  $\gamma$ ).

Die nachstehende, für ein monovalentes Ionenpaar ausgeschriebene Beziehung:

$$\ln S_A^B \downarrow = \frac{\pi}{RT} (v_A - v_B) - \ln \frac{f_B}{f_A} + \ln \frac{\gamma_B}{\gamma_A}$$

bildet in der Tat den Schlüssel zum Verständnis für die merkwürdige Eigenschaft der Selektivität vieler Ionenaustauschvorgänge. Alle mit Volumen-, Druck- und Temperaturänderungen einhergehenden Begleiterscheinungen und die Auswirkungen der Ionenaktivität in der Austauscherphase lassen sich nach Größe und Richtung grundsätzlich übersehen.

Die vielfach übliche Darstellung von Ionenaustauschgleichgewichten durch DONNANSche Membrangleichgewichte hat gegenüber der obigen Formulierung zwar den Vorteil, auf eine Vielzahl von gleichzeitig anwesenden Ionen anwendbar zu sein, berücksichtigt aber mechanische Druckkräfte und Volumenänderungen nicht.

Auch bezüglich der Kinetik wurden wichtige Erkenntnisse gewonnen. Eine kurze Bemerkung möge auch hier genügen: Bei niedriger Konzentration des Außen-

\* Erweitertes Manuskript eines vor der Chemischen Gesellschaft in Bern am 21. Juni 1956 gehaltenen Vortrages.

<sup>1</sup> J. T. WAY, *Roy. Agr. Soc. Engl.* 11 (1850) 312, 13 (1852) 123.

<sup>2</sup> R. GANS, *Jb. Preuß. Geol. Landesanstalt* 26 (1905) 179; *Chem. Ind.* 32 (1909) 197; *Zbl. Min. Geol. Pal.* 1913, 699, 728, 1914, 273, 299, 365.

<sup>3</sup> Riedel AG, DRP 186 630, 192 156, 197 111 (1906), 200 931 (1907).

<sup>4</sup> H. JENNY, *Kolloidchem. Beih.* 23 (1927) 428.

<sup>5</sup> V. ROTHMUND und G. KORNFELD, *Z. anorg. allg. Chem.* 103 (1918) 129, 108 (1919) 215.

<sup>6</sup> J. KIELLAND, *J. Soc. Chem. Ind.* 54 (1935) 232.

<sup>7</sup> H. P. GREGOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 1293, 73 (1951) 642, 3537.

<sup>8</sup> E. GLUECKAUF, *Preprint Conference London University* 5.-7. 4 1954, 27.

Tab. 1. Aufnahme großer organischer Kationen in Ionenaustauscher unterschiedlichen Typs und Vernetzungsgrades

| Ion                                          | Mol.-Gew. | Größter Durchmesser Å |      | Anzahl der Atome mit Oberflächenberührung | Kapazität |             |                       | Gleichgewichts-konstante für Phenolsulfonsäure-kondensationsharz | Kapazität an Styrolsulfonsäurepolymerisationsharz mit Vernetzung |     |     |     |
|----------------------------------------------|-----------|-----------------------|------|-------------------------------------------|-----------|-------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|
|                                              |           |                       |      |                                           | an Ton    | an Chabasit | an Schmelz-permutiten |                                                                  | 2%                                                               | 5%  | 10% | 15% |
|                                              |           |                       |      |                                           | 5         | 6           | 7                     |                                                                  | 9                                                                | 10  | 11  | 12  |
| Ammonium . . . . .                           | 18        | 2,4                   | 2,9  |                                           | 100       | 100         | 100                   | 1,00                                                             |                                                                  |     |     |     |
| Monomethylammonium . . . . .                 | 32        |                       | 3,18 |                                           | 95        | 21          | 36                    |                                                                  |                                                                  |     |     |     |
| Dimethylammonium . . . . .                   | 46        |                       | 5,94 |                                           | 88        | 9           | 17                    |                                                                  |                                                                  |     |     |     |
| Trimethylammonium . . . . .                  | 60        |                       | 6,54 |                                           | 98        | 9           | 12                    |                                                                  |                                                                  |     |     |     |
| Tetramethylammonium . . . . .                | 74        | 4,6                   | 6,98 | 3                                         | 106       | 4           | 10                    | 3,67                                                             | 100                                                              | 90  | 69  | 63  |
| Tetraäthylammonium . . . . .                 | 130       | 7,2                   |      | 6                                         |           |             |                       | 5,0                                                              | 100                                                              | 87  | 63  | 48  |
| Trimethyl- <i>n</i> -amylammonium . . . . .  | 130       | 9,5                   |      | 7                                         |           |             |                       | 8,24                                                             |                                                                  |     |     |     |
| Phenyltrimethyläthylammonium . . . . .       | 150       | 8,5                   |      | 9                                         |           |             |                       | 25,2                                                             |                                                                  |     |     |     |
| Benzyltrimethylammonium . . . . .            | 150       |                       |      |                                           |           |             |                       |                                                                  | 100                                                              | 94  | 80  | 58  |
| Trimethyl- <i>n</i> -octylammonium . . . . . | 172       |                       |      |                                           |           |             |                       |                                                                  | 100                                                              | 100 | 71  | 38  |
| Phenylbenzyltrimethylammonium . . . . .      | 212       | 11,2                  |      | 14                                        |           |             |                       | 44,4                                                             |                                                                  |     |     |     |
| Dibenzyltrimethylammonium . . . . .          | 226       |                       |      |                                           |           |             |                       |                                                                  | 100                                                              | 94  | 43  | 15  |
| Cethyltrimethylammonium . . . . .            | 284       |                       |      |                                           |           |             |                       |                                                                  | 74                                                               | 48  | 10  |     |

Erläuterungen: Spalten 3a, 4 und 8 nach T.R.KRESSMAN und J.M.KITCHENER, *J. Chem. Soc. (London)* 1949, 1210.

Spalten 3b, 5, 6 und 7 nach G.WIEGNER und N.CERNESCU, siehe N.CERNESCU, Diss. ETH Zürich 1937.

Spalten 9 bis 12 nach D.K.HALE, D.I.PACKHAM und K.W.PEPER, *J. Chem. Soc. (London)* 1953, 846.

trolyten (= 0,003-*n*) ist Filmdiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, während bei hohen Außenkonzentrationen der Einfluß der Partikeldiffusion überwiegt (BOYD<sup>9</sup>, DICKEL<sup>10-12</sup>, REICHENBERG<sup>12a, b</sup>) und deren Mitarbeiter. Neuere Berechnungen von HELFFERICH und SCHLÖGL<sup>13</sup> haben ferner gezeigt, daß bei Ionenaustauschvorgängen die Natur der Ionen als elektrische Ladungsträger nicht vernachlässigt werden darf und daß daher Verschiedenheiten in der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen berücksichtigt werden müssen; insbesondere bedingt, worauf schon DICKEL<sup>11</sup> hinwies, die Mitbeteiligung von Wasserstoffionen am Austausch gewisse Unregelmäßigkeiten.

Diese bemerkenswerten theoretischen Erfolge dürfen gleichwohl nicht darüber hinwegtäuschen, daß bei vielen Vorgängen und Umsetzungen an Ionenaustauschern zahlreiche weitere Faktoren individueller Art hereinspielen, die das Bild komplizieren und als Spezifitäten einer weiteren Aufklärung harren. Es ist das Ziel der folgenden Betrachtung, *Anomalien* dieser Art nachzugehen – zumal viele auch von technischem Interesse sind –, eine Ordnung der Erscheinungen zu versuchen und sie dem Verständnis näherzubringen.

<sup>9</sup> G.E. BOYD und B.A. SOLDANO, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 162.

<sup>10</sup> G. DICKEL, *Z. Elektrochem.* 54 (1950) 353.

<sup>11</sup> G. DICKEL und A. MEYER, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 901.

<sup>12</sup> G. DICKEL und L. V. NIECIECKY, *Z. Elektrochem.* 59 (1955) 913.

<sup>12a</sup> D. REICHENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 589.

<sup>12b</sup> D. E. CONWAY, J. H. S. GREEN und D. REICHENBERG, *Trans. Faraday Soc.* 50, No 377, Part 5 (1954).

<sup>13</sup> F. HELFFERICH und R. SCHLÖGL, erscheint demnächst in *J. Chem. Physics*.

Gemäß dem gestellten Thema liegt bei den folgenden Ausführungen der Schwerpunkt zunächst auf dem Wirksamwerden verschiedenartiger *Bindungskräfte* bei Ionenaustauschprozessen und sodann auf *Reaktionen an Ionenaustauschern*.

Wie wir heute wissen, ist ein reguläres Verhalten der Ionenaustauscher im wesentlichen beschränkt auf den Austausch kleiner Ionen, auf Austauscher niederen Vernetzungsgrades und geringer Kapazität sowie den Einsatz in stark verdünnter Lösung. Andererseits läßt sich voraussehen, daß neben den die eigentlichen Ionenaustauschvorgänge beherrschenden COULOMBSchen Kräften zusätzlich oder sogar beherrschend individuelle Faktoren zur Geltung kommen werden beim Eintauch sehr großer Ionen, bei engporigen bzw. stark vernetzten Austauschern und insbesondere solchen hoher Ladungsdichte. Zur Erläuterung sei auf Tab. 1 verwiesen, die für Austauscher verschiedenen Typs für eine Anzahl Ammoniumbasen die aufgenommenen Mengen angibt. Die Aufstellung zeigt u. a. ein durchaus antabiles Verhalten der Kondensations- und der Polymerisationsharze und läßt keine einheitliche Linie erkennen. Offenbar kommt eine ganze Anzahl verschiedenartiger Faktoren zur Wirkung, und zwar in einer bei den einzelnen Austauschertypen unterschiedlichen Weise.

Den Schlüssel zu der großen Mannigfaltigkeit von Erscheinungen bildet die Tatsache, daß Ionenaustauscher *hochdisperse Systeme* darstellen. Wie die folgenden, bereits an anderer Stelle gebrachten \* Schemata (Tab 2.

\* *Kolloid-Z.* 146 (1956) 108, 111.

und Abb. 1) zeigen, sind die Ionenaustauscher entweder Kernaustauscher oder Oberflächenaustauscher. Beiden Extremen kommt eine bedeutende Oberflächenentfaltung zu, die mit einer hohen Befähigung zur Allgemeinadsorption gepaart ist. Die künstlichen Ionenaustau-

Im folgenden wird sich zeigen, daß für eine ganze Anzahl von Anomalien wenigstens Deutungen qualitativer Art gefunden sind, die sie in unsere physikalisch-chemischen Vorstellungen einzuordnen gestatten; bei anderen ist eine wissenschaftliche Erfassung erst ange-

Tab. 2. Ionenaustauschersysteme

| Außendispere Ionenaustauscher<br>(Oberflächenaustauscher)       | Übergangsglieder<br>(EUGELE nach WIEGNER)                                                                           | Innendispere Ionenaustauscher<br>(Kernaustauscher)                    |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Suspensionskolloide                                             | Gallerten und Gele                                                                                                  | Makrokolloide                                                         |
| Kaolin-<br>Bentonit- } Suspensionen                             | Gallerten gemischter Hydroxyde                                                                                      | Naturzeolithe (Kationenaustauscher)                                   |
| Berliner-Blau-Sole                                              | Aluminatsilikate:                                                                                                   | Skapolithe (Anionenaustauscher)                                       |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Sole                             | Schmelzzeolithe und Gelzeolithe                                                                                     |                                                                       |
|                                                                 | Humuskolloide                                                                                                       |                                                                       |
|                                                                 | Kohle austauscher<br>(diverse A-Kohlen)                                                                             |                                                                       |
| Mizellkolloide <sup>14</sup>                                    |                                                                                                                     |                                                                       |
| Seifen                                                          |                                                                                                                     |                                                                       |
| Moleküllkolloide <sup>15</sup>                                  |                                                                                                                     |                                                                       |
| Sulfitcellulose                                                 |                                                                                                                     |                                                                       |
| Gelatinelösungen                                                |                                                                                                                     |                                                                       |
|                                                                 | Kunstharzaustauscher                                                                                                |                                                                       |
|                                                                 | alle Übergänge von                                                                                                  |                                                                       |
| nur linear vernetzt                                             | räumlich schwach vernetzt                                                                                           | bis räumlich stark vernetzt                                           |
| Polyacrylsäure und Polystyrolsulfonsäure (linear polymerisiert) | Kationen- und Anionenaustauscher auf Polykondensations- und Polymerisationsbasis mit unterschiedlichen Ankergruppen |                                                                       |
|                                                                 |                                                                                                                     | Einschlußverbindungen <sup>16</sup><br>(VAN DER WAALSsche Adsorption) |

scher nehmen, wie das Schema 2 zeigt, eine Mittelstellung ein zwischen den mineralischen kristallisierten Kernaustauschern (Zeolithen) und den hochdispersen kolloidalen Typen. Kunstharzaustauscher umfassen, wie das Schema zeigt, einen besonders breiten Bereich. Alle Naturzeolithe und ihnen verwandte zum Ionenaustausch befähigte Mineralien sind bekanntlich durch ein eng vernetztes Röhrensystem ausgezeichnet; Kunstharzaustauschern und künstlichen Gelaustauschern dürfte ein ähnliches engmaschiges, nur mehr oder weniger unregelmäßig verflochtenes Raumnetz zukommen, das diesen Adsorbentien u. a. auch die Befähigung gibt, als Ionen- oder Molekülsieb zu wirken. Abb. 1 gibt einen Überblick über die Porenbereiche der wichtigsten Adsorbentien und Siebssysteme. Auch diese Darstellung läßt die mittlere Stellung der künstlichen Ionenaustauscher erkennen.

Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen an Ionenaustauschern wird vervielfältigt durch daneben einhergehende Folge- und Komplexreaktionen, durch Quellungs- und Entquellungs Vorgänge, ferner durch katalytische Begleitreaktionen, Blockierungswirkungen, Eingehen des Austauschmechanismus und anderes mehr.

<sup>14</sup> M. RANDALL und J. CANN, *Chem. Rev.* 7 (1930) 369.

<sup>15</sup> H. STAUDINGER in *Kolloidchemisches Taschenbuch* von A. KUHN, Leipzig 1948, S. 291 ff.; *Chimia* 9 (1955) 225.

<sup>16</sup> F. CRAMER, *Angew. Chem.* 64 (1952) 437.

bahnt, und bei manchen Anomalien sind wir von einer endgültigen Erklärung heute noch weit entfernt.

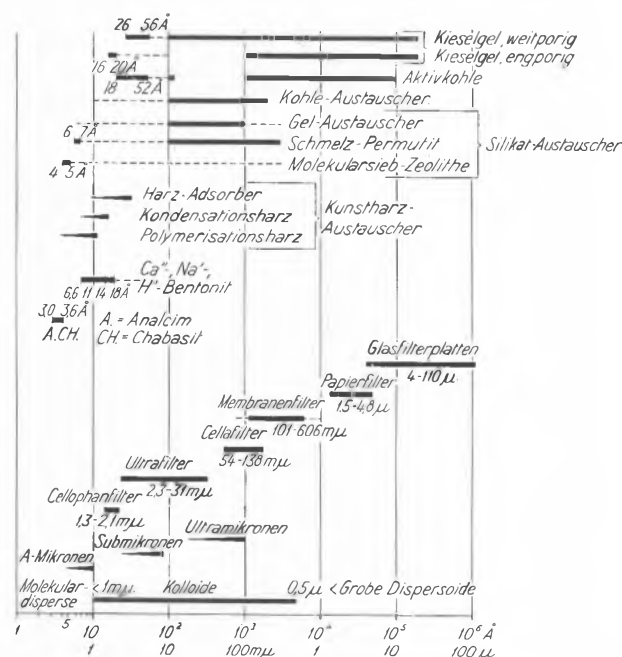


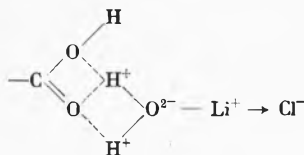
Abb. 1. Porenbereiche (die Daten wurden zum Teil dem Physikalisch-chemischen Taschenbuch von STAUDE entnommen)

## II. Zusätzliche Nahkräfte

Die Bindung der Ionen am Ionenaustauscher erfolgt mit sehr unterschiedlicher Intensität; sie kann von vollkommener Rücktauschfähigkeit bis zur völligen Irreversibilität des Austauschprozesses herüberreichen. Ein Ausdruck dieser Erscheinung sind die bereits erwähnten unterschiedlichen Ionenreihen der Kationen an Austauschern verschiedenen Typs, die an silikatischen Austauschern bereits JENNY<sup>17</sup> feststellte.

### Polarisation

Bei Austauschern mit unterschiedlichen Ankergruppen lassen sich gewisse Verschiedenheiten der Ionenreihen auf Polarisationserscheinungen zurückzuführen. Phosphon- und Carbonsäuregruppen sind, wie BREGMAN ausführt, stärker, Sulfonsäuregruppen schwächer polarisiert als Wasser. Dies wirkt sich in der Weise aus, daß sich die Adsorptionsreihen für Alkaliionen umkehren. Bei Sulfonsäureharzen ist sie  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ , bei den erstgenannten Ionenaustauschertypen umgekehrt. Nachstehendes Schema möge die Ausrichtung der Hydratwassermoleküle des Li durch eine Carbonsäuregruppe verdeutlichen:



### Ionenpaarbildung

Als Maß für die Intensität der Bindung der Haftionen an die Ankerionen des Austauschers betrachtet BOYD<sup>18</sup> die reziproke DEBYE-HÜCKEL-Konstante  $1/a$ , die er der freien Energie proportional setzt. Sie stellt ein Maß dar für die Distanz engstmöglicher Annäherung zweier Ionen, d. h. also auch von Haftion und Ankergruppe. Abb. 2 zeigt für die Reihe der Alkalien die lineare Abhängigkeit von  $\Delta F$  (freie Energie der Zeolithbildung)

$$\Delta F \approx \log K \text{ und } 1/a$$

an zwei verschiedenen Kondensationssulfonsäureharzen nach Versuchsreihen von BOYD und Mitarbeitern bzw. KRESSMAN und KITCHENER<sup>19</sup>.

Einer stärkeren Annäherung von Anker- und Haftionen entspricht offenbar auch bei Ionenaustauschvorgängen ein gewisser homöopolarer Bindungsanteil. Die Verhältnisse liegen anscheinend ähnlich, wie WITTE bei gewissen kristallisierten Salzen mit typischem Ionen-gitter fand. Seine Untersuchungen über die Elektronendichte in kristallisierten Salzen der Alkali- und Erdalkalihalogeneide lassen erkennen, daß selbst in Salzen

mit typischer Ionenbindung, wie z. B.  $\text{LiF}$  und  $\text{CaF}_2$ , zwischen den entgegengesetzten Ladungsträgern deutliche Elektronenbrücken bestehen.

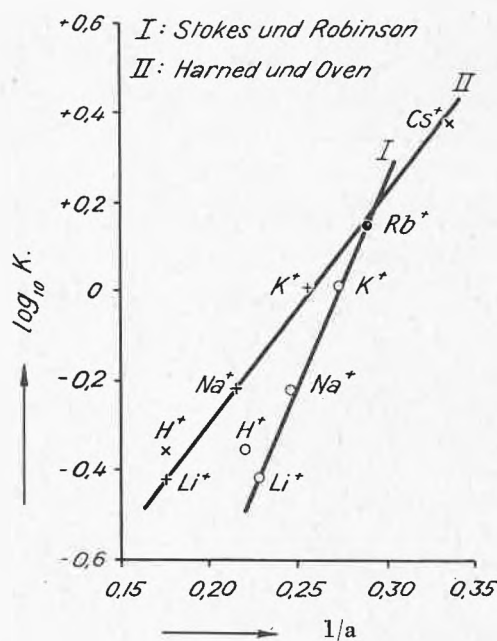


Abb. 2. Freie Energie der Zeolithbildung  $\Delta F$  und DEBYE-HÜCKEL-Konstante  $a$  in Å (nach G. E. BOYD, *J. Chem. Soc.* 69 [1947] 2828, bzw. T. R. E. KRESSMAN und J. M. KITCHENER, *J. Chem. Soc.* [London] 1949, 1199)

Die Intensität der Ionenbindung kann, wie JENNY und WIEGNER<sup>20</sup> an Natriumpermutit für die Reihe der Erdalkalien zeigten, so weit gehen, daß nur mehr begrenzte Reversibilität vorhanden ist. Beispiele von Ionenpaarbildung dieser Art treffen wir auch bei Kunstharzaustauschern, und zwar für die Erdalkalireihe der Sulfonsäureharze wie der Carbonsäureharze. Die Reihenfolge der Bindungsfestigkeit der Erdalkalitionen folgt im ersten Falle der Schwerlöslichkeit der Sulfate, im zweiten der Carbonate, d. h. im ersten Falle wird Barium, im letzteren werden Ca und Mg bevorzugt aufgenommen und nur schwer und unvollständig wieder rückgetauscht. Diese Unregelmäßigkeit bei den Erdalkalien tritt auch in dem abweichenden Verlauf des Kurvenzuges der Harzvolumina dieser Ionen nach GREGOR und Mitarbeitern<sup>21</sup> in Erscheinung (Abb. 3).

Eine besondere Bedeutung kommt der Ionenpaarbildung mit den Ionen des Wassers zu. Bei schwach sauren bzw. schwach basischen Ionenaustauschern ist es auf diese Weise möglich, die austauschaktiven Gruppen praktisch außer Wirksamkeit zu setzen zugunsten der noch verbleibenden VAN DER WAALSSchen Adsorption. Bei Kunstharzaustauschern geht der Ionenpaarbildung meist eine starke Veränderung des Quellungs-

<sup>17</sup> H. JENNY, *Kolloidchem. Beih.* 23 (1927) 428; *J. Physic. Chem.* 40 (1936) 501.

<sup>18</sup> G. E. BOYD, J. SCHUBERT und A. W. ADAMSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 1947, 2828.

<sup>19</sup> T. R. E. KRESSMAN und J. M. KITCHENER *J. Chem. Soc.* (London) 1949, 1199.

<sup>20</sup> H. JENNY und G. WIEGNER, *Kolloidchem. Beih.* 23 (1927) 428.

<sup>21</sup> H. P. GREGOR, F. GUTOFF und J. I. BREGMAN, *Colloid Sci.* 6 (1951) 254; H. P. GREGOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 3537.

zustandes des Austauschers parallel; unter Abspaltung eines erheblichen Teils des vom Austauscher in ionisierter Form festgehaltenen Hydratwassers tritt bei Absättigung mit  $H^+$ - bzw.  $OH^-$ -Ionen eine starke Schrumpfung des Harzes ein. Die undissoziierte Festsäure bzw. Festbase verhält sich dann adsorptiv wie ein ungeladenes Molekül (WEISS-Effekt, siehe unten).

Mit Ionenpaarbildung läßt sich wohl auch die *Kalio-spezifität* des SKOGSEIDSEN<sup>22</sup> Dipikrylaminharzes er-

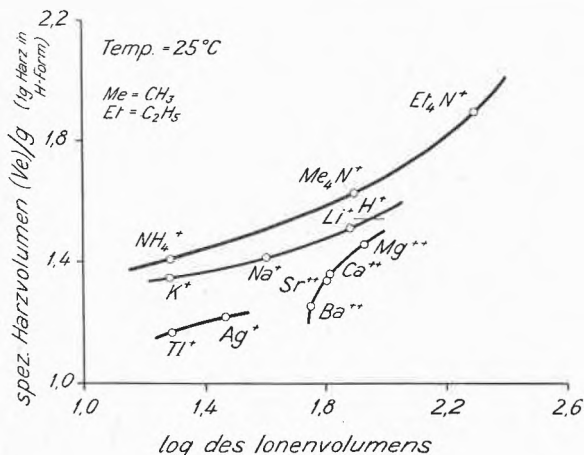


Abb. 3. Spezielles Harzvolumen ( $V_e$ ) dargestellt als Funktion des Eigenvolumens (log des Äquivalentvolumens der hydratisierten Ionen) für ein Polystyrolsulfonsäureharz (Dowex 50) (siehe H.P. GREGOR, F. GUTOFF und J.J. BREGMAN, *Colloid Sci.* 6 [1951] 254)

klären. Auch verschiedene von DEUEL<sup>23</sup> gefundene Spezifitäten: Karragheen für KCl, Quittenschleim für Hg-Salze, Casein für Be, Carubin für Cu, Bi, Os dürften auf dieses Moment zurückzuführen sein.

#### Moleküladsorption

Eine vielfach beobachtete Anomalie ist die Überkapazität von Ionenaustauschern, insbesondere solcher auf Kunstharzbasis gegenüber organischen Säuren bzw. Basen. So fanden beispielsweise PETERSON und JEFFERS<sup>24</sup> für Essigsäure und weitere aliphatische Säuren an einem stark basischen Styrolharz (Dowex 2) ganz wesentlich höhere Aufnahmewerte, als sie der Kapazität des Harzes für anorganische Anionen, Chlorid oder Sulfat entsprachen. Über ähnliche Beobachtungen berichten auch DAVIES und THOMAS<sup>25</sup>, welche die Aufnahme von Pyridin und Ammoniak durch saure Harze: Wofatit C und Amberlite IR 100, verfolgten. Daß es sich um eine zusätzliche VAN DER WAALSSche Adsorption der genannten Säuren bzw. Basen handelt, wird einesteils dadurch erwiesen, daß, wie DAVIES und THOMAS zeigten, die Aufnahme der FREUNDLICHschen Adsorptions-

isotherme folgt, andererseits wird es aber noch deutlicher dadurch belegt, daß auch Stoffe vom gleichen chemischen Charakter wie der Austauscher selbst aufgenommen werden: aliphatische wie aromatische Säuren an Wofatit C und Amberlite IR 100. BAFNA und GOVINDAN<sup>26</sup> untersuchten zahlreiche Systeme ähnlicher Art. Auf monofunktionelle Kationenaustauscher brachten sie teils aliphatische, teils aromatische Säuren und Phenole zur Umsetzung. Die Adsorptionerscheinungen folgten gleichfalls der FREUNDLICHschen Adsorptionsisotherme. Weitere Aufklärung brachte eine kürzliche Arbeit von REICHENBERG und WALL<sup>27</sup>, welche die Aufnahme einer Anzahl aliphatischer Säuren und Benzoesäure sowie einer Reihe von Alkoholen an Polystyrolsulfonsäureaustauschern von drei verschiedenen Vernetzungsgraden studierten. Zur Erklärung der Erscheinungen werden wesentlich nachstehende Ursachen herangezogen: Auflösung des adsorbierten Stoffes im Quellungswasser des Harzes, Aussalzeffekte und Wirksamwerden polarer Attraktions- und Dispersionskräfte. Einen weiteren wertvollen Beitrag brachte gelegentlich der Hauptjahrestagung der Chemischen Gesellschaft der Deutschen Demokratischen Republik 1956 ein Referat von F. WOLF (Halle), der die Aufnahme einerseits von Essigsäure, andererseits von Phenol eingehend am Beispiel von Sulfonsäurekondensationsharzen studierte. Die verwandten, durch Kondensation von Phenyl- $\Omega$ -sulfonsäure, Formaldehyd und Phenol hergestellten Harze – das Molverhältnis der ersten und dritten Komponente wurde innerhalb sehr weiter Grenzen variiert – zeigten eine steigende Aufnahme für das Phenol mit zunehmendem Anteil der Phenolkomponente im Harz, welche durch ein

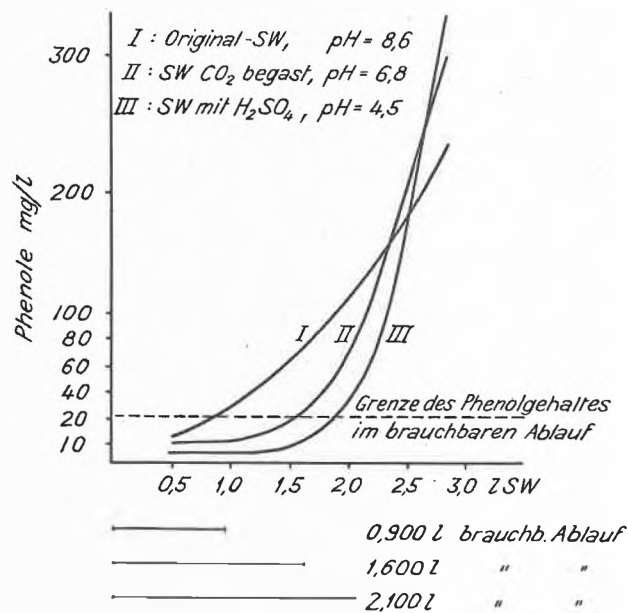


Abb. 4. Abhängigkeit der Entphenolung vom pH-Wert des Schwelwassers

<sup>22</sup> A. SKOGSEID, *Noen Derivat av Polystyrol*, Diss. Oslo 1948.

<sup>23</sup> H. DEUEL und J. SOLMS, *Kolloid-Z.* 124 (1951) 65.

<sup>24</sup> S. PETERSON und W. JEFFERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1605.

<sup>25</sup> C. W. DAVIES und G. THOMAS, *J. Chem. Soc. (London)* 1951, 2624.

<sup>26</sup> S. L. BAFNA und K. P. GOVINDAN, *Ind. Eng. Chem.* 48 (1956) 310.

<sup>27</sup> D. REICHENBERG und W. F. WALL, *J. Chem. Soc.* 1956, 3364 ff.

Maximum lief, um schließlich bei Annäherung der Harzzusammensetzung an den Bakelittyp wieder abzufallen. Für Essigsäure ging die Adsorption mit höheren Phenolgehalten des Harzgerüsts zurück. Weitere interessante Versuche bezogen sich auf Carbonsäureharze sowie Polymerisationsharze. F. WOLF folgert aus seinen Versuchen einen engen Zusammenhang zwischen Struktur des Harzes und seinem Neutraladsorptionsvermögen.

Die Feststellung, daß saure Ionenaustauscher (saure Kohlen und Wofatit P) Phenole adsorbieren, wurde übrigens schon in den ersten Kriegsjahren vom Weißelsterverband (SCHULZ) gemacht und zur Reinigung von Schwelwässern vorgeschlagen. Inzwischen wurde auf Grund dieser Beobachtung ein technisches Verfahren entwickelt. Wie SCHULZ zeigte, erfolgt die Adsorption der Phenole aus saurem Medium besser als aus neutralem oder gar alkalischem Medium; es steht dies durchaus im Einklang mit der Auffassung, daß am Austauscher das Adsorptiv in undissoziierter Form zur Adsorption kommt (Abb. 4).

#### Weiß-Effekt

Die schon erwähnte Wirkung der Blockierung schwach saurer Ionenaustauscher im sauren bzw. schwach basischen Austauscher im alkalischen Medium läßt sich nach WEISS<sup>28</sup> benutzen, um großmolekulare Farbstoffe von den niederen Elektrolyten zu trennen. Bringt man z. B. Methylorange oder Chicagoblau auf Amberlite IRC 50 (Carbonsäureharz) in saurem Medium zur Einwirkung, so vermag dieses Harz, da es dann im undissoziierten Zustande vorliegt, sehr wohl undissoziierte Farbstoffanteile zu binden, und zwar unter Betätigung VAN DER

<sup>28</sup> J. WEISS, *Nature* 166 (1950) 66.

WAALESScher Anziehungskräfte. Zugabe von Alkali bewirkt Übergang von Harz wie Farbsäure in die dissoziierte Form und elektrostatische Abstoßung und damit augenblickliche Desorption.

Für ein schwach basisches Harz, wie z. B. Amberlite IR 4 B, mit einem basischen Farbstoff, wie etwa Methylenblau, gelten analoge Überlegungen. Hier beobachtet man bei hohem pH Adsorption, während beim Ansäuern sofortige Abstoßung durch die Bildung von Ionen gleicher Ladung und damit Desorption erfolgt.

#### Wheaton-Bauman-Effekt

Auf einer Blockierung der austauschaktiven Gruppen und einer Beanspruchung des Austauschers durch Moleküladsorption beruht der WHEATON-BAUMAN-Effekt<sup>29</sup>: auch *ion exclusion*- oder Elektrolytvorlauf-Verfahren genannt. Gibt man eine Lösung eines Nichteлектроlyten mit einem Elektrolyten, wie z. B. von Harnstoff und Kochsalz, auf einen vorher mit  $\text{Na}^+$  beladenen Sulfonsäureaustauscher, so läuft das Kochsalz ungehindert hindurch, da es mit dem Ionenaustauscher nicht mehr zu reagieren vermag. Demgegenüber wird der Harnstoff durch VAN DER WAALESSche Adsorption bis zur Aufsättigung des Harzes (und seines freien Quellungs Wassers) festgehalten. Durch anschließendes Waschen mit Wasser oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel erfolgt Eluierung. Durch wechselweise Aufgabe der zu trennenden Lösung und von Waschwasser und getrenntes Auffangen der Filtratanteile gelingt es, den Elektrolyten postweise von dem Nichteлектроlyten zu trennen. Das Verfahren, das zunächst noch mit dem Nachteil behaftet

<sup>29</sup> R. M. WHEATON und W. C. BAUMAN, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 228; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 57 (1953/54) 159.

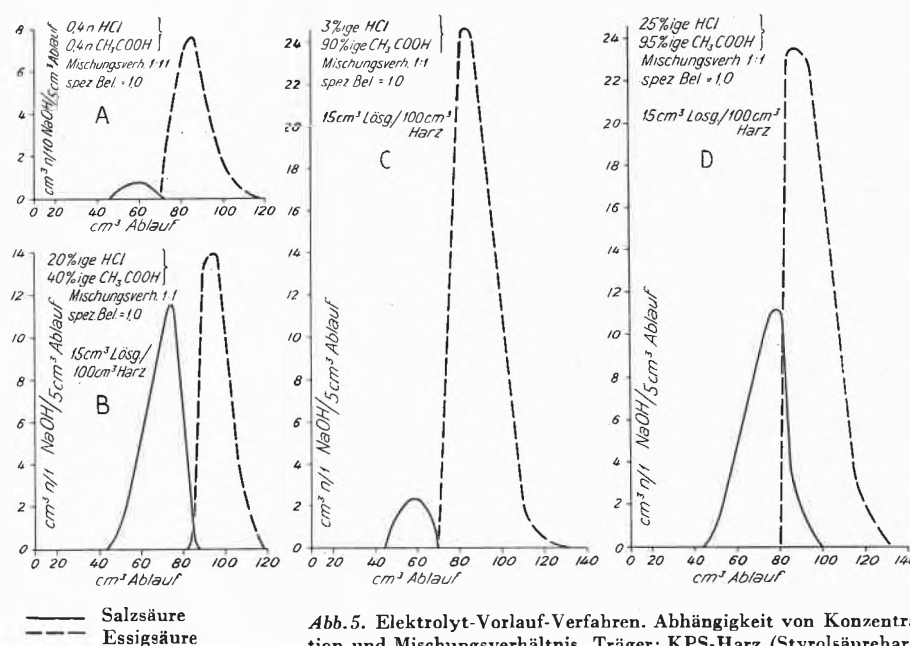


Abb. 5. Elektrolyt-Vorlauf-Verfahren. Abhängigkeit von Konzentration und Mischungsverhältnis. Träger: KPS-Harz (Styrolsäureharz)

war, die Komponenten nur in ziemlich starker Verdünnung zu liefern, ist in den letzten Jahren durch die Erfinder wesentlich verbessert worden, indem der Prozeß mit den Filtratanteilen wiederholt wird und im Punkte stärkster Vermischung jeweils neue Mengen der Ausgangslösung eingeschleust werden. Da schwache Elektrolyte, wie z. B. Phenol, Essigsäure, sich in Gegenwart starker Säuren (etwa Salzsäure) wie Nichtelektrolyte verhalten, ist damit ein neuer interessanter Weg zur Abtrennung organischer Stoffe einschließlich auch schwacher Säuren (und Basen) von Elektrolyten gegeben und damit zugleich ein weiterer Weg zu weitgehender Entsalzung von Lösungen dieser Art gezeigt. Von mehreren von uns durchgearbeiteten Beispielen sei ein auf Gemische von Essigsäure und Salzsäure bezügliches gebracht (Abb. 5). Der Austauscher ist, dem Säurecharakter der zu trennenden Stoffe entsprechend, in der H-Form eingesetzt. Das Bild läßt insbesondere die überraschend große Konzentrationsbreite für Trennungen dieser Art erkennen. Amerikanische Forscher berichten weitere interessante Beispiele, insbesondere haben sie sich ausführlich mit der Entsalzung von Glycerinlösungen beschäftigt<sup>30</sup>.

### III. Sieb-effekte

Wir kommen nunmehr auf einige Anomalien zu sprechen, bei denen Siebwirkungen eine wesentliche Rolle spielen. Beispiele für einfache mechanische Siebwirkungen gibt RICHARDSON<sup>31</sup> in der Abtrennung großmolekularer Farbstoffe (direkt aufziehende Baumwollenfarbstoffe) von niedermolekularen Begleitelektrolyten. Durch Filtration der kochsalzhaltigen Farbstofflösung über ein mit engporigen Harzen beschicktes Filterpaar (Sulfonsäureharz in der H-Form, stark basisches Harz in der OH-Form) gelingt eine weitergehende Entsalzung als nach der Natriumacetatmethode. Die kleinen Na- und Cl-Ionen werden vom H- bzw. OH-Austauscher herausgenommen. Der großmolekulare Farbstoff (wie z. B. Sky Blue FF oder Columbia-Echtrot F) vermag nicht in die Poren des Harzes einzudringen und verbleibt im Filtrat, aus dem er durch Eindampfen in praktisch reiner Form gewonnen werden kann.

Das gleiche Prinzip benutzen DEUEL und Mitarbeiter<sup>32</sup> bei der Analyse von Pektinlösungen zur Abtrennung der Fremdsalze einschließlich der Fruchtsäuren von dem Kolloidelektrolyt.

Ein analoges Beispiel aus dem Bereich der anorganischen präparativen Chemie gibt AYRES<sup>33</sup> in der Reinigung von Zirkonsalzen. Das Zirkon liegt in seiner Nitratlösung infolge Hydrolyse bekanntlich in kolloidaler Form vor. Filtration über einen engporigen Kationenaustau-

scher gestattet auch hier eine bequeme Abtrennung von den niedermolekularen Begleitelektrolyten. Das kolloidale Zirkon, das nicht in die engen Poren des Austauschers einzudringen vermag, gelangt in das Filtrat, während die als echte Ionen vorliegenden seltenen Erden usw. praktisch restlos zurückgehalten werden.

Man kann aber unter Anwendung eines Austauschers entsprechend hoher Porengröße auch umgekehrt verfahren und den kolloidalen Bestandteil «absieben». Ein Beispiel ist die Entfernung von Eisen aus wiedervereisnetem Leitungswasser mittels Wofatit E<sup>34,35</sup>. Dieses sehr weitporige Harz hält das kolloidale Eisen zurück, ohne daß das Filtrat seine elektrolytische Zusammensetzung verändert.

Vielfach liegen indessen auch kompliziertere Verhältnisse vor als den vorstehend gegebenen Beispielen entspricht, zumal dann, wenn sehr große Ionen eingetauscht werden oder Ionen vergleichbarer Größenordnung zu trennen sind.

Die Vorstellung, die das Wort Sieb hervorruft, verleitet dazu, sich die Wirkung der Ionen- und Molekülsiebe mechanisch und flächenhaft vorzustellen in dem Sinne, daß das Überkorn auf der Siebfläche liegen bleibt und das Unterkorn durchfällt, eine Vorstellung, die für obige Beispiele wohl genügt.

Demgegenüber ist es zuweilen wichtig, sich zu erinnern, daß wir es bei zeolithischen Ionen- und Molekülsieben und entsprechenden Kunstharztypen durchaus mit *Raumsieben* zu tun haben. Innerhalb des Gitter- bzw. Raumnetzes dieser Austauscher werden auf ein zutretendes Ion oder Molekül allseitig Attraktions- bzw. Abstoßungskräfte ausgeübt. Ob ein Ion oder ein Molekül festgehalten wird, hängt daher nicht nur davon ab, ob es einzudringen vermag und auf Grund seiner Dimensionen in die Poren oder Spalten paßt oder nicht, sondern sehr wesentlich von seinem eigenen Kraftfeld und dem des Austauschers. Vieles spricht dafür, daß die Verhältnisse ähnlich liegen wie bei den NEUHAUS-ROYERschen orientierten Aufwachsungen<sup>36,37</sup>, d. h. daß eine energetische und strukturelle Analogie zwischen Adsorbens und Gerüstkomponenten des Austauschers den Einbau wesentlich begünstigt. Das Wirksamwerden zusätzlicher Molekularkräfte innerhalb des Porensystems wird stark strukturbedingt sein.

Der Zusammenhang zwischen Struktur des Austauschers und der Molekülkonfiguration des Adsorptivs auf seine Eintauschfähigkeit tritt deutlich in Erscheinung bei Mineralien mit Schichtgitter, da bei diesen durch röntgenographische Strukturuntersuchungen ein tieferer Einblick in die Lagerungsverhältnisse gewonnen werden konnte. Versuche von HENDRICKS<sup>38</sup> und neuerdings von GREENE-KELLY<sup>39</sup> lassen erkennen, daß der Einbau gro-

<sup>30</sup> D. R. ASHER und D. W. SIMPSON, *J. Physic. Chem.* 60 (1956) 518.

<sup>31</sup> R. W. RICHARDSON, *J. Chem. Soc. (London)* 1951, 910, ferner *Nature* 154 (1949) 916.

<sup>32</sup> L. ANYAS-WEISS, J. SOLMS und H. DEUEL, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 42 (1951) 91.

<sup>33</sup> J. A. AYRES, *J. Amer. Chem. Soc.* 69 (1947) 2879; S. M. PARTRIDGE, *Nature* 169 (1952) 496.

<sup>34</sup> A. RICHTER, *Jb. Textilveredlung* 1 (1953) 127.

<sup>35</sup> R. GRIESSBACH, *Angew. Chem.* 66 (1954) 20.

<sup>36</sup> A. NEUHAUS, *Angew. Chem.* 54 (1941) 527.

<sup>37</sup> L. ROYER, *Bull. Soc. Franc. Minéral.* 51 (1928) 7.

<sup>38</sup> St. B. HENDRICKS, *J. Physic. Chem.* 45 (1946) 65.

<sup>39</sup> R. GREENE-KELLY, *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 1281.

Der Moleküle in das aufgeweitete Schichtgitter keineswegs in beliebiger Lage erfolgt, sondern in möglichst flacher Lagerung und enger räumlicher Einpassung in das Gitter des Wirtskristalls (siehe Abb. 6).

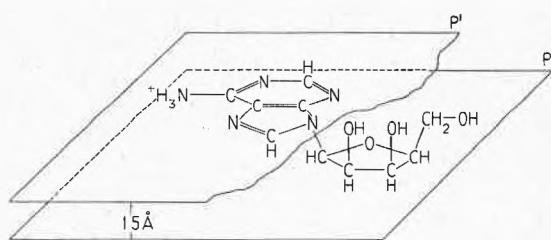


Abb. 6. Schemazeichnung: Wahrscheinliche Lagerung von Adenosin zwischen die Montmorillonitschichten P und P'. Die Molekeldicke beträgt etwa 15 Å (nach St. B. HENDRICKS, *J. physik. Chem.* 54 [1946] 65–81)

Die beiden folgenden Abbildungen 7 und 8 mögen zeigen, daß bei Ausbildung von Adsorptionsmaxima zwar Sieb-effekte eingehen, aber daneben auch andere Momente von Bedeutung sind. Abb. 7, die Untersu-

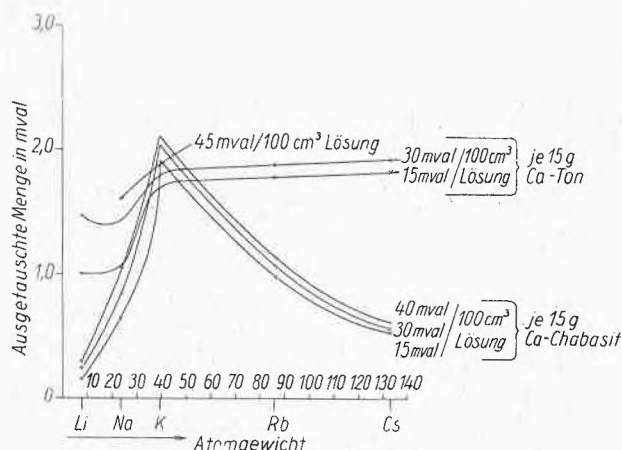


Abb. 7

chungen von WIEGNER und CERNESCU<sup>40</sup> entstammt, zeigt für die Reihe der Alkalien die hohe Spezifität des Chabasits für Kalium. Bei dem vergleichsweise untersuchten Oberflächenaustauscher Ton ist im Gegensatz hierzu eine solche nicht vorhanden und nach WIEGNER

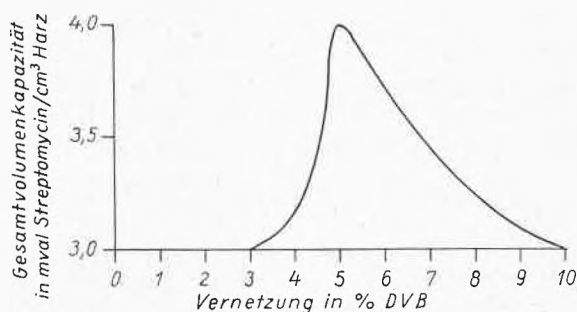


Abb. 8

<sup>40</sup> N. CERNESCU, Diss. ETH Zürich 1937.

auch nicht zu erwarten, da seine Oberfläche Ionen beliebiger Größe allgemein zugänglich ist. Das Auftreten des Maximums bei dem Chabasit erklärt WIEGNER in überzeugender Weise damit, daß Ionen mit höherem Molekulargewicht als K, wie Rb und Cs, infolge ihrer Größe schwerer zutreten können. Ionen mit niedrigerem Atomgewicht tauschen ebenfalls schlechter ein, weil sie durch ihren starken Hydratwassermantel behindert werden.

Eine Erklärung dieser Art kann indessen für die Abb. 8 nur teilweise befriedigen. Diese stellt nach gemeinsamen Arbeiten der *Farbenfabrik Wolfen* (NAUMANN) mit *Jenapharm* (GREULICH) die Adsorption von Streptomycin an einem Carbonsäureharz im Neutralaustausch gegen Na dar. Die Ordinate gibt jeweils die Aufnahmefähigkeit gleicher Gewichtsmengen des verwandten Acrylsäureharzes in Abhängigkeit von dessen Vernetzungsgrad wieder. Der rasche Abfall der Kapazität bei den stärker als 5% vernetzten und somit offenbar zu engporigen Harzen läßt sich auch hier durch das Nicht-mehr-in-die-Poren-Passen der relativ großen Streptomycin-Ionen erklären; dagegen läßt sich der Abfall der Kapazität im Anfangsteil der Kurve nicht mit den Beobachtungen an Ton in Einklang bringen. Das Kapazitätsoptimum bei einer mittleren Vernetzung von 5% DVB kann wohl nur so gedeutet werden, daß die Streptomycinmoleküle innerhalb des Raumnetzes des Austauschers nicht nur durch die sauren Ankergruppen des Harzes, sondern allseitig durch zusätzlich aktivierte VAN DER WAALSsche Kräfte festgehalten werden.

VAN DER WAALSsche Kräfte treten bekanntlich in steigendem Maße in Erscheinung bei großen Molekülen. Diese Tatsache erklärt auch eine der Diskrepanzen auf Tafel 1. Statt des erwarteten Sieb-effektes, wie er bei den Polymerisationsharzen hervortritt, findet man in Spalte 8 der von KRESSMAN und KITCHENER<sup>41</sup> für ein Sulfonsäureharz gegebenen Reihe einen Anstieg der Gleichgewichtskonstanten. Offenbar spielt hier die *chemische Verwandtschaft* der aromatischen Amins substituenten mit den Cresolresten des Harzskellettes eine wesentliche Rolle; auch besteht, wie Spalte 4 zeigt, eine Parallele zum Anstieg der *Anzahl von Berührungspunkten*, welche die einzelnen Basen dem Harze darbieten.

Mit der geometrischen Erfüllung der Hohlräume oder Kanäle des Austauschers dürfte wohl auch die hohe Adsorptionsintensität für große komplexe Ionen zusammenhängen, auf die wir unten noch des näheren zurückkommen werden. Auch Beobachtungen über das sogenannte Gedächtnis der Materie passen sich diesen Vorstellungen ein. Abgebaute Glimmer nehmen Kali bevorzugt wieder auf, weil dieses offenbar die Raumlücken optimal ausfüllt und innerhalb dieser die Nebervalenzkräfte des Gitters optimal absättigt.

Das Zusammenwirken einer Molekülsiebung mit Effekten anderer Art ist häufig wichtig bei Kolloidreak-

<sup>41</sup> T. R. E. KRESSMAN und J. M. KITCHENER, *J. Chem. Soc. (London)* 1949, 1210.

tionen. Hierher gehören u. a. auch Vorgänge des Ladungsaustausches, die Ausflockung zur Folge haben, wie z. B. die Fällung von Globulin aus den Abwässern der Kartoffelstärkefabrikation mittels Wofatit P in der H-Form. Bei Flockungen und dergleichen Reaktionen kommt den schwach sauren bzw. schwach basischen sowie den ampholytischen Harzen eine besondere Bedeutung zu, weil sie infolge ihres relativ breiten Pufferintervalls durch eine geeignete Vorbeladung sich auf einen bestimmten pH-Wert einstellen lassen, welcher dem isoelektrischen Punkte des zu flockenden Kolloids entspricht. Ein von uns bearbeitetes Beispiel ist die Zerstörung von Ölemulsionen. Dieses Problem spielt in den großen Umschlagshäfen zwecks Beseitigung der Spülwässer von Tankern eine wichtige Rolle. Wässer dieser Art enthalten auch nach der Abscheidung der Hauptmenge des Öls infolge ihres hohen Gehaltes an Stabilisierungs- und Emulgiermittel noch immer erhebliche Mengen Öl. Wenn sie abgestoßen werden, bewirken sie eine starke Verunreinigung der Flußläufe und Hafengewässer. Um Emulsionen dieser Art zu brechen und das Öl zur Abscheidung zu bringen, leitet man die Wässer über ein basisches (auf geeignetes pH gestelltes) Harz. Dieses hält den Stabilisator fest und bewirkt dadurch die Spaltung der Emulsion<sup>42, 43</sup>.

Auf kolloidchemischem Gebiete beginnen flüssige Ionenaustauscher teils für wissenschaftliche Untersuchungen, teils für technische Zwecke wichtig zu werden. Die Herstellung eines linearpolymerisierten Styrolsulfonsäureharzes und seine Reinigung (Kontaktaustausch) beschrieben WAXMAN, SUNDHEIM und GREGOR<sup>44</sup>. Einen kolloidalen Ionenaustauscher mit basischen Eigenschaften kann man beispielsweise erhalten, indem man *p*-Phenylendiamin mit einer für die Kondensation zum festen Harze unzureichenden Menge Formalin kondensiert (0,7 bis 0,8 Mol auf 1 Mol Base). Das erhaltene Harzkolloid läßt sich ebenfalls auf dem Wege des Kontaktaustausches entsäuern und bietet sodann bei der Adsorption von Gasen und Dämpfen Vorteile gegenüber bekannten Adsorptionsmitteln u. a. durch eine beliebig einstellbare Viskosität. Beim Auswaschen von SO<sub>2</sub> aus Gasen wirkt sich gegenüber der Anwendung von Xylidin die Nichtflüchtigkeit günstig aus.

In Ergänzung der vorstehenden Beispiele seien einige einfache Versuche von «Molekülsiebung» einiger großer (Farbstoff-)Moleküle<sup>45</sup> gebracht. Sie zeigen neben dem Einfluß des Austauschertyps das Mitwirken weiterer Effekte auf das Trennergebnis.

Zur Durchführung der Versuche eignen sich kleine Filterröhrchen von 6 bis 8 mm lichtigem Durchmesser mit 10 bis 20 cm<sup>3</sup> Harzfällung, Höhe der Filterschicht 120 bis 150 mm. Das Austauschmaterial wird zweckmäßig auf ein Glaswollepolster aufgelagert.

<sup>42</sup> R. GRIESSBACH und A. RICHTER, *Kolloid-Z.* 146 (1956) 118.

<sup>43</sup> A. RICHTER, DWP Anm. VEB Wolfen-Farben.

<sup>44</sup> M. WAXMAN, B. SUNDHEIM und H. GREGOR, *J. Physic. Chem.* 57 (1953) 969.

<sup>45</sup> Siehe auch T. R. E. KRESSMAN, *J. Physic. Chem.* 56 (1952) 118.

An Farbstofflösungen stellt man etwa 0,15prozentige Lösungen der folgenden Farbstoffe bereit:

| Farbstoffe          | Charakter | Molekulargewicht | Größter Durchmesser |
|---------------------|-----------|------------------|---------------------|
| Kristall-Ponceau    | sauer     | 436              | etwa 17 Å           |
| Chicagoblau . . .   | sauer     | 904              | etwa 30 Å           |
| Brillant grün . . . | sauer     | 702              | etwa 25 Å           |
| Orange G . . . .    | sauer     | 408              | etwa 15 Å           |
| Tartrazin . . . .   | sauer     | 468              | etwa 18 Å           |
| Methylenblau . . .  | basisch   | 278              | etwa 14 Å           |

Die nachstehend zu beschreibenden Effekte kommen meist etwas deutlicher heraus, wenn man den Farbstoffmischlösungen vorher eine kleine Menge eines rasch diffundierenden Elektrolyten (1 bis 2% NaCl) zusetzt. Ausflocken beim Vermischen der Farbstofflösungen vermeidet man durch Zusatz von etwas Methanol.

#### Beispiel 1

a) Eine Mischung etwa gleicher Mengen der Ponceau- und Methylenblaulösung (anstelle dieser Mischung eignet sich auch Tartrazin-Methylenblau) werden über ein mit einem stark sauren Austauscherharz (Wofatit KPS 200) in der H-Form beschicktes Filter filtriert (10 ml/min.). Der Austauscher hält den basischen Farbstoff (Methylenblau) zurück, während im Filtrat das Ponceau in klarem Rot erscheint.

b) Aufgabe des sauren Filtrates von a) über ein stark basisches Harz (Wofatit L) in der OH-Form liefert ein farbloses Filtrat: einfache «farbige» Entsalzung.

c) Derselbe Versuch wie unter b), nur wird das basische Harz in der Cl-Form vorgelegt. Das Filtrat ist ebenfalls farblos. Der Eintauch des sauren Ponceau-Ions erfolgt hier im Neutralaustausch gegen die Cl-Ionen des Harzes (das Filtrat enthält eine entsprechende Menge Neutralsalz bzw. HCl).

d) und e) Das gleiche Farbstoffgemisch von 1a) wird unmittelbar über das stark basische Harz in der OH- bzw. Cl-Form filtriert (5 ml/min.). In beiden Fällen tritt das Methylenblau durch, das anschließend durch Führen des Filtrates über ein saures Harz gebunden werden könnte (umgekehrte Entsalzung).

f) und g) Statt des stark basischen Harzes unter d) und e) wird ein schwach (Wofatit N) oder nur mittelstark basisches Harz (Wofatit MD) eingesetzt. Der Versuch verläuft nunmehr anders, und zwar ist das Filtrat verschieden, je nachdem, ob man das Harz in der Cl- oder der OH-Form eingesetzt hat. Im ersteren Falle läuft, wie bei 1c) und 1e) das Methylenblau durch und wird auch hier das Ponceau im Neutralaustausch gegen Cl festgehalten. Im zweiten Falle (OH-Form) läuft zunächst ein farbloses, dann ein leicht rot gefärbtes Filtrat ab, d. h. es werden zunächst beide Farbstoffe zurückgehalten, und es bricht sodann der saure Farbstoff leicht durch. Die Deutung ist darin zu erblicken, daß das schwach basische Harz sein Adsorptionsoptimum für Säuren im neutralen bzw. sauren Gebiet hat. Insbesondere nach Zusatz kleiner Anteile von Kochsalz bildet sich durch Austausch des Cl<sup>-</sup> gegen OH des Austauschers Lauge, die einen Teilregeneriereffekt auf den sauren Farbstoff ausübt. Daneben kommt im alkalischen Medium der WEISS-Effekt zur Auswirkung, welcher die Zurückhaltung des Methylenblaus als undissoziierte Base auf dem Austauscher zur Folge hat.

#### Beispiel 2

a) Eine Mischung der beiden sauren Farbstoffe Chicagoblau und Orange-G in etwa gleichen Teilen wird über ein weitporiges Carbonsäureharz (Wofatit CP 300 \*) (H-Form) filtriert

\* Polyacrylsäureharz mit 5% DVB vernetzt.

(10 ml/min). Der blaue saure Farbstoff wird von dem undissoziierten Austauscher in undissoziierter Form adsorptiv zurückgehalten, während der gelbe durchbricht; denn der Austauscher hält das große, sperrige Farbstoffmolekül des Chicagoblaus stärker zurück als das wesentlich kleinere des gelben Farbstoffes (Adsorptionsverdrängung): VAN DER WAALSSche Adsorption unter Blockierung der austauschaktiven Gruppen des schwach sauren Harzes.

b) Das gleich Farbstoffpaar wird auf ein mittelporiges Aminharz in der Cl-Form (Wofatit MD) zur Einwirkung gebracht (10 ml/min.). Dieses Filtermaterial läßt nach etwa 15 ml farblosen Filtrates den blauen Farbstoff als zu groß und nicht in die Poren passend durchlaufen, während das Säureanion des gelben Farbstoffes im normalen Ionenaustausch gegen Chlorionen vom Austauscher zurückgehalten wird. Mit dem Farbstoffgemisch Brillantgrün-Kristall-Ponceau erzielt man den gleichen Effekt: Unterschiede in der Ionengröße.

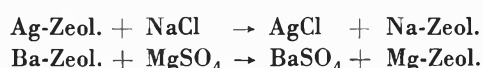
c) Jetzt steigert man die Filtrationsgeschwindigkeit (50 ml/min.). Das Gelb bricht nunmehr von Anfang an auch mit durch: mäßige Diffusionsgeschwindigkeit.

d) Derselbe Versuch wie 2b), die Aufgabegeschwindigkeit wird sehr stark zurückgesetzt (1 ml/min.). Es tritt zu Anfang ein farbloser Filtratanteil auf, weil auch von dem großmolekularen Chicagoblauf ein gewisser Anteil durch reine Oberflächenadsorption am Harzkörper festgehalten wird.

#### IV. Verschiedene Anomalien

##### Folgereaktionen

Wir beginnen mit der Umsetzung von Ionenaustauschern zur Entsalzung von Seewasser. Sie erfolgt mittels des sogenannten Ionenaustausches 2. Art



Diese Umsetzungen, die während des Krieges von beiden Seiten bearbeitet wurden, um auf See notgewässerte Flieger portionsweise mit trinkbarem Wasser zu versorgen, beruht darauf, daß das eingetauschte Kation mit dem Anion der einwirkenden Elektrolytlösung unter Ausscheidung eines festen Bodenkörpers reagiert. Mehrere Umsetzungen dieser Art wurden übrigens seinerzeit schon von GANS<sup>46</sup> ausgeführt.

Auch bei präparativen und analytischen Arbeiten macht man vielfach von *mittelbaren Austauschreaktionen* Gebrauch, indem man den Austauscher mit einem passenden Ion vorbelädt, das alsdann mit einem Bestandteil der zugebrachten Lösung reagiert. Ein für die Naßmetallurgie interessantes Beispiel gaben neuerlich ECKSTEIN und LISSNER<sup>47</sup>. Das Problem der Reinigung einer Nickellösung von Spuren Zn war bisher wohl nur durch Elektrolyse lösbar. ECKSTEIN setzt ein mit H<sub>2</sub>S unter Druck vorbeladenes basisches Harz (Wofatit MD) ein, welches selektiv nur die Spuren Zn zurückhält, und zwar so weitgehend, daß die geforderte Grenze von 0,01 % unterschritten wird. Mit einem H<sub>2</sub>S-beladenen Aminharz arbeitete übrigens schon GADDIS<sup>48</sup>, der dieses für

analytische Zwecke bei Schwermetalltrennungen verwendete.

Weitere Beispiele für analytische Trennungen, die auf einer Vorbeladung des Harzes nebst Folgereaktionen beruhen, geben SAMUELSON<sup>49</sup> und Mitarbeiter. Ein mit SO<sub>2</sub> beladenes, stark basisches Aminharz gestattet, Aldehyde und Ketone von anderen Nichteinktrolyten und voneinander zu trennen. Auf dem Austauscher bilden sich SO<sub>2</sub>-Addukte; die weitere Trennung erfolgt unter Ausnutzen ihrer verschiedenen Beständigkeit gegenüber Heißwasser. Die amerikanischen Forscher KHYM und ZILL<sup>50</sup> verwandten in analoger Weise mit Borsäure vorbeladene Harze, um verschiedene Zuckerarten als Zuckerboratkomplexe voneinander zu trennen. Amerikanische Techniker benutzten den Borsäure-Glycerin-Komplex, um Glycerin aus verdünnten Lösungen zu konzentrieren.

##### Komplexadsorption

Mit den letzten Beispielen traten wir bereits in das Gebiet der Komplexadsorption an Ionenaustauschern ein. Die Komplexbildung kann in verschiedener Weise erfolgen: wie oben mittels eines auf dem Ionenaustauscher unter Ionenaustausch vorher aufgebracht oder adsorbierten Stoffes. Sie kann aber auch unmittelbar mit den Ankerionen des Austauschers oder einem seiner Gerüstbestandteile erfolgen. Schließlich kann der Komplex schon vor Aufgabe auf den Austauscher in der aufzugebenden Lösung vorgebildet sein. Für Komplexbildung mit den Ankergruppen ist Adsorption von Hg<sup>+</sup>- oder Cu<sup>++</sup>-Salzen an den Aminogruppen des Austauschers ein Beispiel. Für Komplexbildung in Lösung sei die bekannte Trennung der seltenen Erden nach Hinzufügung von Zitronensäure, Weinsäure, Äthylendiamintetraessigsäure<sup>51</sup> und ähnlich wirkender Stoffe herangezogen. Diese Art der Komplexbildung kann auch in die Elutionsphase verlegt werden.

Hohe selektive Elutionswirkungen werden vielfach mit nichtwässrigen Lösungsmitteln oder mit Gemischen von Wasser mit wasserähnlichen Flüssigkeiten erzielt, wie z. B. alkoholischer Salzsäure für Chinin (SAUNDERS und SRIVASTAVA<sup>52</sup>), acetonischer oder ätherischer Salzsäure zur Extraktion von Edelmetallen u. a. m. Neuere Arbeiten (BURSTALL, FORREST, KEMMER und WELLS<sup>53</sup>, FUNK und LUX<sup>54</sup>), eröffnen hier insbesondere für die Metallurgie der Edel- und Wertmetalle wichtige neue Aussichten.

Theoretisch interessant ist auch ein von O. WICHTERLE synthetisierter Austauscher, der als spezifisches Ni-Adsorbens gedacht war und Dimethylglyoxim in einem Styrol-Ionenaustauschergerüst verankert enthielt; lei-

<sup>49</sup> G. GABRIELSON und O. SAMUELSON, *Acta Chem. Scand.* 6 (1952) 738.

<sup>50</sup> J. X. KHYM und L. P. ZILL, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2090.

<sup>51</sup> L. WOLF und J. MASSONNE, *J. prakt. Chem.* 4, Reihe 3 (1956) 178.

<sup>52</sup> L. SAUNDERS und R. SRIVASTAVA, *J. Chem. Soc. (London)* 1950, 2915.

<sup>53</sup> F. H. BURSTALL, P. J. FORREST, N. F. KEMMER und R. A. WELLS, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1648.

<sup>54</sup> H. FUNK und G. LUX, *Chem. Techn.* 8 (1956) 210.

<sup>46</sup> R. GANS, *Die chem. Ind.* 32 (1909) 128.

<sup>47</sup> K. ECKSTEIN und A. LISSNER, *Bergakad. Freiberg* 1955, 283.

<sup>48</sup> S. GADDIS, *J. Chem. Education* 19 (1942) 327. E. SJÖSTRÖM, *Trans. Chalmers Tekn. Högskol* 136 (1953).

der zeigte dieser ausgezeichnet Ni-selektive Austauscher den Nachteil, das Ni in kaum regenerierbarer Form zu binden. Ähnliches gilt übrigens auch für manche andere Schwermetallkomplexe, die sich auf ein typisch spezifisch wirkendes Reagenz stützen.

Wesentlich günstigere Aussichten bieten in dieser Hinsicht zur Chelatbildung befähigte Harze (GREGOR, TAIFER, CITAREL und BECKER), da deren Bindungsfähigkeit für die einzelnen Metalle aus der Reihe der Übergangselemente stark pH-abhängig ist.

Ein von uns bearbeitetes Beispiel betrifft die Entfernung letzter Spuren Co aus einem  $\text{ZnSO}_4$ -Elektrolyten (*Feinzink Freiberg und Farbenfabrik Wolfen*). Spuren Co bewirken bekanntlich bei der Zinkelektrolyse Abscheidung des Zn in schwammiger Form, das abbröckelt und damit Verlust verursacht. Die Reinigung des Elektrolyten erfolgt durch Abscheidung des Co als Nitrosobetanaphtol-Komplex. Dieser wird in der Lösung selbst durch Zusatz von Naphtol und Nitrit gebildet. Anschließend wird über Wofatit E filtriert, ein weitporiges, schon mehrfach genanntes Entfärbungsharz. Dieses entfernt neben dem gebildeten CO-Komplex zugleich restliche Mengen der Ausgangsreagenzien, die im Falle des Verbleibens im Elektrolyten Elektrolysestörungen verursachen.

#### *Ionenaustauscher in Schmelzen*

Über einige neue interessante Metalltrennungen aus Harnstoffschmelze berichtet SANSONI<sup>55</sup>. Nickel, Kobalt und viele andere Schwermetallkationen können in geeignetem Milieu als Antibasen (Elektronenpaarakzeptor) mit basischen Lösungsmitteln (als Elektronenpaardonatoren) reagieren. Diese Antibasen nach BRÖNSTEDT werden vielfach durch Kunstharze selektiv adsorbiert, Ni und Co werden in Harnstoffschmelze bevorzugt an stark basischen Harzen, wie Amberlite IR A 400, gebunden; sie können weitgehend getrennt werden. An Kationenaustauschern fand SANSONI im allgemeinen den Eintauch aus der Harnstoffschmelze schlechter. Weitere Untersuchungen von SANSONI betreffen die Komplexbildung in Medien, wie Pyridin, 99- bis 100prozentiger Essigsäure, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Acetamid und dergleichen, und berühren sich z. T. mit den Arbeiten obengenannter Forscher. Die Adsorption und Chromatographie schwach polarer Substanzen wie z. B. von Harnstoffderivaten läßt sich nach GRUBHOFFER und SCHLEITH<sup>56</sup> an Ionenaustauschern in nichtwässrigem Medium (z. B. Methanol-Äther) durchführen.

#### *Quellungs- und Entquellungseffekte*

In gewissen Fällen gelingt es, einen organischen Lösungsbestandteil dadurch zu konzentrieren, daß er unter Ersatz des Quellungswassers vom Austauscher aufgenommen wird. Doch sind Quellungs- und Entquellungseffekte dieser Art bisweilen auch wegen der dadurch ver-

ursachten Konzentrationsänderung des Mediums unerwünscht, und z. B. können analytische Bestimmungen gefälscht werden.

Quellungs- und Entquellungsvorgänge, die mit Ionenaustauschvorgängen parallel gehen, sind auch zu beachten beim Arbeiten im technischen Filter, weil dadurch Kanalbildung verursacht werden kann, mit der eine schlechte Ausnutzung der Kapazität des Ionenaustauschers einhergeht. Das Konzentrationsprofil einer Ionenaustauscherkolonne wird dadurch beeinflusst (BYRNE und LAPIDUS<sup>57</sup>): bei Aufquellen flaches, bei Entquellung parabolisches Konzentrationsprofil.

Eine besondere Bedeutung haben die mechanischen, mit Ionenaustauschvorgängen parallel laufenden Quellungs- und Entquellungseffekte auf biologischem Gebiete. Die Erscheinungen der Muskelkontraktion und der Nervenregbarkeit hängen bekanntlich stark mit dem Quellungszustand der Gewebe zusammen, wie auch zahlreiche andere Erscheinungen, die BERSIN<sup>58</sup> bei Verdrängungsreaktionen an  $\pi$ -Komplexen im Organismus dargelegt hat. Die Untersuchung von DIETRICH, HERKEN und WOLF<sup>59</sup> illustriert den Effekt, welchen bei kardialen Ödemen der Ersatz des Na durch weniger hydratisierte Ionen, wie K,  $\text{NH}_4$ , auch Aminosäuren, bewirkt. Mit ihrer Einführung, die peroral erfolgt, geht eine bedeutende Ausschwemmung von Wasser aus den Geweben der an solchen Ödemen leidenden Kranken parallel.

#### *Konkurrenz zweier Ionen*

Bereits oben bei einem der Farbstoffbeispiele zeigte sich ein Einfluß der Diffusionsgeschwindigkeit (Filtrationsgeschwindigkeit) auf das Versuchsergebnis. Ein weiteres, auf kleine Ionen bezügliches Beispiel, möge folgen: In Abhängigkeit von der Konzentration ist ein unterschiedlicher Reaktionsablauf festzustellen.

Die Auswirkung einer unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit zweier Ionen tritt unter passend gewählten Arbeitsbedingungen in deutlicher Weise in Erscheinung, wenn man sie nebeneinander aus gemeinschaftlicher Mischlösung auf ein mit einem dritten Ion beladenes Austauscherharz unter Einhaltung kurzer Berührungszeiten zur Einwirkung kommen läßt. Das folgende von W. WIESNER<sup>60</sup> bearbeitete Beispiel bezieht sich auf gleichzeitigen Eintauch von Zink- und Natriumionen in einen Wasserstoffaustauscher. Äquivalent  $n/10$ - bzw.  $n/1$ -Lösungen von Natrium- und Zinkchlorid wurden in verschiedenen Verhältnissen gemischt und kamen im Überschuß (180 % der Theorie) auf ein Sulfonsäurepolymerisationsharz in H-Form (KPS 200) zur Einwirkung. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß die Chloridlösungen (1 l bzw. 100 ml) mit sehr hoher Geschwindigkeit über eine kurze, etwa 30 ml Austauscher

<sup>57</sup> E. B. BYRNE und L. LAPIDUS, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 6506.

<sup>58</sup> TH. BERSIN, *Naturwiss.* 33 (1946) 108.

<sup>59</sup> H. DIETRICH, H. HERKEN und M. WOLF, *Klin. Wschr.* 31 (1953) 178.

<sup>60</sup> W. WIESNER, *Ing. Arbeit Köthen* 1953.

<sup>55</sup> B. SANSONI, *Z. Naturforsch.* 11b (1956) 117.

<sup>56</sup> N. GRUBHOFFER und L. SCHLEITH, *Naturwiss.* 42 (1955) 580.

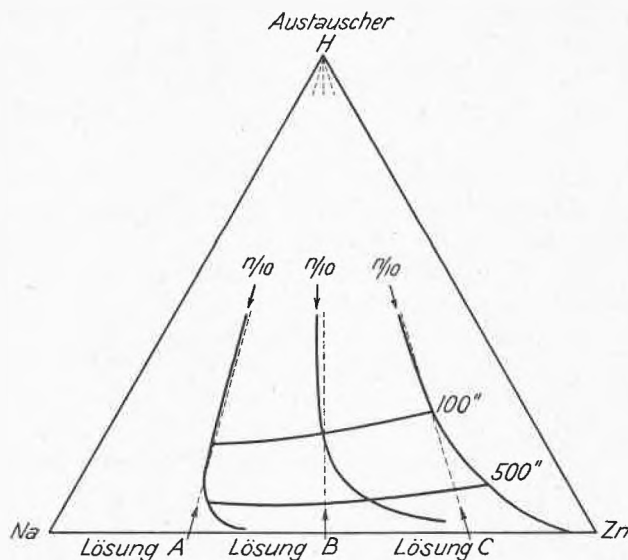


Abb. 9

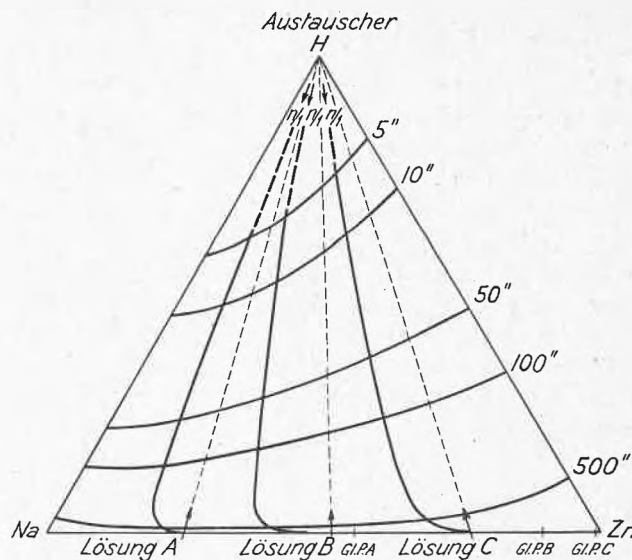


Abb. 10

Konkurrenz zweier Ionen. Abb. 9:  $n/10$ -Lösungen, Abb. 10:  $n/1$ -Lösungen. Na und Zn gegen H-Austauscher.  $\text{HR} + \frac{\text{Na}^+}{\text{Zn}^{++}} \rightarrow \frac{\text{NaR}}{\text{ZnR}} + \text{H}^+$ . 5'', 10'' ... 500'': Durchflußzeit in sec. G.L.P. A bzw. B bzw. C = Gleichgewichtspunkt zur Lösung A bzw. B bzw. C

enthaltende Säule filtriert wurden, worauf unmittelbar mit Wasser nachgespült wurde.

Bei der verdünnteren Lösung ( $n/10$ ) wurden, wie Abb. 9 zeigt, beide Ionen zunächst fast genau in dem Verhältnis aufgenommen, in dem sie mit der Mischung zugeführt wurden. Erst bei Berührungszeiten von etwa 200 Sek. und mehr, d. h. nahe der Erschöpfung des Harzes, tritt ein scharfes Umbiegen der Kurve nach der Zinkecke ein. Bei der konzentrierteren Lösung wird demgegenüber im Anfang des Versuches das  $\text{Na}^+$  bevorzugt vor dem  $\text{Zn}^{++}$  aufgenommen, wie sich in einem Abbiegen von der Mischungsgeraden unter Ausbiegen der Austauschkurve nach der Na-Ecke zeigt. Erst wenn nach etwa 300 Sek. der Sättigungszustand des Harzes nahe erreicht ist, biegen auch hier die Kurven scharf um. Unter gleichzeitiger Verdrängung sowohl der restlichen Wasserstoffionen wie auch der Na-Ionen vom Harz durch das zweiwertige gleichgewichtsbegünstigte Zink (Abb. 10) wird das statische Endgleichgewicht für die angewandten Konzentrationsverhältnisse bei etwa 55 bzw. 90 bzw. 100 % Zn liegend erreicht. Eine Durchrechnung zeigt, daß, wie für die beiden angewandten Konzentrationen zu erwarten, im ersteren Falle Film-, im letzteren Partikeldiffusion geschwindigkeitsbestimmend und damit für den Ablauf des Vorganges entscheidend ist.

Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten im Austauscher (25° C):  $\frac{\text{Na}}{\text{Zn}} = \frac{2,88 \cdot 10^{-7}}{2,89 \cdot 10^{-8}} = 10$

Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten in ( $n/10$ ) wäßriger Lösung (25° C):  $\frac{\text{Na}}{\frac{1}{2} \text{Zn}} = \frac{0,036}{0,026} = 1,4$

## V. Ionenaustauscher in der Gas- und Dampfphase

Mit einigen Worten sei schließlich auf Adsorptionsvorgänge an partiell entwässerten Zeolithen eingegangen. Schon O. WEIGEL<sup>61</sup> und auch andere Forscher stellten fest, daß das zeolithische Wasser (z. B. bei Chabasit) durch zahlreiche andere in Dampfform eingebrachte Stoffe, wie z. B. Quecksilber, Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Äther, Benzol, Alkohole usw., ersetzt werden kann. RABINOWITSCH<sup>62</sup> studierte an einer größeren Anzahl natürlicher Zeolithe die Aufnahmefähigkeit für Gase und stellte zum Teil ausgesprochen selektive Trennwirkungen fest. BARRER und Mitarbeiter<sup>63</sup>, die diese Arbeiten in vielseitiger Weise fortsetzten, führten ihre eingehenden Untersuchungen teils an Naturzeolithen, teils an Gelaustauschern durch. Sehr interessante und neuartige Trennungen von Gasen und Dämpfen, die BARRER mit entwässerten zeolithischen Adsorbentien erzielte, trugen diesen die Bezeichnung «Molekülsiebzeolithe» ein. Die künstlichen Typen werden hergestellt, indem man synthetische Aluminatsilikatgele passender Vorbeladung (z. B. mit  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Ca}^{++}$ ) einer vorsichtigen Entwässerung unterwirft (Linde Air Products)<sup>64</sup>. Diese Adsorbentien gestatten, polare von nichtpolaren Stoffen, Aromaten von Hydroaromaten und von aliphatischen

<sup>61</sup> O. WEIGEL und E. BEZNER, *Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Werbung* 62 (1927) 57; O. WEIGEL und E. STEINHOFF, *Z. Kristallogr.* 16 (1925) 125.

<sup>62</sup> E. RABINOWITSCH, *Z. physik. Chem.* 16 (1932) 43.

<sup>63</sup> R. M. BARRER, *Brennstoff-Chem.* 35 (1954) 325; *Chimia* 9 (1955) 118; *Trans. Faraday Soc.* 40 (1946) 195, 49 (1951) 940.

<sup>64</sup> Linde Air Products, *Chem. Eng.* 62 (1955) 136; *Chem. & Eng. News* 1954, 4786.

Kohlenwasserstoffen zu trennen. Auch für die Auseinanderlegung permanenter Gase stellen sie ein neues wertvolles Hilfsmittel dar. Ihre Wirksamkeit beruht auf polaren Gruppen, welche freiwerden, wenn die polaren Wassermoleküle abgespalten werden. Ihre hohe Temperaturbeständigkeit gestattet, sie auch zur Reinigung organischer Zwischenprodukte in konz. Lösung oder in Schmelzen einzusetzen. Auch anorganische, niedrig schmelzende Stoffe wie z.B. Schwefel, Selen und dergleichen können auf diesem Wege von störenden Verunreinigungen befreit werden.

#### Katalyse

Zu den anomalen Reaktionen an Ionenaustauschern gehören auch katalytische Umsetzungen, zu denen Ionenaustauscher in steigendem Maße herangezogen werden. Bei diesen Reaktionen, die teils in flüssiger, teils in dampfförmiger Phase stattfinden, spielen sich mehr oder weniger komplizierte Adsorptionsphänomene und -mechanismen ab, deren Betrachtung aber außerhalb des Rahmens dieses Referates liegt. Bleicherden, Gelzeolithe werden schon seit langem als Katalysator-Träger (Vanadinkontakt der  $\text{SO}_3$ -Industrie), zum Teil auch unmittelbar als Katalysatoren (Krackreaktionen) verwendet. Eine neuartige Entwicklung setzte mit den Kunsthharzaustauschern ein, die insbesondere in der H- und OH-Form wichtig geworden sind (Abb. 11). Ihre Befähigung, als Molekülsiebe zu wirken, gibt die Möglichkeit, auch selektive katalytische Wirkungen zu erzielen, doch muß an dieser Stelle diese kurze Erwähnung genügen.

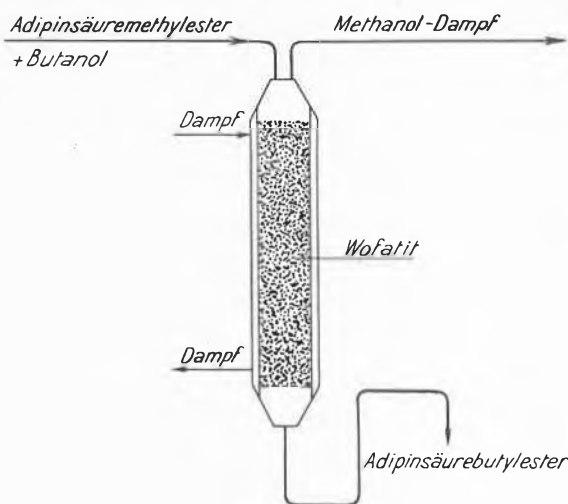


Abb. 11. Kontinuierliche Umesterung (H-Wofatit als Katalysator)

#### Zusammenfassung

Die vorstehenden Darlegungen sollten zeigen, daß gerade das Studium der Anomalien bei Ionenaustauschvorgängen und die Beschäftigung mit den mannigfachen Reaktionen, die sich an Ionenaustauschern abspielen und bei denen sie u. a. als Ionen- oder Molekülsiebe wirken oder neben den COULOMBSchen (als den eigentlichen den Austauschvorgang beherrschenden) Kräften weitere anderer Art zur Wirkung kommen, wissenschaftlich sehr viel Interessantes bieten und auch ein technisch ausichtsreiches Arbeitsfeld erschließen.