

ARBEITSMETHODEN DER MODERNEN NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON PROFESSOR DR. KURT FISCHBECK

IONENAUSTAUSCHER

Eigenschaften und Anwendungen

von

DR. PHIL. KONRAD DORFNER

Diplom-Chemiker

2., überarbeitete und erweiterte Auflage mit 63 Abbildungen



WALTER DE GRUYTER & CO.

vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung — J. Guttentag, Verlags-
buchhandlung — Georg Reimer — Karl J. Trübner — Veit & Comp.

Berlin 1964



Copyright 1964 by Walter de Gruyter & Co., vormals G. J. Göschen'sche Verlagshandlung — J. Guttentag, Verlagsbuchhandlung — Georg Reimer — Karl J. Trübner — Veit & Comp., Berlin 30, Genthiner Str. 13 — Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der photomechanischen Wiedergabe, der Herstellung von Mikrofilmen und der Übersetzung, vorbehalten — Printed in Germany — Archiv-Nr. 5722 64 1 — Satz und Druck: Walter de Gruyter & Co., Berlin 30
Umschlaggestaltung: Ulrich Hanisch, Berlin

Vorwort zur 1. Auflage

Ionenaustauscher haben seit geraumer Zeit in Labor und Betrieb, in Forschung und Technik breite Anwendung gefunden. An den ersten zur Verfügung stehenden Austauschermaterialien wurden eine Reihe grundlegender Phänomene des Ionenaustausches untersucht, bis diese neue Arbeitsrichtung, nach der grundlegenden Entdeckung von ADAMS und HOLMES zur Herstellung von Ionenaustauschern auf Kunstharzbasis, allgemein bekannt wurde.

Andererseits ist aber die vielseitige Anwendung so verwirrend, daß sowohl bei Studierenden als auch bei Praktikern nach einer kurzen auf die praktische Anwendung zugeschnittenen Übersicht ein Bedürfnis spürbar wurde. Deshalb hat der Autor versucht, im vorliegenden Buch eine Zusammenstellung aller den Ionenaustausch betreffenden Fragen zu geben und seiner im Akademie-Verlag, Berlin, erschienenen Monographie über die Ionenaustausch-Chromatographie eine unabhängige allgemeine Einführung hinzuzufügen.

Der Autor verbindet damit die Hoffnung, allen, die vor der Aufgabe stehen, praktisch mit Ionenaustauschern zu arbeiten, langwierige Sucharbeit und damit wertvolle Zeit zu sparen. Die angestrebte Übersicht kann bei der großen Anzahl der Originalarbeiten nicht vollständig sein, aber es wird gehofft, auf alle Arbeitsgebiete hingewiesen zu haben. Für Zuschriften und Hinweise, die der weiteren Ausgestaltung dienlich sein können, gilt allen an diesem Arbeitsgebiet interessierten Fachkollegen der Dank im voraus.

Vorwort zur 2. Auflage

Die erstaunlich freundliche Aufnahme, die die vorliegende Monographie zum Ionenaustausch in den interessierten Fachkreisen fand, ließ schon nach kurzer Zeit eine Neuauflage angebracht erscheinen, die hiermit in überarbeiteter und erweiterter Form vorliegt.

Bei der Neubearbeitung konnten zahlreiche Anregungen aus dem Leserkreis berücksichtigt werden. Ohne daß der gesamte Aufbau verändert wurde, wurden die einzelnen Abschnitte weiter vervollständigt, wobei auch einigen Neuentwicklungen Rechnung getragen werden mußte. Viele neue Literaturhinweise konnten hinzugefügt werden, um dem Leser dadurch noch leichter den Zugang zum Originalschrifttum zu verschaffen.

Ein Kapitel „Theorie des Ionenaustausches“ (S. 178) wurde neu angefügt, damit auch von dieser Seite eine gewisse Vollständigkeit erzielt wird. Dies erfolgte in der Absicht, eine allgemeine Rahmentheorie zu bringen, ohne dabei auf Details einzugehen, da es nur auf diese Weise möglich ist, eine konzentrierte Darstellung der Theorie zu geben.

Der Autor ist vielen Kollegen für Zuschriften und Hinweise aufrichtig verbunden, die der Ausgestaltung der Neuauflage dienlich waren.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Dickel, München, für die Überlassung von zum Teil unveröffentlichten Unterlagen zur Theorie des Ionenaustausches und für die kritische Durchsicht dieses Kapitels, sowie Herrn Prof. Dr. K. Fischbeck, Heidelberg, für die zahlreichen Diskussionen und Ratschläge. Außerdem sei auch einer Reihe von Firmen für die Überlassung von Unterlagen gedankt.

Inhalt

	Seite
Vorwort zur 1. Auflage	V
Vorwort zur 2. Auflage	VI
A. Einführung	1
I. Geschichte	1
II. Grundbegriffe	3
III. Arbeitsverfahren	7
a) Satz-Betrieb	7
b) Säulenverfahren	7
c) Kontinuierliche Verfahren	14
B. Ionenaustauschertypen	14
I. Kunstharz-Ionenaustauscher	15
II. Mineralische und künstliche anorganische Ionenaustauscher	35
III. Kohle-Ionenaustauscher und andere Stoffe mit ionenaustauschenden Eigenschaften	39
IV. Cellulose-Ionenaustauscher	40
V. Dextran-Ionenaustauscher (Sephadex)	44
VI. Ionenaustauscher-Membranen	46
VII. Flüssige Ionenaustauscher	49
C. Eigenschaften	51
I. Korngröße	51
II. Vernetzung	55
III. Quellung	59
IV. Kapazität	62
a) Bestimmung der Kapazität eines Kationenaustauschers	64
b) Bestimmung der Kapazität eines Anionenaustauschers	64
V. Selektivität und Spezifität	68
VI. Stabilität und Verschleiß	72
VII. Verhalten in nichtwäßrigen Lösungsmitteln	75
D. Ionenaustauscher als präparative Hilfsmittel	79
I. Ionenumtausch	80
a) Darstellung von Säuren	80
b) Darstellung von Basen und Salzen	81
c) Herstellung von Normallösungen	83

VIII	Inhalt	Seite
	II. Reinigung von Lösungen und Substraten	84
	III. Konzentrierung von Lösungen	88
	IV. Ionenaustauscher-Katalyse	92
E.	Ionenaustauscher in der Pharmazie und Medizin	98
	I. Pharmazie	99
	II. Medizin	103
F.	Ionenaustauscher in der analytischen Chemie	106
	I. Vorbehandlung von Analysenlösungen	107
	II. Verfahren der Analyse mit Ionenaustauschern	108
	a) Bestimmung des Gesamtsalzgehaltes	108
	b) Trennung von Ionen entgegengesetzten Ladungssinnes	109
	c) Ionenaustausch-Chromatographie	111
	1. Grundlagen	111
	2. Theorie	123
	3. Anwendungen	129
	III. Spezielle Anwendungen von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie	143
G.	Ionenaustauscher in der Technik	145
	I. Allgemeine Technologie	145
	a) Der Satz-Betrieb	147
	b) Das Säulenverfahren (Festbettverfahren)	148
	c) Kontinuierliche Verfahren	155
	II. Wasseraufbereitung	158
	a) Enthärtung	160
	b) Teilentsalzung	162
	c) Vollentsalzung	164
	d) Mischbettauflbereitung	169
	III. Weitere technische Anwendungen von Ionenaustauschern	171
H.	Theorie des Ionenaustausches	178
	I. Thermodynamik	179
	II. Transporterscheinungen (Kinetik)	194
	Namenregister	203
	Sachregister	207

A. Einführung

I. GESCHICHTE

Im Jahre 1850 berichteten THOMPSON¹⁾ und WAY²⁾ über die Beobachtung, daß Ackerboden die Fähigkeit besitzt, verschiedene Ionen wie Ammoniumionen gegen Calcium- oder Magnesiumionen auszutauschen. SPENCE, ein Apotheker aus York, hatte im Auftrag Thompsons in einer Glassäule Erde aufgeschichtet und durch diese eine Lösung von Ammoniumsulfat laufen lassen. Im Durchlauf erhielt er anstelle des Ammoniumsulfats Calciumsulfat. Diese zunächst als Basenaustausch bezeichnete Erscheinung konnte von HENNEBERG und STOHMANN³⁾ 1858 als chemischer Vorgang gedeutet werden, als es ihnen gelang, die Reversibilität und Äquivalenz derartiger Ionenaustauschvorgänge nachzuweisen. LEMBERG⁴⁾ konnte schließlich 1870 zeigen, daß eine ganze Reihe natürlicher Mineralien, vor allem die Zeolithe, zum Ionenaustausch befähigt sind, wobei es ihm unter anderem gelang Leucit in Analcim umzuwandeln. Diese und ähnliche Beobachtungen blieben etwa fünfzig Jahre lang der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen bis 1905 GANS⁵⁾ auf synthetischem Wege anorganische Ionenaustauscher herstellte, von denen der Natriumpermutit praktische Anwendung in der Wasserreinigungstechnik fand.

Eine der wichtigsten Stationen innerhalb der Geschichte der Ionenaustauscher stellt die von ADAMS und HOLMES⁶⁾ 1935 gemachte Entdeckung dar, daß Kunstharze ionenaustauschende Eigenschaften

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

²⁾ J. T. WAY, J. Roy. Agr. Soc. Engl. **11**, 313 (1850).

³⁾ W. HENNEBERG und F. STOHMANN Am. Chem. Pharm. **107**, 152 (1858).

⁴⁾ J. LEMBERG, Z. dtsch. geol. Ges. **22**, 355 (1870), **28**, 519 (1876).

⁵⁾ R. GANS, Jahrb. Preuß. Geol. Landesanstalt **26**, 179 (1905); Chem. Ind. **32**, 197 (1909).

⁶⁾ B. A. ADAMS und E. L. HOLMES E. P. 450 308/9 vom 13. 11. 1934, 553, 233 vom 13. 5. 1943, J. Soc. Chem. Ind. T **54**, 1 (1935) Chem. Age **38**, 117 (1938).

besitzen. Die IG-Farbenindustrie AG erwarb in Erkenntnis der Tragweite der Erfindungen von Adams und Holmes die diesbezüglichen Patente und führte ab 1936 die Entwicklung auf diesem Gebiet weiter mit dem Ziel, systematisch Ionenaustauscherharze mit gewünschten Eigenschaften herzustellen (GRIESSBACH⁷).

Die zunächst durch Polykondensation gewonnenen Ionenaustauscher wurden nach 1945 mehr und mehr durch Polymerisations-

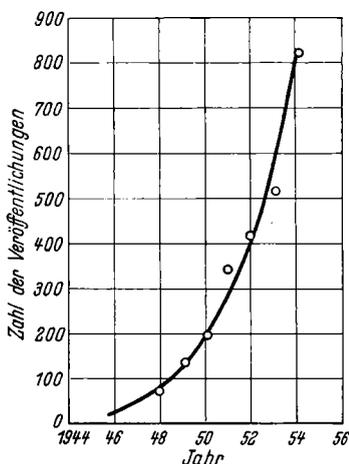


Abb. 1. Anzahl der Veröffentlichungen über Ionenaustausch als Funktion der Zeit (KUNIN und MCGARVEY, Ind. Eng. Chem. 47, 565 [1955])

produkte abgelöst, nachdem es D'ALELIO⁸) gelungen war, in ein vernetztes Polystyrolharz Sulfonsäuregruppen einzubauen. Die weitere Entwicklung beschäftigte sich mit der Verbesserung der Ionenaustauscherharze und mit der Herstellung von Spezialharzen mit spezifischen Ionenaustauschereigenschaften. SKOGSEID⁹) entwickelte einen kaliumspezifischen Austauscher und CASSIDY¹⁰) stellte, wie schon von GRIESSBACH, LAUTH und MEIER¹¹) beschrieben, reduzierend und oxydierend wirkende Austauscher her. Welch stürmische Entwicklung das Arbeiten mit Ionenaustauschern nach 1945 genommen hat, geht aus der graphischen Darstellung der Abbildung 1 hervor, in der die Zahl wissenschaftlicher

Veröffentlichungen in Abhängigkeit vom Erscheinungsjahr auf-

⁷) R. GRIESSBACH, Über die Herstellung und Anwendung neuerer Austausch-adsorbentien, insbesondere auf Harzbasis, Angew. Chem. 52, 215 (1939), Z. Ver. Deutscher Chem. Beiheft 31, 1 (1939).

⁸) G. F. D'ALELIO, USP 2 366 007, 1945 (General Electric Co).

⁹) A. SKOGSEID, Dissertation, Oslo 1948.

¹⁰) H. G. CASSIDY, Electron Exchange-Polymers, J. Am. Chem. Soc. 71, 402 (1949).

¹¹) R. GRIESSBACH, H. LAUTH und E. MEIER, Dt. Patentanmeldung I 75 869 IV b, I 77 574 (1944).

getragen ist¹²⁾. Die Methode des Ionenaustausches hat somit als wichtiges modernes Arbeitsverfahren Eingang in Labor und Technik gefunden¹³⁾.

II. GRUNDBEGRIFFE

Ionenaustauscher sind feste und in geeigneter Weise unlöslich gemachte hochmolekulare Polyelektrolyte, die ihre gebundenen Ionen gegen Ionen gleicher Ladung aus dem umgebenden Medium austauschen können. Der dadurch zustande kommende Ionenaustausch ist reversibel und stöchiometrisch, wobei eine Ionenart durch eine andere am Austauscher verdrängt wird. Anders gesehen können Ionenaustauscher als hochmolekulare Säuren oder hochmolekulare Basen betrachtet werden und sind demnach zu H^+ -Austausch oder OH^- -Austausch befähigt. Wird eine derartige Festsäure aber mit einer Base zum Salz abgesättigt, so können die zunächst an den Polyelektrolyten gebundenen Kationen wiederum von anderen Kationen verdrängt werden und der resultierende Vorgang wird als Kationenaustausch und der Polyelektrolyt als Kationenaustauscher bezeichnet. Im zweiten Fall ergibt sich eine Festbase, die zum OH^- -Austausch befähigt ist und mit einer Säure abgesättigt werden kann, wobei wiederum das zunächst gebundene Anion von einem anderen Anion verdrängt werden kann, ein Vorgang, der dann als Anionenaustausch und der Polyelektrolyt, an dem dieser Vorgang stattfindet, als Anionenaustauscher bezeichnet wird.

Die heute hauptsächlich verwendeten Ionenaustauscher sind synthetische organische Austauscher auf Kunstharzbasis. An ihnen lassen sich die grundlegenden Vorgänge am leichtesten darstellen und verstehen und andererseits können von dieser Grundlage aus alle später zu besprechenden auch allgemeinen Erscheinungen des Ionenaustausches leichter verstanden werden. In Abbildung 2 sind einige Ionenaustauschertypen wiedergegeben. Das Makromolekül des Ionenaustauschers stellt im allgemeinsten Fall ein dreidimensionales Netzwerk dar, an der eine große Zahl ionisierbarer Gruppen hängt. In Abbildung 3 ist ein derartiges Netzwerk eines stark saueren

¹²⁾ R. KUNIN und F. MCGARVEY, Ion Exchange, Ind. Eng. Chem. **47**, 565 (1955).

¹³⁾ H. DEUEL und F. HOSTETTLER, Hundert Jahre Ionenaustausch, Experientia **6**, 445 (1950).

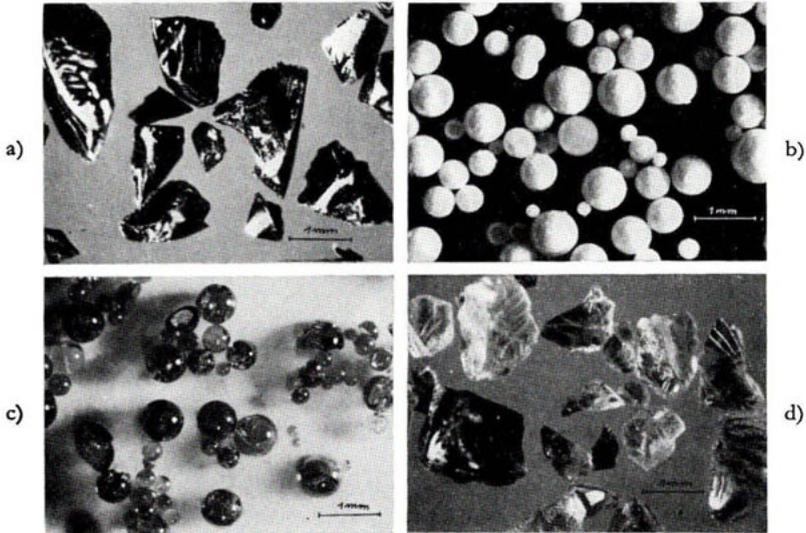


Abb. 2. Einige gebräuchliche Ionenaustauschertypen

- | | |
|--|--|
| a) schwach saurer Kationenaustauscher als Granulat | c) stark saurer Kationenaustauscher in Kugelform; |
| b) schwach basischer Anionenaustauscher in Kugelform | d) stark basischer Anionenaustauscher als Granulat |

Kationenaustauschers, der als wirksame Zentren Sulfonsäuregruppen trägt, schematisch dargestellt.

Die Nomenklatur des Ionenaustausches umfaßt einige grundlegende Ausdrücke. Als Matrix bezeichnet man das aus verschiedenen Bauelementen aufgebaute hochmolekulare Gerüst, an dem die sogenannten Ankergruppen fest und chemisch gebunden sitzen; man bezeichnet diese als Festionen. Die heteropolar gebundenen austauschbaren Ionen werden als Gegenionen bezeichnet. Unter Coionen versteht man im Gegensatz dazu alle diejenigen Ionensorten, die sich in einem Austauscher befinden können, aber die gleiche Ladung besitzen wie die Festionen, also die von seinem Gegenion befreite Ankergruppe.

Als polyfunktionelle Ionenaustauscher bezeichnet man Austauscher, die Ankergruppen verschiedener Art aufweisen, während

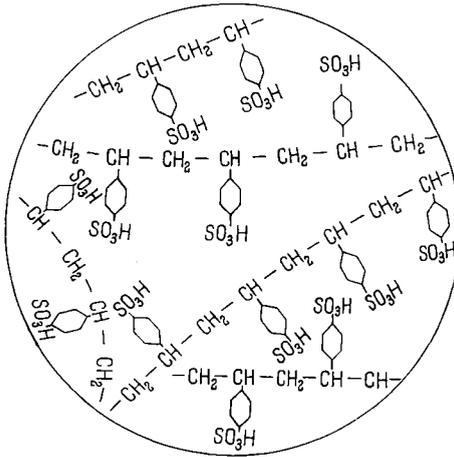


Abb. 3. Struktur eines stark sauren Polystyrolsulfonsäureharzes (unvernetzt)

monofunktionelle Ionenaustauscher nur eine Art von Ankergruppen enthalten. Die Gänge, die das Gerüst des Ionenaustauschers umschließen, heißen üblicherweise Poren.

Verwenden wir als Symbol für einen aus einer beliebigen Matrix mit beliebiger, n negative Ladungen tragenden Ankergruppe bestehenden Kationenaustauscher das Zeichen KA^{-n} und für ein einwertiges Kation das Zeichen G_1^+ , so läßt sich ein Kationenaustausch allgemein folgendermaßen formulieren



der sich für den schon einen Spezialfall darstellenden Wasserstoffionenaustausch vereinfacht zu



und der zu einem der Neutralisation analogen Vorgang wird, wenn das für den Austausch vorgesehene Kation in der Hydroxydform also als Base zur Anwendung kommt



In gleicher Weise verwenden wir für einen Anionenaustauscher als Symbol das Zeichen AA^{+m} und erhalten so für den Anionenaustausch die allgemeine Formulierung



für den ebenfalls einen speziellen Fall darstellenden Hydroxyлаustausch



und wiederum für den der Neutralisation analogen Vorgang



Diese grundlegenden Formulierungen lassen sich, wie wir später sehen werden, auf alle Ionenaustauschvorgänge anwenden und können dann als verallgemeinerndes Schema von Nutzen sein, wenn bestimmte Vorgänge als Ionenaustauschvorgänge gedeutet werden sollen.

Damit Ionenaustauschvorgänge ablaufen können, bedarf es noch eines vermittelnden Agens, im allgemeinen Wasser, in dem die zum Austausch kommenden Ionen gelöst sind. Der in Wasser befindliche Ionenaustauscher enthält in seinen Poren Wasser, so daß im gleichen Augenblick, in dem der Austauschvorgang eingeleitet wird, die gelösten Ionen in die Poren eindringen, mit den vorhandenen Gegenionen sozusagen Platz tauschen und, da die Elektroneutralität aufrechterhalten werden muß, sich den vorher mit eingewanderten Coionen zugesellen. Physikalisch-chemisch gesehen ist also ein wichtiger Vorgang beim Ionenaustausch die Diffusion. Überläßt man das so geschaffene System seinem Schicksal, so stellt sich schließlich ein Gleichgewicht ein. Aus diesem kurz entworfenen Bild ist auch leicht einzusehen, daß Ionenaustauschvorgänge stöchiometrisch verlaufen.

Vielfach ist der Ionenaustausch mit einer Adsorption verglichen worden, was aber aus der erwähnten Stöchiometrie sofort als falsch erkannt werden kann, wenn auch Ionenaustauscher adsorbierende Eigenschaften besitzen können und auch besitzen und andererseits als Adsorbentien bezeichnete Stoffe, wie etwa Aluminiumoxyd oder Silicagel als Ionenaustauscher wirken können. Die Grenze ist hierbei nicht immer leicht zu ziehen.

III. ARBEITSVERFAHREN

Zur praktischen Durchführung des Ionenaustausches werden drei Verfahren angewendet: 1. der Satz-Betrieb, 2. das Säulenverfahren und 3. kontinuierliche Verfahren.

a) Satz-Betrieb

Der Satz-Betrieb ist das einfachste Ionenaustauschverfahren. Der Ionenaustauscher wird mit der Elektrolytlösung in einem beliebigen Gefäß so lange in Berührung gebracht, bis sich ein Austauschgleichgewicht zwischen den Gegenionen des Austauschers und den Ionen gleicher Ladung der Elektrolytlösung eingestellt hat.



Bis zu welchem Grad dieser Vorgang stattfindet, hängt von der Gleichgewichtskonstante des Ionenaustauschsystems ab. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes wird der Ionenaustauscher abfiltriert. Sollen weitere Ionen durch den Austauscher aus der Elektrolytlösung eingetauscht werden, so muß neuer Ionenaustauscher zugefügt und nach Einstellung des Gleichgewichts wieder abfiltriert werden. Dieses Verfahren ist somit vergleichbar den diskontinuierlichen Ausschüttel- und Adsorptionsverfahren.

Die Anwendbarkeit des Satz-Betriebes ist beschränkt auf Austauschvorgänge, bei denen das Gleichgewicht stark auf der rechten Seite obiger Gleichung liegt. Dies ist immer gegeben, wenn ein Kationenaustauscher in der H-Form mit einer Metallsalzlösung und ein Anionenaustauscher in der OH-Form mit einer Säurelösung in Berührung gebracht wird. Bei beiden Vorgängen entsteht nach dem Ionenaustausch Wasser.

b) Säulenverfahren

Das Säulenverfahren ist das wichtigste und im Laboratorium am meisten angewendete Verfahren. Der Ionenaustauscher wird in einer Glassäule aufgeschichtet und in der dadurch geschaffenen Packung werden alle notwendigen Operationen durchgeführt. Grundsätzlich können dabei zwei Techniken unterschieden werden, und zwar die der absteigenden und die der aufsteigenden Flüssigkeitsschicht. Im ersten Fall durchströmt eine Flüssigkeit die Ionenaustauscher-

packung von oben nach unten und im zweiten Fall von unten nach oben.

Liegt in einer Austauschersäule der Ionenaustauscher mit dem Gegenion G_1 vor, so hat man die apparative Anordnung vor sich, wie sie schematisch im Teil I der Abbildung 4 gezeigt ist. Das

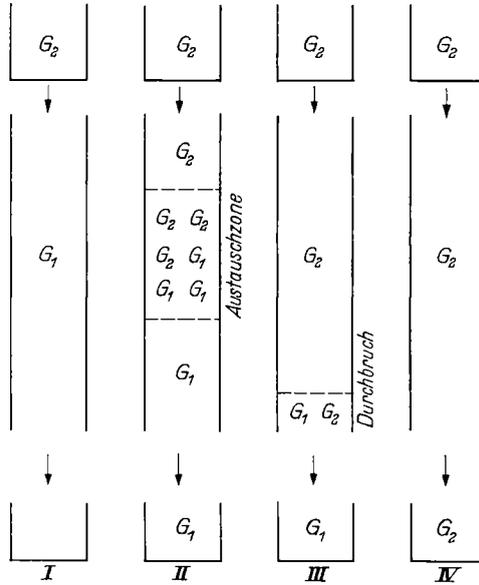


Abb. 4. Ionenaustausch im Säulenverfahren

Gegenion G_1 eines Austauschers soll gegen das Gegenion G_2 der in einem darüberliegenden Gefäß enthaltenen Lösung ausgetauscht werden. Sobald Lösung mit G_2 in die Austauscherpackung eingedrungen ist (Abb. 4, II) werden die Ionen G_2 vom Austauscher eingetauscht. Nach kurzer Zeit ist der Austauscher im oberen Teil der Säule ganz mit G_2 als Gegenionen beladen. Weitere Ionen G_2 durchlaufen diesen Teil der Packung ungehindert und kommen weiter unten in die sogenannte Austauschzone, wo die Gegenionen G_1 quantitativ mit den Ionen G_2 ihren Platz tauschen. Die Ionen G_1 ,

die dadurch frei werden, treten am unteren Ende im stöchiometrischen Verhältnis aus der Säule aus. Wird dieser Vorgang weitergeführt, so wandert die Austauschzone in der Säule weiter bis sie das untere Ende erreicht und der Gesamtvorgang an den Punkt angelangt ist, an dem gleichzeitig Ionen G_1 und G_2 aus der Säule austreten. Es erfolgt der Durchbruch, von dem ab die Konzentration der Ionen G_2 im Durchlauf stark ansteigt bis sie schließlich dieselbe Konzentration erreicht hat wie in der Lösung, die ursprünglich auf die Säule gegeben wurde (Abb. 4, III). Bei nochmaliger Aufgabe von G_2 -Ionen (Abb. 4, IV) kann kein Ionenaustausch mehr stattfinden, da sich der gesamte Austauscher bereits in der G_2 -Form befindet; die Ionen G_2 durchlaufen ungehindert die Säule.

Beim Durchwandern der Säule kommen die einzutauschenden Ionen immer wieder mit neuem Ionenaustauscher in Berührung, wodurch das Gleichgewicht mehr und mehr in die gewünschte Richtung verschoben wird. Der Ionenaustausch wird dadurch im Vergleich zum Satz-Betrieb auf einfache Weise vollständig.

In der Ionenaustausch-Literatur sind zahlreiche Säulen beschrieben worden, sei es, daß praktische Erwägungen zu neuen Konstruktionen führten oder daß bestimmte Verfahren diese notwendig machten. Grundsätzlich sollen für Laborsäulen die Abmessung von Durchmesser zur Höhe 1 : 10 bis 1 : 20 betragen. Sie müssen auf jeden Fall so gebaut sein, daß die Flüssigkeiten ungehindert durchfließen können.

Eine einfache Ionenaustausch-Säule kann man sich aus den gewöhnlichen in jedem Labor vorhandenen Hilfsmitteln selbst bauen. Wie Abbildung 5 zeigt, besteht sie aus einem einfachen Glasrohr, das an beiden Enden einen durchbohrten Stopfen trägt. Der untere ist mit einem Glasrohr versehen, an das über eine Schlauchverbindung eine Glasspitze als Tropfansatz angesetzt ist. Der Quetschhahn erlaubt, die Tropfgeschwindigkeit zu regulieren. Am oberen Ende trägt sie einen gewöhnlichen Tropftrichter als Vorratsgefäß. An den beiden Enden der Ionenaustauscher-Packung eingesetzte Wattebäusche (man verwendet Cellulosewatte, Kunstfaserwatte, Quarz- oder Glaswolle) verhindern einerseits die Verstopfung des Auslaufrohres durch Ionenaustauscher-Körner und andererseits das ständige Aufwirbeln der Ionenaustauscher-Packung. Ebenso läßt sich von einem Glasbläser eine mit Schliffen versehene Säule an-

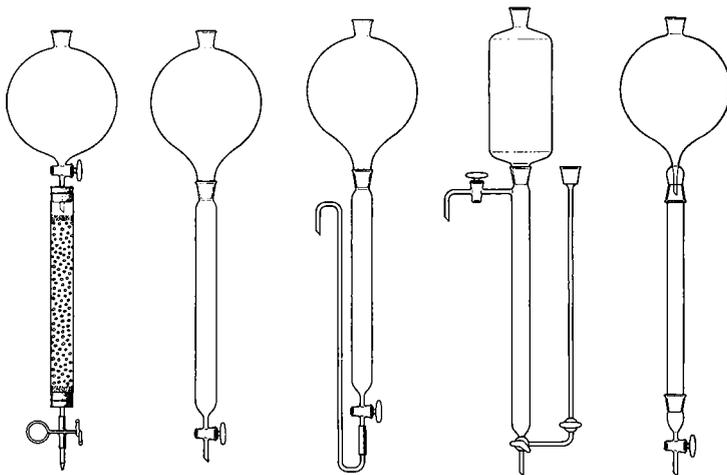


Abb. 5

Abb. 6

Abb. 7

Abb. 8

Abb. 9

Abb. 5. Einfache selbstgebaute Ionenaustauschersäule

Abb. 6. Ionenaustauschersäule mit Schliff

Abb. 7. Ionenaustauschersäule mit Überlaufrohr

Abb. 8. Gegenstromsäule

Abb. 9. Umkehrsäule nach WICKBOLD

fertigen (Abb. 6), auf die Vorratsgefäße verschiedener Größe aufgesetzt werden können. Durch die unter dem Auslaufhahn angebrachte Schlauchverbindung kann ein Überlaufrohr angesetzt werden (Abb. 7), wodurch das Leerlaufen der Säule verhindert wird. Manche Vorteile bietet eine sogenannte Gegenstromsäule (Abb. 8) die in einfacher Weise mit absteigender Flüssigkeitsschicht benutzt werden kann, zum anderen aber gestattet, auch mit aufsteigender Flüssigkeitsschicht zu arbeiten. Dies erreicht man durch entsprechende Stellung des Dreiweghahnes. Dabei durchströmt die Flüssigkeit die Säule aus dem rechten Ansatzstück und tritt über den linken oberen Hahn aus. Der dadurch erzielte Effekt wird bei Adsorptions- und Austauschverfahren als Rückspülung (Gegenstrom) bezeichnet. Die Stoffe, die am oberen Ende der Säule ausgetauscht worden sind,

müssen nicht erst den Weg durch die ganze Säulenpackung zurücklegen und können auf diese Weise leichter eluiert werden. Dasselbe Ziel erreicht man auch sehr einfach durch die Umkehrsäule nach WICKBOLD (Abb. 9). Für Ionenaustausch-Vorgänge bei gewünschten hohen oder niederen Temperaturen umgibt man Säule und Vorratsgefäß mit einem Temperiermantel (Abb. 10). Ist beim Arbeiten mit Austauschern Luftausschluß erforderlich, so kann man eine Säulenordnung verwenden, wie sie in Abbildung 11 wiedergegeben ist. Da derartige Austauschvorgänge oft extrem sauerstoffempfindlich sind, empfiehlt es sich, das Waschwasser von Spuren Sauerstoff zu befreien. Dies erfolgt in der vorgeschalteten, mit einem reduzierten Redoxaustauscher gefüllten Waschsäule.

Bei Reihenuntersuchungen mit Ionenaustauschern hat sich auch ein Säulenaggregat bewährt, wie es die Abbildung 12 zeigt. Hierbei sind 5 Säulen der in Abbildung 12a dargestellten Säule über eine Verteileranlage zu einem Aggregat zusammengeschaltet. Getrennt können die Säulen mit Vorratsbechern versehen und somit nach der gemeinsamen vorhergehenden Behandlung einzeln weiterbearbeitet werden (Abb. 12c; die übrigen Teile sind der Übersicht halber weggelassen worden).

Das Füllen einer Säule mit Ionenaustauschern ist bei einiger Übung leicht durchzuführen. Der in einer beliebigen Form vorliegende Austauscher wird zuerst in einem Becherglas mit destilliertem Wasser versetzt. Die dabei auftretende Quellung ist in jedem Fall vorwegzunehmen, um ein Zersprengen der Säule und eine zu dichte Packung durch Quellung in der Säule zu vermeiden. Zwei Stunden reichen üblicherweise zum Quellen aus. Danach wird der Austauscher in die Säule eingeschlämmt (Abb. 13), wobei zu beachten ist, daß rasches Einschlämmen eine gleichmäßige Packung durch die verschiedenen großen Austauscherteilchen gewährleistet und daß der bereits aufgeschichtete Austauscher stets mit Wasser bedeckt ist, um den Einschluß von Luftblasen zu vermeiden. Über-

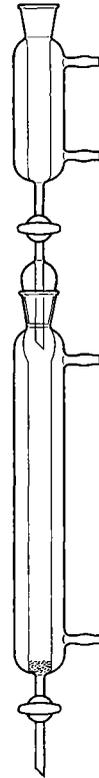


Abb. 10
Heizbare
Säule

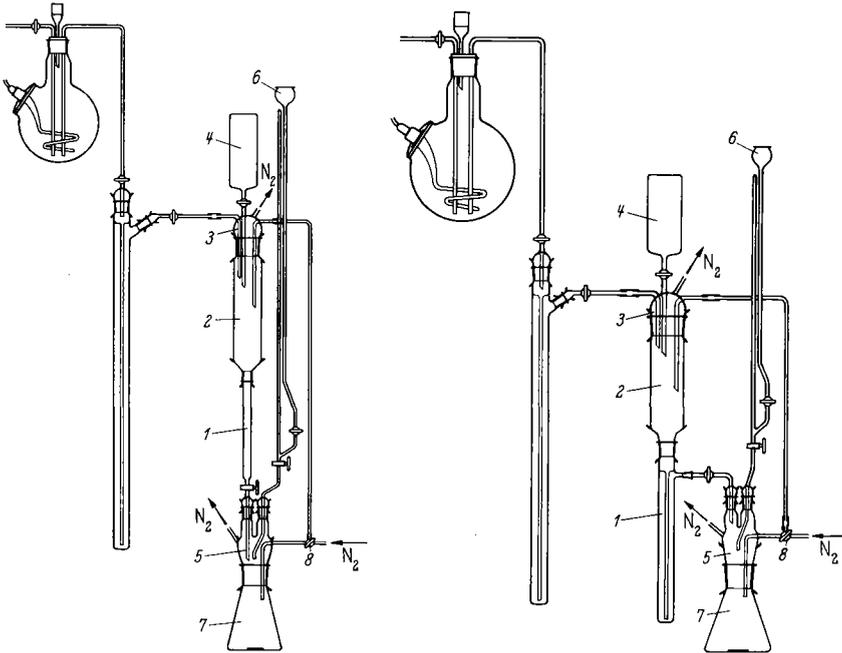


Abb. 11. Säulenapparaturen mit vollständigem Luftausschluß. Links mit absteigender, rechts mit aufsteigender Flüssigkeitsschicht. 1 Eigentliche Säule, 2 Vorratsbehälter, 3 obere Verschlusskappe, 4 Tropftrichter, 5 untere Verschlusskappe, 6 Mikrobürette, 7 Erlenmeyerkolben, 8 Dreiweghalm, dazu eine Waschwassersäule und Tauchsiederanlage

schüssiges Wasser wird dabei laufend aus der Säule abgezogen. Ist der Säule versehentlich zuviel Wasser entnommen worden und dadurch Luft zwischen die Körner eingedrungen, so genügt es in der Regel, weiter Wasser zuzugeben und durch Kippen der Säule die Ionenaustauscher-Packung aufzuwirbeln. Als Abschluß des Füllens wird auf den oberen Rand der Ionenaustauscher-Packung ein Wattebausch eingelegt und die Säule mit destilliertem Wasser einige Male durchgewaschen.

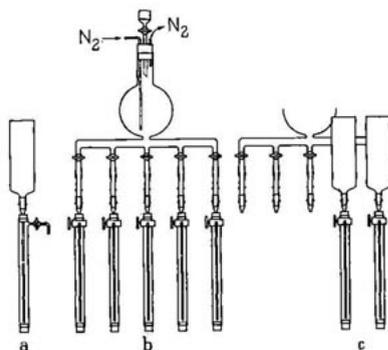


Abb. 12. Schematische Wiedergabe
des Säulenaggregates



Abb. 13. Das Füllen
einer Ionenaustauschersäule

Die Teilprozesse des Ionenaustausches, die während eines Arbeitszyklus in einer Ionenaustauschersäule durchgeführt werden, sind

1. Ionenaustausch
2. Waschen der Austauscherpackung
3. Regenerieren oder Eluieren.

Der eigentliche Ionenaustausch kann in der verschiedensten Weise erfolgen. Er richtet sich nach der Problemstellung, wofür in den späteren Anwendungen in Labor und Technik eine Reihe von Beispielen angeführt werden sollen. Das Waschen der Austauscherpackung ist jeweils zwischen den einzelnen Arbeitsgängen notwendig, um überschüssige in der Austauscherpackung noch vorhandene Reagenzlösung zu entfernen. Beim Regenerieren wird der

Austauscher in seine ursprüngliche Form wieder überführt; wenn das vom Austauscher im ersten Arbeitsgang eingetauschte Ion gewonnen werden soll, wird es durch Eluieren mit einer geeigneten Flüssigkeit vom Austauscher entfernt und im sogenannten Eluat aufgefangen.

c) Kontinuierliche Verfahren

Bei den kontinuierlichen Ionenaustauschverfahren, deren Anwendung im wesentlichen der Technik vorbehalten sind, werden Austauscher und Flüssigkeit meist in Säulen und meist im Gegenstrom zueinander bewegt. Die technischen Schwierigkeiten, die der Durchführung solcher Verfahren entgegenstanden, waren groß. Es sind eine ganze Reihe brauchbarer apparativer Anordnungen bekannt geworden, die jeweils dadurch gekennzeichnet sind, daß der eigentliche Ionenaustausch und die Regeneration oder Elution gleichzeitig in verschiedenen Apparateilen durchgeführt werden. Wenn es gelingt, die verfahrenstechnischen Schwierigkeiten zu überwinden, können kontinuierliche Ionenaustauschverfahren weite Anwendungsgebiete finden¹⁴⁾.

B. Ionenaustauschertypen

Da der Ionenaustausch inzwischen zu einer allgemeinen Arbeitstechnik geworden ist, sind zahlreiche chemische Fabriken dazu übergegangen, Ionenaustauscher herzustellen und in den Handel zu bringen. Wenn nicht ganz spezielle Anforderungen gestellt sind, so wird man in jedem Fall auf die handelsüblichen Ionenaustauschertypen zurückgreifen. Aus diesem Grunde soll auf die Beschreibung der Herstellung von Ionenaustauschern verzichtet werden.

Unter den zur Verfügung stehenden Typen haben die Kunstharz-Ionenaustauscher die größte Bedeutung erlangt. Neben diesen ist auf die mineralischen und künstlichen anorganischen Ionenaustauscher hinzuweisen, die immer noch großes Interesse finden, da sie nicht nur wegen ihrer mechanischen Eigenschaften begehrt waren, sondern weil auch zahlreiche bodenkundliche Vorgänge auf

¹⁴⁾ N. LENGBORN, Kontinuierlicher Ionenaustausch, *Svensk Kem. Tidskr.* **70**, 255 (1958).

Ionenaustausch zurückgeführt werden können. Daneben sind auch Ionenaustauscher auf Kohlebasis hergestellt worden und — wie eine Reihe anderer Stoffe mit ionenaustauschenden Eigenschaften — untersucht und auf ihre Anwendungsmöglichkeiten zum Ionenaustausch geprüft worden. Die Cellulose- und Dextran-Ionenaustauscher haben als jüngste Gruppe von Ionenaustauschern rasch Eingang in die Ionenaustausch-Chromatographie gefunden. Bei den Ionenaustauscher-Membranen sind nicht so sehr Fragen ihres Aufbaues als vielmehr ihrer physikalisch-chemischen Wirkungsweise und deren Anwendung von Interesse.

Einleitend bleibt noch auf die Redoxaustauscher hinzuweisen, die unter den Bezeichnungen Elektronenaustauscher, Redoxite oder Redox-Ionenaustauscher bekannt geworden sind. Mit diesen Substanzen kann analog dem reversiblen Austausch an Ionenaustauschern eine reversible Redoxreaktion durchgeführt werden. In Monographien zum Ionenaustausch werden oft Redoxaustauscher behandelt. Da aber die Analogie zu den Ionenaustauschern nur formal ist, ein Ionenaustausch hat prinzipiell nichts mit einer Redoxreaktion zu tun, soll von einer Darstellung der Redoxaustauscher abgesehen und auf die Spezialliteratur verwiesen werden¹⁾.

I. KUNSTHARZ-IONENAUSTAUSCHER

Unter den Kunstharz-Ionenaustauschern sind nach ihrer Herstellung zwei Gruppen zu unterscheiden, Polymerisationsharze und Polykondensationsharze. In beiden Gruppen gibt es Kationenaustauscher und Anionenaustauscher. Sie sind chemisch gesehen unlösliche und begrenzt quellfähige Polyelektrolyte, deren Gerüst ein dreidimensionales Netzwerk aus Kohlenwasserstoffketten bildet. Für ihre Erscheinungsformen und Eigenschaften sind drei Gesichtspunkte wichtig, der Grundkörper, der zum Aufbau des Gerüsts oder der Matrix verwendet wurde, Brückenbildner zur Quervernetzung und damit zum Unlöslichmachen, und Art und Zahl der sogenannten Ankergruppen.

Die Polymerisationsharze haben heute gegenüber den Polykondensationsharzen die größere Bedeutung. Sie besitzen größere chemische und thermische Beständigkeit. Als Grundkörper dient bei

¹⁾ K. DORFNER, Redoxaustauscher, Chem. Ztg. 85, 80, 113 (1961).