

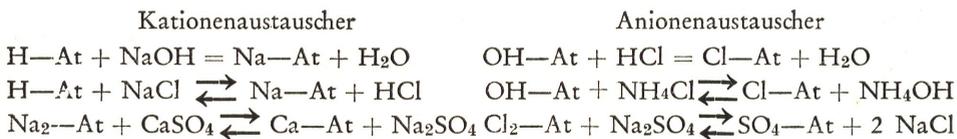
Der Ionenaustauscher, ein neues chemisches Reagens.

Von Robert Klement, Regensburg.

Wohl selten hat ein neues chemisches Reagens in so kurzer Zeit eine so große Bedeutung erlangt wie der Ionenaustauscher. In den seit seiner Einführung in die chemische Praxis vergangenen etwa 18 Jahren sind mindestens 2000 Arbeiten praktischen und theoretischen Inhalts erschienen. Dabei ist aber der Vorgang des Ionenaustausches schon seit 100 Jahren bekannt und auch technisch seit etwa 50 Jahren für die Wasseraufbereitung mit Hilfe der „Permutite“ ausgenutzt worden. Der große Aufschwung auf dem Gebiete des Ionenaustausches hängt mit den besonderen Eigenschaften bestimmter Kunstharze zusammen, die sie zum Ionenaustausch befähigen.

Ionenaustauscher (Iat) sind organische, makromolekulare, unlösliche Polyelektrolyte mit meist dreidimensionalem Netzwerk verschieden hohen Vernetzungsgrades und dadurch verschieden großer Quellbarkeit. Durch kovalente Bindungen sind dissoziationsfähige Atomgruppen am Makromolekül fixiert. Beim Vorhandensein von sauren Gruppen ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$) trägt das Gerüst negative Ladungen und ist zum Ladungsausgleich von einer äquivalenten Menge Kationen umgeben (Kationenaustauscher) (Kat). Makromoleküle mit daran gebundenen basischen Gruppen (primärer, sekundärer, tertiärer und quarternärer Stickstoff) sind positiv aufgeladen und daher mit Gegenanionen umgeben (Anionenaustauscher) (Aat). Die Gegenionen können teilweise oder vollständig durch eine äquivalente Menge anderer Ionen gleichen Ladungssinnes ersetzt werden. Ein solcher topochemischer Vorgang wird als Ionenaustausch bezeichnet. Bei dem reversiblen Austausch von Ionen aus der umgebenden Lösung und den festen Körnern der Kunstharzaustauscher bleibt deren Netzwerk im wesentlichen unverändert, und es ist deshalb möglich, bei den jetzt zur Verfügung stehenden Iat diesen reversiblen Ionenaustausch bis zu etwa tausend Malen durchzuführen. Die Vorgänge des Ionenaustausches entsprechen weitgehend der doppelten Umsetzung oder der Neutralisation zwischen den Ionen einfachmolekularer Stoffe in Lösungen. Für den Ionenaustausch ist jedoch kennzeichnend, daß wenigstens eine der beteiligten Ionenarten nicht in Form frei beweglicher Ionen vorliegt, sondern daß diese in unlöslichen Teilchen fixiert sind. Wesentlich ist, daß eine mit einem Iat behandelte Lösung nicht nur frei von Teilchen des Iat, sondern auch frei von den eingetauschten Ionen ist.

Die Möglichkeiten des Ionenaustausches in der anorganischen und analytischen sowie technischen Chemie ergeben sich aus folgenden Reaktionsschemata (At = Austauscher-Rest):



Um die obigen Gleichgewichte jeweils nach der einen oder anderen Seite zu verschieben, d. h. die Umsetzungen in dem gewünschten Sinne vollständig verlaufen zu

lassen, ist jeweils ein entsprechender Reagensüberschuß erforderlich. Das gilt selbstverständlich auch für den Iat selbst, von dem eine genügend große Menge (gekennzeichnet durch die „Austauschkapazität“) anzuwenden ist. Die Arbeitsweise mit Iat gründet sich meist auf die „Säulentechnik“, d. h. der Iat wird in ein senkrecht stehendes Glas- oder Kunststoffrohr passender Abmessung (in der chemischen Technik aus entsprechenden Baustoffen) mit Zu- und Ablauf eingefüllt. Die zu behandelnde Lösung läßt man die Austauscherschicht mit passender Geschwindigkeit durchlaufen. Nach erfolgtem Ionenaustausch werden in Umkehrung obiger Gleichungen die vom Iat gebundenen Ionen „eluiert“, und der Iat wird hierbei sofort in den Ausgangszustand zurückgeführt, so daß er für einen neuen Zyklus bereit ist.

Die Anwendungsmöglichkeiten für die Iat auf allen Gebieten der Chemie sind so vielfältig, daß sie hier nur durch wenige Beispiele erläutert werden können. Besonders interessierte Leser seien auf die Sammelwerke über dieses Gebiet hingewiesen (1, 4). Hier soll auch auf einige neuere Entwicklungen aufmerksam gemacht werden.

Zu den besonders eindrucksvollen Erfolgen der Anwendung der Iat in der anorganischen Chemie gehört die Trennung der Seltenen Erdmetalle (SE), die nordamerikanische Forschergruppen im Rahmen der Atomenergieforschung ausgeführt haben (2). Die Trennung der 14 SE mit Hilfe der bisher benutzten Verfahren ist infolge der sehr großen chemischen Ähnlichkeit der SE eine sehr schwierige und zeitraubende Arbeit, die viele bedeutende Chemiker ihr Leben lang beschäftigt hat. Mit Hilfe der Iat gelingt sie dagegen leicht, und es werden, wenn nicht zuviele SE nebeneinander vorliegen, die einzelnen Elemente in einem einzigen Arbeitsgange in größter Reinheit (spektralrein) gewonnen. Aber auch Gemische vieler SE in einer Menge von mehreren Kilogrammen können in einigen Tagen aufgetrennt werden. Das Prinzip der Trennung, das die Forscher zu ihren Erfolgen geführt hat, beruht auf den Eigenschaften der SE, mit zunehmender Ordnungszahl an Basenstärke abzunehmen, so daß die Bindung an den Iat bei Cassiopeium schwächer ist als bei Cer, und Komplexe mit Citronensäure zu bilden, deren Bildungstendenz bei Cassiopeium größer ist als bei Cer. Wenn man also die SE (und auch ihre künstlich radioaktiven Isotopen) aus einer Lösung ihrer gewöhnlichen Salze an einen Kat bindet und diesen danach mit einer citronensauren Ammoniumcitratlösung von bestimmter Säurestufe behandelt, so werden die SE in der Reihenfolge Cassiopeium . . . Cer nacheinander eluiert und so getrennt. Es werden hierzu ziemlich lange Säulen und die chromatographische Technik verwendet. Man ist berechtigt, von der Erfüllung eines alten Wunschtraumes der Chemiker zu sprechen, nämlich die quantitative Trennung von Gemischen beliebiger SE in einem kurzen Arbeitsgang mit großer Sauberkeit zu erreichen. Dieser große Fortschritt ist nur mit Hilfe der Iat erzielt worden.

Das Prinzip der Ionentrennung mit Hilfe der Komplexbildung durch Citronensäure kann auch für analytische Zwecke nutzbar gemacht werden. So hat *Klement* (3) (unter Mitarbeit von *Sanson*) das Molybdän von Schwermetall-Kationen, wie Eisen, Chrom, Nickel, Vanadium, Kupfer und Blei dadurch geschieden, daß das

¹⁾ a. *R. Grießbach*, Beiheft zu der Zeitschr. d. Vereins Deutscher Chemiker Nr. 31 (1939); *Angew. Chem.* 52, 215 (1939); *Z. Elektrochemie* 57, 147 (1953).

b. *F. C. Nachod*, *Ion Exchange. Theory and Application*. New York 1949.

c. *R. Klement*, *Naturwiss. Rdsch.* 4, 124 (1951); *Kemisk Maanedstidning* 33, 37 (1952).

d. *G. Dickel* u. *K. Titzmann*, *Angew. Chem.* 63, 450 (1951).

e. *G. E. Boyd*, *Annual Review of Physical Chemistry* 2 (1951).

f. *J. Büchi*, *Arzneim.-Forsch.* 1, 247 (1951).

²⁾ *G. E. Boyd*, *F. H. Spedding*, *E. R. Tompkins* u. a., *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 2769 ff. (1947).

³⁾ *R. Klement*, *Z. analyt. Chem.* 136, 17 (1952).

Molybdän durch Citronensäure in ein säurebeständiges komplexes Anion übergeführt wird, das einen Kat (in saurer Form) ungehindert passiert, während die genannten (und andere) Kationen von dem Iat festgehalten werden. Man erhält also einen Durchlauf, in dem das Molybdän quantitativ bestimmt werden kann, während die Kationen nach dem Eluieren des Iat mit einer geeigneten Mineralsäure ohne Störung durch das Molybdän im Eluat bestimmt werden können. Analysenbeispiele siehe (3).

Solche Anionen-Kationentrennung ist auch mit großem Nutzen bei der Analyse von Phosphaten brauchbar, bei denen die Phosphorsäure fast immer den Gang der Analyse unangenehm erschwert. Läßt man die Analysensäure über einen Kat bzw. Aat in der sauren bzw. basischen Form laufen, so werden die Kationen bzw. Phosphorsäure gebunden, während die Phosphorsäure bzw. die Kationen in den Durchlauf gelangen. Durch Elution mit Säure bzw. Lauge werden die Kationen bzw. die Phosphorsäure vom Iat entfernt. Man erhält also zwei Lösungen, die getrennt ohne Schwierigkeiten analysiert werden können (4).

Nach einer Faustregel ist die Festigkeit der Bindung eines Ions an einen Iat umso größer, je höher die Ladung des Ions ist. Durch dieses Verhalten verschieden geladener Ionen ergeben sich zahlreiche Trennungsmöglichkeiten. Als ein Beispiel sei die Trennung von Arsenat AsO_4^{3-} von Antimonat $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ genannt (5). Ein Aat in der Sulfat-Form vermag wohl das Arsenat-Ion auszutauschen (zu binden), nicht aber das Antimonat-Ion. Dieses gelangt daher in den Durchlauf, in dem es bestimmt werden kann. Bei der Behandlung des Aat mit Natronlauge wird (außer dem Sulfat) das Arsenat in Freiheit gesetzt, das nun für sich bestimmt wird.

Der Ionenaustausch vollzieht sich aber auch in nichtwässrigen Systemen. Es gibt viele Stoffe, in denen anorganische Salze sich gut lösen und elektrolytisch dissoziieren. *B. Sansoni* (unveröffentlicht) hat im hiesigen Institut als nichtwässrige Lösungsmittel Eisessig, Pyridin, geschmolzenen Harnstoff und geschmolzenes Acetamid untersucht. Es ergeben sich infolge des ganz andersartigen Verhaltens der Salze in diesen Systemen gegenüber dem wohlbekanntem Lösungsmittel Wasser ganz neue Möglichkeiten für den Ionenaustausch unter diesen Bedingungen. So lassen sich, um nur ein Beispiel aus dem schon jetzt sehr umfangreichen Versuchsmaterial zu nennen, in geschmolzenem Harnstoff (Smp. 133°C) mit Hilfe eines Aat Kobalt- und Nickelsulfat fast quantitativ trennen.

Iat können auch als „unlösliche Farbreagenzien“ benutzt werden (*B. Sansoni*, unveröffentlicht). In der analytischen Chemie werden Farbreaktionen neben Fällungsreaktionen am häufigsten zum Nachweis einzelner Stoffe herangezogen, sei es, daß ein farbloses Reagens mit dem nachzuweisenden Stoff eine gefärbte Verbindung liefere, oder sei es, daß ein Farbstoff mit dem betr. Stoff eine anders gefärbte Substanz liefere, als der Farbstoff selbst gefärbt ist. In jedem Falle wird in die Lösung mit dem nachzuweisenden Stoff ein anderer Stoff eingeführt, der darin verbleibt und die Lösung für eine eventuelle Weiterverarbeitung unbrauchbar machen kann. Wenn man nun an einen möglichst farblosen Iat das die Farbreaktion hervorrufende Ion bzw. den Farbstoff bindet, so kann man die Körner des so präparierten Iat in die Lösung mit dem nachzuweisenden Stoff einbringen. Die Farbbildung spielt sich dann am Korn ab, sie ist ohne weiteres zu erkennen, ja sie tritt oft mit noch geringeren Substanzmengen als bei gewöhnlicher Ausführung ein, da man theoretisch nur ein einziges Korn des Iat braucht, um die Reaktion wahrzunehmen, und die Lösung wird nicht durch irgendeinen Stoff verunreinigt, weil das Iat-Korn auf die einfachste Art

4) *O. Samuelson*, Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Stockholm und New York 1952.

5) *R. Klement*, Vortrag im Regensburger Chemischen Kolloquium am 4. 7. 1951.

mechanisch entfernt werden kann. Aus der Fülle des Materials sei nur ein Beispiel ausgewählt. In eine so verdünnte Kobaltchlorid-Lösung, daß diese beim Schütteln mit einem genügenden Überschuß an Thiocyanat (SCN^-) und Amylalkohol (übliche Ausführungsform des Kobalt-Nachweises) eben keine Blaufärbung mehr liefert, gibt man eine oder mehrere Perlen eines farblosen Aat, die man zuvor mit Thiocyanat behandelt hat, und schüttelt einige Zeit. Die Perlen färben sich deutlich blau an. Der Kobalt-Nachweis auf diese Art ist also viel schärfer als auf die bisher meist benutzte Weise.

Außer Ionen austauschreaktionen bilden Elektronen austauschreaktionen, meist Reduktions-Oxydationsreaktionen oder kurz Redox-Reaktionen, eine sehr umfangreiche Gruppe chemischer Reaktionen. Wenn es gelingt, Redoxsysteme in analoger Weise an Iat zu binden, wie sonst einfache Ionen, so müssen solche „Redox-Iat“ genau so reagieren können wie gelöste Redoxsysteme. Ihnen kommen alle Vorzüge zu, die bei den gewöhnlichen Iat ins Gewicht fallen. Sehr gute Erfolge auf diesem Gebiet hat *B. Sansoni* im hiesigen Institut erzielt (6). Schüttelt man einen Kat von weißer Farbe mit einer 0,01 bis 0,1-proz. Lösung von Methylenblau (MB), so wird das MB von dem Kat mit tief dunkelblauer Farbe gebunden. Nach dem gründlichen Auswaschen mit Wasser kann diese „ox-Form“ durch Behandlung mit schwach ammoniakalischer 5proz. Natriumdithionit-Lösung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) unter Luftausschluß zur farblosen „red-Form“ reduziert werden. Wasserstoffperoxyd bewirkt sofortigen Farbumschlag der weißen red- in die dunkelblaue ox-Form. Wechselseitige Oxydation und Reduktion des MB-Kat kann oft wiederholt werden. — Es kann aber auch MB unlöslich in ein Kunstharzskelett eingebaut werden und verhält sich dann ebenfalls als reversibles Redox-System. Läßt man destilliertes Wasser durch eine Säule mit einem solchen „Redoxit“ (6) in der red-Form (gelbbraun) laufen, so oxydiert der im Wasser gelöste Sauerstoff den Redoxit zur tief-blauschwarzen ox-Form, und das Wasser wird quantitativ von Sauerstoff befreit. Geringste Spuren von Oxydationsmitteln lassen sich durch den intensiven Farbwechsel erkennen. Man kann eine Säule mit der red-Form auch als *Jones*-Reduktor verwenden und z. B. dreiwertiges zu zweiwertigem Eisen quantitativ reduzieren. Die ablaufende Lösung ist durch keinerlei Reagensüberschuß verunreinigt. Kationen, die bis zum Metall reduziert werden, bleiben in feinst verteilter Form am Harz haften und können als Katalysatoren verwendet oder analytisch von nicht reduzierbaren Ionen getrennt und anschließend wieder eluiert werden. — Die Zahl der Anwendungsmöglichkeiten von „Elektronenaustauschern“ scheint geringer zu sein als die von Iat, da immer nur ein Teilchen, nämlich das Elektron, ausgetauscht wird. Es gehören aber zu Redox-Reaktionen gerade Vorgänge, welche in der physikalischen, physiologischen und allgemeinen Chemie von ganz besonderer Bedeutung sind.

Die Fähigkeit der Kat, Metall-Ionen (z. B. Na^+) leicht gegen Wasserstoff-Ionen auszutauschen, befähigt sie zur Anwendung bei der präparativen Darstellung freier Säuren (7). Unter Umständen können mit Hilfe der zunächst erhaltenen Lösungen der freien Säuren auf einfachste Weise solche Salze gewonnen werden, die für gewöhnlich nur schwer zugänglich sind. Das sehr einfache und wenig Zeit erfordernde Verfahren liefert sehr reine Präparate und ist ohne Zweifel nicht nur für anorganische, sondern auch für organische Säuren sehr vielseitig brauchbar.

In der organischen Chemie können die Iat mit gleichen Erfolgen für analytische

⁶⁾ *B. Sansoni*, Naturwiss. 39, 281 (1952); Abstracts XIII. Intern. Congr. Pure a. Applied Chemistry, Stockholm 1953, S. 52; Z. Elektrochem. 57, 194 (1953). Vortrag im Regensburger Chemischen Kolloquium am 2. 12. 1953. Vgl. auch *H. G. Cassidy*, J. Amer. Chem. Soc. 71, 402 (1949).

⁷⁾ *R. Klement*, Z. anorg. allgem. Chem. 260, 267 (1949).

Trennungen, z. B. von Aldehyden und Ketonen benutzt werden (4). Bringt man einen Aat in die Hydrogensulfit-Form, so ist er imstande, Aldehyde und Ketone in die an den Austauscher fixierten α -Oxysulfonsäuren zu überführen, wie dies bekanntlich auch gelöstes Hydrogensulfit (NaHSO_3) bewirkt. Die aus den Ketonen entstehenden Oxysulfonsäuren sind aber weniger beständig als die aus den Aldehyden stammenden, und sie werden schon durch Wasser zerlegt. Es können deshalb die Ketone durch Wasser aus der Säule ausgewaschen werden, während die Aldehyde durch Natriumcarbonat-Pufferlösung eluiert werden müssen. Es gelingt also auf einfache Weise eine Trennung von Aldehyden und Ketonen oder auch von Aldehyden und Alkoholen, weil diese nicht unter Bildung von Oxysulfonsäuren reagieren können und ungehindert durchlaufen (*Samuelson*, 4). Monosaccharide (Glucose, Fructose, Mannose und Galactose) werden durch einen Aat mit Hilfe ihrer Borsäure-Komplexanionen chromatographisch getrennt (*Khym* und *Zill*, 4). Fast alle gewöhnlichen Aminosäuren aus Eiweißhydrolysaten können mit Hilfe eines Kat durch Citratpufferlösungen vollständig voneinander getrennt werden (*Stein* und *Moore*, 4). Diese Trennung ist von analoger großer Bedeutung wie die auf S. 92 erwähnte Trennung der Seltenen Erdmetalle. Wegen anderer Anwendungsbeispiele wird auf die Sammelwerke verwiesen (1, 4). Kat können auch für präparative Zwecke, wie Veresterung, Verseifung und Rohrzucker-Inversion, verwendet werden (1 b). Bei der Herstellung von Rübenzucker kann die Ausbeute an Zucker wesentlich erhöht werden, wenn die Säfte durch Behandlung von Iat von gelösten Salzen, Aminosäuren und Betainen befreit werden (8). Auf die Anwendung der Iat auf biochemische Probleme (1 b, 9) und in der pharmazeutischen Chemie (1 f) soll nur noch hingewiesen werden.

Die hier angeführten, ausgewählten Beispiele für das neue chemische Reagens, den Ionenaustauscher, lassen deutlich genug erkennen, welche großen Fortschritte auf den verschiedensten Gebieten der Chemie damit erzielt worden sind. Die sehr umfangreiche Verwendung der Iat in der chemischen Industrie ist hier überhaupt nicht erwähnt worden, doch läßt sich die Bedeutung der Iat auf diesem Gebiet wohl ahnen. Dieses neue Werkzeug der Chemiker hat bereits geholfen, viele schwierige Aufgaben zu lösen, und es wird zukünftig immer noch neue Erfolge bringen.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Hochschule Regensburg.

⁸⁾ R. *Grießbach*, Austausch-Adsorbentien in der Lebensmittelindustrie, Leipzig 1949.

⁹⁾ R. *Klement*, Naturwiss. 37, 211 (1950); 40, 246 (1953).