

Bei der Überprüfung des Verhaltens von  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  bei ähnlichen Versuchsanordnungen wurde zuerst Alkohol-5-n. HCl 90:10 als Lösungsmittel verwendet. Beim Sprühen mit Ninhydrin traten diese Ionen als langgezogene, ovale rote Flecken (Rf-Werte der Spitzen für Ni 0,39, für Co 0,44) unterhalb der Leucinfront (Rf = 0,82), die keine charakteristischen Lücken aufwies, in Erscheinung (Fig. 4). Mit Dioxan-Wasser 70:30 erhält man hingegen kreisrunde rote Flecken unmittelbar unterhalb der Aminosäurefront. Im Inneren dieser roten Flecken ist eine gelbe Zone sichtbar (Fig. 5).

Beim Besprühen mit Rubeanwasserstoff wird die gelbe, innere Zone sofort schwarz, während die äussere, rote Zone erst nach einiger Zeit eine blauschwarze Farbe annimmt. Bei längerer Laufzeit der Chromatogramme (14 Std.) erhält man mit Ninhydrin einheitliche rote Flecken.

Ähnliche Resultate ergab  $\text{Ni}^{2+}$  auch bei Verwendung von Tetrahydro-furan/Iso-propylalkohol-Wasser 10:70:20 unter Zusatz von etwas Eisessig. Die auch in diesem Fall 2 Zonen aufweisenden Flecken befanden sich unterhalb der Leucinfront, die keine Lücke aufwies.  $\text{Co}^{2+}$  ergab hingegen bei dieser Versuchsanordnung Lücken in der Aminosäurefront (Fig. 6). Eine deutliche qualitative Unterscheidung sehr kleiner Mengen dieser beiden Ionen dürfte auf diesem Wege möglich sein. Ob eine quantitative Mikrobestimmung von  $\text{Co}^{2+}$  nach diesem Verfahren möglich ist, werden weitere Versuche zeigen.

Pb-Acetat ergab in der gleichen Versuchsanordnung keine Frontlücken, während mit Uranylacetat deutliche Lücken erhalten wurden (Fig. 7).

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer für sein Interesse und seine zahlreichen Ratschläge.

#### SUMMARY.

The behaviour of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$  ions in paper chromatography with solvents containing leucine as a complexing agent has been studied. Ninhydrine was used as a spraying reagent. Retention on the amino acid front was found in some cases.

Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel.

## 146. Ionengleichgewichte an Kationenaustauschern mit Kupfer und Zink<sup>1)</sup>.

6. Mitteilung über Ionenaustauscher<sup>2)</sup>

von J.-P. Cornaz und H. Deuel.

(24. V. 56.)

Trotz der weitverbreiteten Anwendung des Schwermetallionenaustausches gibt es nur wenige Gleichgewichtsmessungen mit Schwermetallionen an organischen Kationenaustauschern. Eindeutige Erklärungen für die Ergebnisse von Messungen an sulfonierter Kohle (Zeokarb H-1)<sup>3)</sup> sind wegen ihrer inhomogenen und polyfunktionellen Struktur schwer möglich. Kressman & Kitchener<sup>4)</sup> berichten über Gleichgewichtsmessungen für  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  gegen  $\text{NH}_4^+$ . Die gefundenen Selektivitätskoeffizienten sind kleiner als die

<sup>1)</sup> Vgl. J.-P. Cornaz, Diss., ETH., Zürich 1956.

<sup>2)</sup> 5. Mitteilung: K. Hutschneker & H. Deuel, Helv. **39**, 1038 (1956).

<sup>3)</sup> R. H. Beaton & C. C. Furnas, Ind. Eng. Chemistry **33**, 1500 (1941); E. Glueckauf, J. chem. Soc. **1947**, 1302.

<sup>4)</sup> T. R. E. Kressman & J. A. Kitchener, J. chem. Soc. **1949**, 1201.

für Erdalkalien; dies führen die Autoren auf unvollständige Dissoziation der Schwermetallechloride zurück. *Stumm*<sup>5)</sup> führte Gleichgewichtsuntersuchungen der Systeme  $Zn^{2+} - H^+$ ,  $Cu^{2+} - H^+$  und  $Zn^{2+} - Cu^{2+}$  an *Dowex 50* aus, wobei er z. T. Lösungen mit Zusatz von Äthylendiamin-tetraessigsäure verwendete. Interessant ist das Ergebnis der Gleichgewichtsversuche für  $Cu^{2+} - H^+$  an einem Polystyrolsulfonsäureharz<sup>6)</sup>: bei 0,02-n. Sulfatlösung wird ein Selektivitätskoeffizient von ca. 40, bei 2-n. Lösung ein solcher von etwa 1 gefunden.  $Mg^{2+}$  scheint etwa gleich stark wie  $Cu^{2+}$  aufgenommen zu werden. Am gleichen Harz wurde auch das Gleichgewicht  $Cu^{2+} - Na^+$  gemessen<sup>7)</sup>. An phosphorylierter Zellulose wurden für  $Cu^{2+} - H^+$  und  $Cu^{2+} - Na^+$  S-förmige Gleichgewichtskurven gefunden<sup>8)</sup>, entsprechend den zweibasischen  $PO(OH)_2$ -Gruppen. Obwohl zahlreiche Arbeiten über die Kupferrückgewinnung aus den Spinnbädern der Kunstseidenindustrie berichten<sup>9)</sup>, scheinen nur sehr wenige Gleichgewichtsversuche mit dem Kupfertetramminkomplex gemacht worden zu sein<sup>10)</sup>. Während noch einige Angaben über Gleichgewichte von Schwermetallionen an sulfonierten Phenolharzen vorliegen<sup>11)</sup>, sind bisher solche über Messungen an Carboxylgruppenaustauschern nicht ausgeführt worden. Hingegen sind einige Versuche zur Messung der Komplexbildungskonstanten von  $Zn^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  mit vernetzten und unernetzten Polyakryl- und Polymethakrylsäuren bekannt<sup>12)</sup>.

Verglichen mit den Gleichgewichtsmessungen mit Alkali- und auch Erdalkaliionen ergeben sich bei den Messungen mit Schwermetallionen bedeutende Schwierigkeiten. Einerseits werden die Verhältnisse in der Aussenlösung und zum Teil auch in der Harzphase durch verschiedene Nebenreaktionen stark verändert, andererseits können mit Schwermetallen koordinative Bindungen gebildet werden. Durch die Nebenreaktionen in der Aussenlösung können neue austauschbare Kationen entstehen. Hydrolyse in der Aussenlösung führt u. a. zur Bildung freier Wasserstoffionen. Polymerisation, Alterung und Ausfällung in der Aussenlösung beeinflussen auf mannigfache Weise die Gleichgewichtseinstellung und führen oft zu Irreversibilitäten. Redox-Vorgänge beeinflussen durch die Wertigkeitsänderung ebenfalls das Gleichgewicht; sie können zudem durch Oxydation oder Reduktion die ionogenen Gruppen oder die Matrix des Harzes angreifen. Auch besteht die Möglichkeit, dass neutrale Komplexe ungehindert in die Harzphase eintreten und so in grösserer Masse durch Adsorption gebunden werden können. All diese Reaktionen äussern sich nicht nur durch eine meist extrem starke Abweichung von einer Konstanz des Gleichgewichtskoeffizienten, sondern oft auch durch experimentell direkt feststellbare Anomalien, wie z. B. äusserst langsame Einstellung des Gleichgewichtes, scheinbare Erhöhung oder Erniedrigung der Austauschkapazität, Hysterese und geringe Reproduzierbarkeit. Daneben besteht auch die Gefahr, dass Schwermetalle an den Gefässwänden, vor allem an Glas, fixiert werden können; ebenso kann das Vorhandensein von  $Cu^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$  im Harz von seiner Herstellung her Schwierigkeiten hervorrufen.

Da die Vorgänge im Harz sehr schwer direkt beeinflussbar sind, müssen vor allem die Bedingungen in der Aussenlösung möglichst einfach gestaltet werden. Folgende all-

<sup>5)</sup> *W. Stumm*, Diss., Univ., Zürich 1952.

<sup>6)</sup> *W. A. Selke & H. Bliss*, Chem. Eng. Progr. **46**, 509 (1950); **47**, 529 (1951).

<sup>7)</sup> *L. Wiklander & E. Nilsson*, Acta agric. scand. **2**, 197 (1952).

<sup>8)</sup> *C. H. Muendel & W. A. Selke*, Ind. Eng. Chemistry **47**, 374 (1955).

<sup>9)</sup> Vgl. *F. Gerstner*, in Society of Chemical Industry (Editor), Ion Exchange and its Applications, London 1955, S. 64.

<sup>10)</sup> *W. Fuchs & A. Leyer*, Z. Elektrochem. **57**, 365 (1953); *R. H. Stokes & H. F. Walton*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3327 (1954); *M. Honda*, Japan. Analyst **4**, 384 (1955).

<sup>11)</sup> *A. T. Davydov & I. Y. Levitskii*, Ukrain. Khim. Zhur. **19**, 331 (1953), ref. in Chem. Abstr. **49**, 2150 i (1955); *K. M. Saldadze*, Kolloid. Zhur. **16**, 284 (1954).

<sup>12)</sup> *F. T. Wall & S. J. Gill*, J. phys. Chemistry **58**, 1128 (1954); *H. P. Gregor, L. B. Luttinger & E. M. Loebel*, ibid. **59**, 34, 366, 990 (1955); *E. M. Loebel, L. B. Luttinger & H. P. Gregor*, ibid. **59**, 559 (1955); *A. M. Kolliar & H. Morawetz*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3692 (1955).

gemeine Bedingungen haben sich als günstig für die Untersuchung des Schwermetallionenaustausches erwiesen:  $H^+$  als zweites austauschbares Ion, Anionen von kleiner Komplexbildungstendenz in der Aussenlösung (z. B.  $ClO_4^-$ ), kleine Konzentrationen in der Aussenlösung, Ausgehen von der  $H^+$ -Form des Harzes, möglichst kleine Harzpartikel, äusserst sorgfältig regeneriertes Harz, Messung bei Zimmertemperatur und inaktive Behälter (z. B. Polyäthylenflaschen).

Besonders wichtig ist die Kontrolle, ob sich beim Schwermetallionenaustausch das Gleichgewicht wirklich eingestellt hat. Dies bedingt eine teilweise andere Messmethodik als bei Versuchen mit Alkali- und Erdalkalitionen. Bei einem gewöhnlichen „batch“-Versuch verläuft der Austausch während der Einstellung des Gleichgewichtes auf der Geraden (vgl. Gl. 1, S. 1225) durch den Initialpunkt ( $\bar{X}_{0A}$ ,  $X_{0A}$ ) und den Gleichgewichtspunkt ( $\bar{X}_A$ ,  $X_A$ ).  $\bar{X}_A$  bedeutet dabei den Äquivalentbruch von  $A^+$  im Harz,  $X_A$  denjenigen in der Lösung. Eine solche Gerade für den am häufigsten Fall mit dem Initialpunkt ( $\bar{X}_{0A} = 0$ ,  $X_{0A} = 1$ ) ist in Fig. 1 (Kurve 1) eingezeichnet. Um beim Schwermetallionenaustausch spezielle kinetische Untersuchungen — zur Bestimmung der zur Einstellung des Gleichgewichtes nötigen Zeit — zu vermeiden, wird der Aussenlösung in angemessenen Zeitintervallen je eine gleichgrosse Probe entnommen, bis eine Konstanz der Analysenwerte erreicht wird („sukzessive“ Entnahmen). Die Einstellung des Gleichgewichtes verläuft nun auf einer Folge von immer flacher verlaufenden Geraden, ausgehend vom Initialpunkt über die einzelnen Messpunkte bis zum Gleichgewichtspunkt (vgl. Gl. 4, S. 1226). Eine solche experimentell bestimmte Kurve mit dem gleichen Initialpunkt wie oben ist ebenfalls in Fig. 1 (Kurve 2) eingezeichnet.

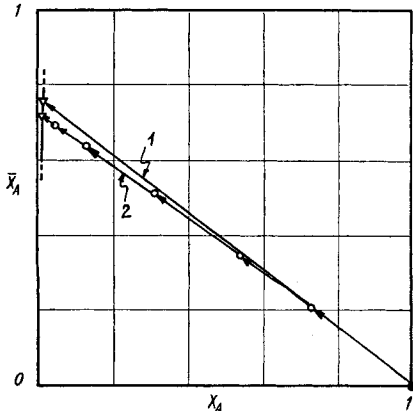


Fig. 1.

Veränderung der Ionenverteilung beim Ionenaustausch während der Einstellung des Gleichgewichtes.

Dowex 50; System  $H^+ - A$  ( $A = Cu^{2+}$ );  
0,001-n.  $ClO_4^-$ ;  $20^\circ$ .

Kurve 1: gewöhnlicher „batch“-Versuch.  
Kurve 2: Versuch mit „sukzessiven“  
Entnahmen.

- Initialpunkt.
- einzelne Messpunkte.
- ▽ Gleichgewichtspunkte.

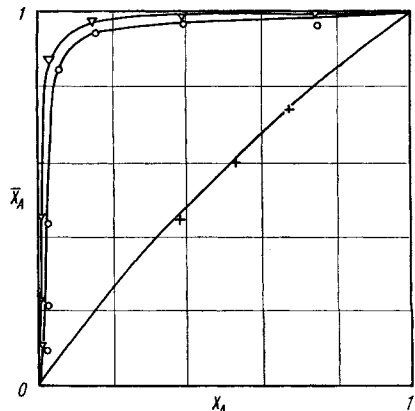


Fig. 2.

Metall (A) –  $H^+$ -Gleichgewichte  
an Dowex 50.

Austauschkapazität: 4,5 mÄq./g;  
0,001-n.  $ClO_4^-$ ;  $20^\circ$ .

- ▽  $Cu^{2+}$
- $Zn^{2+}$
- +  $Na^+$

Die mit Hilfe der Methode der „sukzessiven“ Entnahmen gemessenen Gleichgewichte der Systeme  $Zn^{2+} - H^+$  und  $Cu^{2+} - H^+$  am

stark sauren Polystyrolsulfonsäureharz *Dowex 50*<sup>13)</sup> lassen eine sehr hohe Selektivität für beide Schwermetallionen erkennen, während z. B. für  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$  ein Selektivitätskoeffizient von nur wenig über 1 gefunden wurde (Fig. 2).

Die Gleichgewichtskurven am schwach sauren Polymethakrylsäureharz *Amberlite IRC-50*<sup>14)</sup> weisen auf eine im Vergleich zu  $\text{H}^+$  sehr geringe Selektivität für  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  hin (Fig. 3). Unter den herrschenden Bedingungen (freie Perchlorsäure in der Aussenlösung mit einem durchschnittlichen pH-Wert von 3,0 bis 4,2) kann also keineswegs von einer Selektivität der Carboxylgruppenaustauscher für diese Schwermetalle gesprochen werden. Die Kurven ergeben aber eindeutig die Selektivitätsreihe  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} \ll \text{H}^+$ . Die in extremer Lage liegenden Gleichgewichtskurven liessen zuerst die Vermutung aufkommen, dass sich kein eigentliches Gleichgewicht eingestellt habe. Versuche mit fein vermahlenem *Amberlite IRC-50* sowie mit einem schwach vernetzten *Permutit H-70*<sup>15)</sup>, ebenfalls einem Harz auf Polymethakrylsäurebasis, ergaben praktisch die gleichen Resultate.

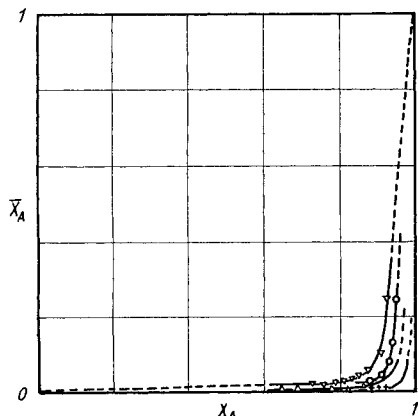


Fig. 3.

Metall (A) –  $\text{H}^+$ -Gleichgewichte  
an *Amberlite IRC-50*.

Austauschkapazität: 10,0 mÄq./g;  
0,001-n.  $\text{ClO}_4^-$  bzw.  $\text{Cl}^-$ ; 20°.

▽  $\text{Cu}^{2+}$       ○  $\text{Zn}^{2+}$   
△  $\text{Ca}^{2+}$       +  $\text{Na}^+$

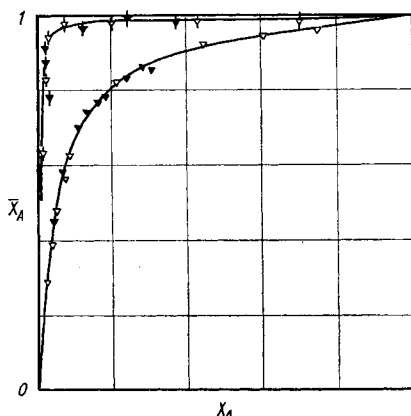


Fig. 4.

Kupfer (A) –  $\text{NH}_4^+$ -Gleichgewichte  
an *Amberlite IRC-50*.

0,01-n.  $\text{SO}_4^{--}$ ; 20°.

◇  $\text{NH}_4^+$ -Harz –  $\text{CuSO}_4$   
▽  $\text{Cu}^{2+}$ -Harz –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
▽  $\text{NH}_4^+$ -Harz –  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  } in ca.  
▽  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Harz –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  } 0,2-m.  $\text{NH}_3$

<sup>13)</sup> Hersteller: *Dow Chemical Comp.*, Midland, Mich., bezogen bei *Hydro-Chemie AG.*, Zürich.

<sup>14)</sup> Hersteller: *Rohm & Haas Comp.*, Philadelphia, Pa., bezogen bei *Th. Christ*, Basel.

<sup>15)</sup> In Europa als *Ionac H-270* verkauft. Hersteller: *Permutit Comp.*, New York, N. Y.

Versuche bei erhöhter Temperatur ergaben kein wesentlich anderes Resultat als bei Zimmertemperatur, so dass angenommen werden darf, dass die gemessenen Kurven in Fig. 3 sowie die hier nicht wiedergegebenen Resultate für *Permutit H-70* wirkliche Gleichgewichte darstellen.

Trotz zahlreichen Versuchen ist es nicht gelungen, mit  $\text{Fe}^{3+}$  an *Dowex 50* oder *Amberlite IRC-50* reproduzierbare Kurven zu erhalten.

Für Untersuchungen mit  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  musste zum Teil von den bisherigen Messbedingungen abgewichen werden. Als Referenzion kommt nur  $\text{NH}_4^+$  in Frage, da mit einem grossen Ammoniaküberschuss gearbeitet werden muss, wenn alles Kupfer als Tetramminkomplex vorliegen soll. Der notwendige Überschuss an  $\text{NH}_3$  bedingt eine zusätzliche Bildung von  $\text{NH}_4^+$ . Diese erhöht die Totalionenkonzentration der Aussenlösung um einen gewissen, für jeden Punkt verschiedenen Wert, der aber rechnerisch ermittelt werden kann. Bei dieser Methode konnte nicht mit ganz konstanter Totalionenkonzentration in der Aussenlösung gearbeitet werden. Die Berechnung geschah unter der Annahme, dass der Kupfertetramminkomplex beim Austausch nicht, z. B. zu  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ , abgebaut wird. Nach *Stokes & Walton*<sup>16)</sup> tritt ein solcher Abbau erst ein, wenn die  $\text{NH}_3$ -Konzentration kleiner als 0,1-n. ist.

Gleichfalls untersucht wurde das System  $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_4^+$  ohne Zusatz von  $\text{NH}_3$ . Infolge der Hydrolyse der  $\text{NH}_4^+$ -Form des Harzes weisen die Messpunkte eine grössere Streuung als bei anderen Versuchen auf. Ausserdem sind bei diesem System die pH-Werte etwas tiefer.

Die Gleichgewichtsmessungen der Systeme  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}-\text{NH}_4^+$  und  $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_4^+$  an *Amberlite IRC-50* sind in Fig. 4 wiedergegeben. *Permutit H-70* verhält sich ganz analog. Die Kurven zeigen deutlich, dass  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  weit schwächer gebunden wird als  $\text{Cu}^{2+}$ , was eindeutig auf eine starke Komplexbildung des  $\text{Cu}^{2+}$  mit den COOH-Gruppen des Austauschers hinweist.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  wird, verglichen mit  $\text{Cu}^{2+}$ , viel rascher ausgetauscht.

### Experimenteller Teil.

Herstellung der Schwermetallperchlorate. Die Carbonate von Zink und Kupfer bzw. die frisch bereitete Fällung von Ferrihydroxyd wurden unter Rückfluss mit einer äquivalenten Menge ca. 60-proz. Perchlorsäure gekocht. Die so erhaltenen Schwermetallperchlorate wurden mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Die Perchlorate wurden mit *Komplexon III*<sup>17)</sup> titrimetrisch eingestellt und als 0,1-n. Standardlösungen aufbewahrt. Die Reinheit wurde durch Perkolatation über *Dowex 50* in der  $\text{H}^+$ -Form und anschliessender Titration des  $\text{H}^+$  im Eluat geprüft.

<sup>16)</sup> R. H. Stokes & H. F. Walton, J. Amer. chem. Soc. **76**, 3327 (1954).

<sup>17)</sup> G. Schwarzenbach & W. Biedermann, Helv. **31**, 459 (1948); H. Flaschka, Mikrochem. **39**, 38 (1952).

Bestimmung der Austauschkapazität. 0,500 bzw. 1,000 g (entsprechend etwa 5 mÄq.) der lufttrockenen Harze in der  $H^+$ -Form wurden mit 10 cm<sup>3</sup> 1-n. NaOH und 50 cm<sup>3</sup> 2-n. NaCl versetzt, von Zeit zu Zeit gerührt, nach frühestens 4 Std. über Glasfilter abfiltriert und gründlich mit dest. Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Das gesamte Filtrat wurde mit 0,1-n.  $H_2SO_4$  zurücktitriert.

Bestimmung der Gleichgewichte. Sofern nichts anderes angegeben wird, wurde immer von reinem  $H^+$ -Harz und der reinen Schwermetallperchloratlösung ausgegangen; die umgekehrte Reaktion wurde nur vereinzelt ausgeführt und hat selten zu einem befriedigenden Resultat geführt, da die Schwermetallform sehr schwer eindeutig und sauber herzustellen ist (Hydrolyse beim Auswaschen usw.).

Die gut regenerierten Harze wurden bei 40° mindestens 4 Std. getrocknet und die für den betreffenden Versuch notwendigen Mengen des Harzes (20 mg bis 4 g) sofort abgewogen und in Polyäthylenflaschen gebracht. In einem Parallelansatz wurde die genaue Austauschkapazität bestimmt. Hierauf wurden 1000 cm<sup>3</sup> einer 10<sup>-3</sup>-n. Schwermetallperchloratlösung hinzugefügt. Diese wurde durch Verdünnung der 0,1-n. Standardlösungen mit  $CO_2$ -freiem dest. Wasser kurz vor dem Ansatz hergestellt. Die Polyäthylenflaschen wurden hierauf ständig geschüttelt. Jeweils nach der ersten Woche und nachher nach je ca. 3 Tagen wurden 50 oder 100 cm<sup>3</sup> der Lösung entnommen und  $H^+$  durch elektrometrische Titration bestimmt. Wenn mindestens zwei sukzessive Werte genau übereinstimmten, wurde der Versuch abgebrochen. Die totale Versuchsdauer variierte zwischen 10 und 20 Tagen.

Für den Versuch  $NH_4^+$ -Harz und  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  wurde das Harz in der  $H^+$ -Form eingewogen und somit die  $NH_4^+$ -Form erst im Kontakt mit der  $NH_3$ -Lösung hergestellt; dabei wird die Hydrolyse bei separater Herstellung der  $NH_4^+$ -Form umgangen. Ebenso wird der Tetramminkomplex erst im Versuch durch die Zugabe von  $CuSO_4$ -Lösung zum Harz mit der  $NH_3$ -Lösung hergestellt. Die Aussenlösung war 0,01-n. an  $SO_4^{2-}$  und initial 0,24-m. an  $NH_3$ ; es ist aber zu berücksichtigen, dass  $NH_3$  zur Komplexbildung und zur Neutralisation des Harzes verbraucht wird. Die effektive  $NH_3$ -Konzentration in der Lösung ist für jeden einzelnen Fall genau berechenbar und ist etwa 0,18–0,20-m. Im übrigen wurde wie oben verfahren.

Für die umgekehrte Reaktion  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ -Harz und  $(NH_4)_2SO_4$  wurde das Harz vorgängig in die Tetramminform gebracht, nur kurz auf  $SO_4^{2-}$ -Freiheit ausgewaschen und lufttrocken in eine Lösung von  $(NH_4)_2SO_4$  und  $NH_3$  der oben erwähnten Konzentrationen gegeben. Der bei dieser Art des Auswaschens erreichte Grad der Sättigung des Harzes mit Tetrammin wird separat gemessen (er liegt etwas unter 1 infolge schwacher Hydrolyse der Tetramminform) und in der Berechnung berücksichtigt. Die beim Auswaschen durch Hydrolyse in die  $H^+$ -Form übergegangenen Festionen werden im Kontakt mit der  $NH_3$ -Lösung wieder neutralisiert.

Für die Versuche  $Cu^{2+}$ — $NH_4^+$  wurden die entsprechenden Harzformen durch Perkolatation mit einem ca. 10fachen Überschuss von Kupfer- bzw. Ammoniumacetat hergestellt, mit Alkohol auf Anionenfreiheit ausgewaschen und getrocknet.

Berechnung der Ionenverteilung. Bei gewöhnlichen „batch“-Versuchen wird eine bekannte Menge Austauscher (G g) bekannter Kapazität (C mÄq./g) und bekannter Ionenbeladung ( $A_{OR}$  bzw.  $B_{OR} = C - A_{OR}$  mÄq./g) mit einem bekannten Volumen Aussenlösung (V cm<sup>3</sup>) bekannter Totalkonzentration (N mÄq./cm<sup>3</sup>) geschüttelt. Der Index o kennzeichnet dabei den Initialzustand, A und B die Äquivalentkonzentrationen beider austauschbaren Kationen in mÄq./cm<sup>3</sup> der Lösung L bzw. in mÄq./g des Harzes R. Sofern die Quellungsunterschiede während des Austausches vernachlässigt werden können, sind V und N Konstanten. Für jeden zu messenden Punkt der Gleichgewichtskurve muss ein separater Ansatz gemacht werden, indem  $A_{OR}$  und  $A_{OL}$  oder das Verhältnis  $V \cdot N / G \cdot C$  bei Konstanz von N für alle Ansätze geändert wird. Unter der Annahme der Äquivalenz der ausgetauschten Ionen kann die Massenbilanz für das Ion A aufgestellt werden:

$$\bar{X}_A = \bar{X}_{oA} + \frac{V \cdot N}{G \cdot C} X_{oA} - \frac{V \cdot N}{G \cdot C} X_A, \quad (1)$$

wobei  $\bar{X}_A = A_R/C$  und  $X_A = A_L/N$  bedeuten. Im üblichen Funktionsfeld  $\bar{X}_A = f(X_A)$  stellt diese Gleichung eine Gerade durch den Punkt  $(\bar{X}_{0A}, X_{0A})$  dar, deren Steigung durch  $-V \cdot N / G \cdot C$  bestimmt ist. Der Austausch während der Einstellung des Gleichgewichtes verläuft entlang dieser Geraden (vgl. Fig. 1, Kurve 1). Zur Messung des Gleichgewichtes wird ein aliquoter Teil der Aussenlösung ( $\Delta V \text{ cm}^3$ ) auf eines der beiden Ionen, z. B. auf  $A^+$ , analysiert. Ist das Ergebnis  $\alpha \text{ mÄq.}$  in diesen  $\Delta V \text{ cm}^3$ , so kann der betreffende Punkt der Gleichgewichtskurve leicht rechnerisch ermittelt werden:

$$\bar{X}_A = \alpha / \Delta V \cdot N \quad (2); \quad \bar{X}_A = \left[ G \cdot A_{0R} + V \cdot A_{0L} - \frac{V}{\Delta V} \alpha \right] / G \cdot C. \quad (3)$$

Bei der hier verwendeten Methode der „sukzessiven“ Entnahmen wird der Aussenlösung in angemessenen Zeitintervallen mehrmals  $\Delta V$  entnommen, bis eine Konstanz der gemessenen  $\alpha$ -Werte erreicht wird.  $\Delta V$  wird der Einfachheit halber immer gleich-gross gewählt. Wird die Massenbilanz für das Ion A über all diese Entnahmen erstreckt, erhält man (vgl. Fig. 1, Kurve 2):

$$\bar{X}_{iA} = \bar{X}_{(i-1)A} + \frac{[V - (i-1)\Delta V] \cdot N}{G \cdot C} X_{(i-1)A} - \frac{[V - (i-1)\Delta V] \cdot N}{G \cdot C} X_{iA}. \quad (4)$$

Dabei ist  $i$  die Anzahl der total ausgeführten Entnahmen von  $\Delta V$  mit der Laufzahl  $j = 1, 2, \dots, i$ . Die  $i$ -te Berechnung wird auf den Zustand kurz vor der  $i$ -ten Entnahme bezogen. Die nötigen Gleichgewichtsdaten lassen sich daraus berechnen:

$$X_{iA} = \alpha_i / \Delta V \cdot N \quad (5); \quad \bar{X}_{iA} = \left[ G \cdot A_{0R} + V \cdot A_{0L} - \left[ \frac{V - (i-1)\Delta V}{V} \right] \alpha_i - \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_j \right] / G \cdot C. \quad (6)$$

Es sei noch erwähnt, dass das Verhältnis des absoluten Fehlers bei der Methode der „sukzessiven“ Entnahmen gegenüber dem in der „batch“-Methode, z. B. bei 4 Entnahmen, nicht grösser als 1,15 wird; diese Methode bedingt also keine nennenswerte Vergrösserung der Fehler.

Dem Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartement danken wir bestens für Kredite aus dem *Weinbaufonds*, die die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten. Herr Dr. C. Calmon, *Permutit Comp. Ltd.*, New York, N.Y., stellte für diese Untersuchungen den Carboxylgruppenaustauscher *Permutit H-70* mit nur 2% Divinylbenzolgehalt her; wir danken bestens dafür. Für Mitarbeit danken wir Herrn Dr. K. Hutschneker.

#### SUMMARY.

Side reactions in the solution and in the resin phase and the special binding forces cause difficulties in measuring ion-exchange equilibria with heavy metal ions. To avoid these difficulties special experimental conditions must be used. The ordinary batch method can be improved by taking successively samples of the solution.

On *Dowex 50*  $Zn^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  are very selectively taken up against  $H^+$ . On *Amberlite IRC-50* and on weakly cross-linked *Permutit H-70* the selectivity increases as follows:  $Na^+ < Ca^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} \ll H^+$ . As the result of hydrolysis and other side reactions no reproducible equilibria could be measured with  $Fe^{3+}$ .

On *Amberlite IRC-50*  $Cu^{2+}$  is more selectively taken up against  $NH_4^+$  as compared to  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ . This is due to complex formation of the free copper ions with the carboxylic groups of the resin.

Agrikulturchemisches Institut  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.