

für die gesamte Erforschung der elektrischen Erscheinungen und für jede Anwendung von elektrischen Strömen in Physik, Chemie, Biologie, in der Elektrotechnik sowie für die Meßinstrumente ist, so haben wir allen Grund, seine Entdeckung als ein weltgeschichtliches Ereignis, das sich in Deutschland abspielte, zu bezeichnen. Man ist gewohnt, die Erinnerung an große Staatsmänner und Feldherren, Künstler und Erfinder durch Gedenkfeiern wach

zu halten. Es wird deren Ruhm nicht herabsetzen, wenn wir auch die großen wissenschaftlichen Forscher nicht vergessen und so zum Bewußtsein bringen, daß eine naturwissenschaftliche Erkenntnis, deren voller Sinn und Bedeutung der breiten Öffentlichkeit oft nicht verständlich sein kann, auch eine Geistesleistung ist, ohne welche allgemeine Fortschritte und völlige Veränderungen der menschlichen Lebensverhältnisse gar nicht erfolgen können.

[A. 24.]

Über die Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbesondere auf Harzbasis (Auszug)*)

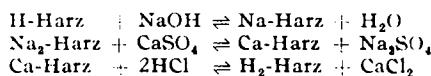
Von Dr. R. GRIESSBACH

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Farbenfabrik Wolfen (Kreis Bitterfeld)

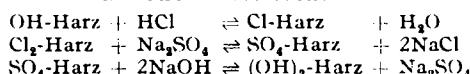
Eingeg. 1. März 1939

Während die bisher bekannten ionenaustauschenden Stoffe mehr oder weniger Naturstoffe sind oder sich bei ihrer Entwicklung zumindest an diese anlehnen, wurde in den letzten Jahren von englischen Forschern¹⁾ in Kunstharzen eine neue Klasse von Austauschkörpern entdeckt. Während jene aber als chemisch indifferenten Stoffe anzusprechen sind, weil durch die bekannten Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren saure oder basische Restvalenzen praktisch zum Verschwinden kommen, sind die Austauschharze, begünstigt durch ihre Oberflächenentwicklung, chemisch sehr reaktionsfähige Körper; sie vermögen als polyvalente Festsäuren bzw. Festbasen mit Elektrolyten in umkehrbarer Weise zu reagieren, etwa gemäß nachstehenden Gleichungen:

Kationenaustausch:



Anionenaustausch:



Voraussetzung ist, daß die Harzkörper in dem flüssigen Medium, in welchem sich diese Umsetzungen abspielen sollen, praktisch unlöslich und ausreichend beständig sind, besonders in wässrigen oder alkoholischen Lösungen von Salzen, Säuren und Basen. Weiterhin müssen die Umsetzungen mit mäßigen Reagensüberschüssen praktisch vollständig in eine Richtung gedrängt werden können.

Ausführliche Schrifttumsangaben über Anwendung und Herstellung von Kunstharzen als Adsorbentien finden sich im Original. Über die Theorie des Basenaustausches liegt eine große Anzahl in- und ausländischer Arbeiten vor. Auch bezüglich der theoretischen Behandlung von Austauschvorgängen sei auf das Original verwiesen.

In den letzten Jahren sind die Austauscher von der I. G., die die Grundpatente²⁾ erworben hat, so weit entwickelt, daß heute Kunstarzaustauscher zur Verfügung stehen, die in ihren Eigenschaften und in der Vielseitigkeit ihrer Anwendung wesentlich über bisher bekannte Austauscher hinausgehen.

*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beifeft zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 31“ und hat einen Umfang von etwa 16 Seiten, einschl. 17 Abbildungen. Bei Vorausbestellung bis zum 15. April 1939 Sonderpreis von RM. 1,95 statt RM. 2,60. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.

¹⁾ Adams u. Holmes, J. Soc. chem. Ind., T 54, 1 [1935], sowie ferner: Lessing, ebenda Chem. & Ind. 57, 61 [1938]; Holmes, Bath u. Bath, Engin. 1938, 82; Adams, Chem. Age 38, 117 [1938].

²⁾ Brit. Pat. 450308/309.

Als Grundkörper für die meisten Austauscherharze sauren Charakters können Harze ein- oder mehrwertiger Phenole mit Formaldehyd, also Harze vom Bakelit-³⁾ Typ gelten, während die Austauscherharze basischen Charakters im Grundkörper sich an die Kondensationsprodukte von Anilinen mit Aldehyden anlehen, also den Aminoplasten nahestehen. In die bezeichneten beiden Grundtypen von Harzen wurden nun in systematischer Arbeit stark austauschaktive, d. h. stark saure bzw. stark basische Gruppen tragende Komponenten, wie aromatisch oder aliphatisch gebundene Sulfosäuren^{4) 5)} bzw. aliphatische und aromatische Polyamine bzw. Ammoniumverbindungen u. dgl.⁶⁾ einkondensiert und auf diese Weise Mischharze erhalten, deren Eigenschaften innerhalb weiter Grenzen beliebig abgewandelt werden können. Auch die Einführung aktiver Gruppen in Verknüpfung mit einem brückebildenden Aldehyd (z. B. in Form von Aldehydsulfosäuren) erwies sich als technisch durchführbar, ebenso Kupplung von sauren und basischen Diazoverbindungen⁷⁾. Ebenso wie bei Farbindicatoren ist grundsätzlich eine ganze Stufenleiter von Austauscherharzsäuren mit beliebiger Säurestärke darstellbar; entsprechendes gilt für die basischen Harze. Bei den kationenaustauschenden Harzen besteht z. B. die Möglichkeit, die sauren Gruppen wahlweise in Form phenolischer Hydroxylgruppen, als Carboxylgruppen, als Sulfogruppen, sei es in den Kern oder sei es in die Seitenkette einzuführen. Auch der Einbau komplexbildender Gruppen (z. B. zur Anlagerung von Schwermetallverbindungen usw.) ist bisweilen wertvoll. Es ist ferner möglich, durch Einführung zusätzlicher Substituenten den sauren Charakter eines Harzes entweder zu verstärken oder abzuschwächen. Selbstverständlich muß der Einbau von austauschaktiven, hydrophilen, d. h. Quellung und Löslichkeit steigernden Gruppen in das hochpolymere Harzskelett innerhalb solcher Grenzen gehalten werden, daß die Forderung auf Wasserunlöslichkeit und chemische Stabilität des Harzes⁸⁾ gewährleistet bleibt.

Unter Beachtung dieser Grundlinien gelang alsdann auch die Herstellung wertvoller Austauschharze auf breiterer Rohstoffbasis. Es würden mit Erfolg Sulfosäuren höherer Kohlenwasserstoffe eingeführt bzw. als Grundkörper verwendet; an Stelle der Aldehyde wurden äquivalente Stoffe, bei Aminharzen z. B. Dihalogenide, eingeführt; es wurden

³⁾ Geschütztes Warenzeichen.

⁴⁾ Franz. Pat. 816448 u. 823808; vgl. auch Brit. Pat. 474361.

⁵⁾ Die Einführung analoger saurer Gruppen des P, As und ähnlich reagierender Elemente hat bisher den obigen gegenüber keine Vorteile gebracht.

⁶⁾ Franz. Pat. 820969 u. 830227.

⁷⁾ Austauscher dieser Art sind ihrer Konstitution nach als hochmolekulare Farbstoffe anzusprechen.

⁸⁾ Vgl. hierzu auch Holmes, bezüglich Harzen aus sulfitierten Gerbstoffen Bath usw., l. c.

Harze mit stickstoffhaltigem inerten Grundkörper, z. B. auf Harnstoff- oder Melaminbasis u. dgl. mehr, hergestellt. Daß heute z. T. auch wesentlich billigere Rohmaterialien als die oben genannten reinen Chemikalien zur Verfügung stehen, sei nur erwähnt.

Die nachstehend verzeichneten Harztypen besitzen sämtlich die Struktur von homogenen Harzgelen. Hierdurch ist, ähnlich wie z. B. bei Kieselgel, hohe mechanische Festigkeit neben großer innerer Oberfläche gegeben und damit hohe Reaktionsfähigkeit gewährleistet.

An technisch durchentwickelten Harztypen stehen zurzeit folgende zur Verfügung:

Typ	Wirksame Gruppen	Hauptsächlichste Anwendungsgebiete
1. R-Harz	—OH	1. Kationenaustauscher Phenolische Hydroxylgruppen
2. C-Harz	—COOH	Carboxylgruppen
3. A-Harz	—CH ₂ —SO ₃ H	ω-Sulfonsäuregruppen
4. K-Harz	—SO ₃ H	Aromatische Kernsulfosäuregruppen
5. P-Harz	wie 3. und 4.	Doppelt gehärtet
6. N-Harz	—NH ₂ , = NH—	2. Anionenaustauscher Aromatische Amino- und Iminogruppen
7. M-Harz	—NH ₂ , = NH—	Aliphatische Amino- und Iminogruppen

Bei der Vielzahl von Stoffen, welche Austauscher-eigenschaften zeigen, ist selbstverständlich die Auswahl des für einen bestimmten technischen Zweck geeigneten Austauschers eine der wichtigsten Fragen. Es wurde daher im Laufe der Jahre eine große Anzahl von Prüfungs-methoden entwickelt und nach Hinzutreten der Wasser-stoff- und Hydroxylionenaustauscher in verschiedener Richtung ausgebaut und ergänzt.

Im Original finden sich nähere Angaben über Körnung, Siebanalyse, Schüttgewicht, spezif. Gewicht, Zwischen-volumen usw., Trocken- und Naßabrieb, Peptisation und Quellung.

Die chemische Analyse gestattet wohl bei silicatischen Austauschern eine gewisse Charakterisierung, sie sagt indessen bei den Harzaustauschern, deren Eigenschaften durch Bindungsart der aktiven Gruppen und innere Struktur der Harze wesentlich mitbedingt sind, ver-hältnismäßig wenig aus. Bei den Kohle-austauschern ist immerhin ein Parallelgehen der Austauscherleistung mit dem analytisch ermittelbaren S-Gehalt der Produkte festzustellen.

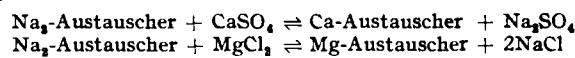
Wichtiger sind die chemischen Prüfungen der Austauschermaterialien. So dient die Neutralsalzspaltung zur orientierenden Beurteilung der Säure- bzw. Basenstärke von Wasserstoff- bzw. Hydroxylaustauschern, deren eindeutige Charakterisierung durch die p_{H} -Titration gegeben ist. Schließlich finden sich im Original Angaben über die Bestimmung der nutzbaren Kapazität, eine der wichtigsten Größen für die Beurteilung von Austauschern, die Kochsalzzahl und den Regenerierkoeffizienten.

Als Anwendungsgebiete für die neuen Austauscher kommen insbes. die nachstehenden in Frage:

- Enthärtung von Wässern: Neutralaustausch.
- Partielle Entsalzung von carbonatreichen Wässern: Neutralaustausch in Verbindung mit teilweisem Wasserstoffaustausch.
- Ensalzung von Wässern: Aufeinanderfolgend Wasserstoff- und Hydroxylionenaustausch.
- Anwendungen für metallurgische und chemische Zwecke.

a) Enthärtung von Wässern.

Die Enthärtung von Wässern durch Neutralaustausch erfolgt bekanntlich nach dem Schema:

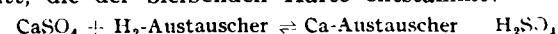
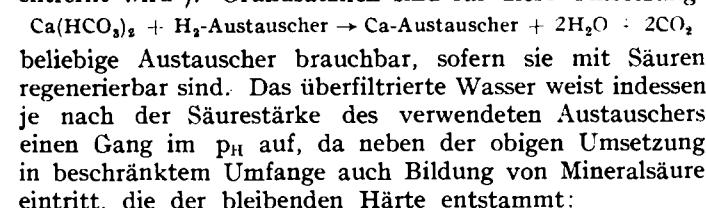


Die Harzaustauscher können in Form ihrer Natriumsalze in der gleichen Weise benutzt werden wie bekannte Austauscher; ihre hohe Kapazität in Verbindung mit bedeutender Austauschgeschwindigkeit und geringem Widerstand der Filterschüttung ermöglicht aber wesentlich größere Volumenleistungen einer gegebenen Filtereinheit, als bisher üblich war. Die stündliche Belastung, die bei Grünsandaustauschern bei etwa 5—8 l je Liter Material liegt, läßt sich bei Harzaustauschern dank der Festigkeit und Elastizität der Filterkörper bis auf das Doppelte und Dreifache dieses Wertes steigern. Insbes. haben sie sich auch bei stoßweiser Belastung gut bewährt. Ihre Überlegenheit, vor allem gegenüber älteren Filtermaterialien, zeigt sich ferner in der vollständigeren Restenthärtung unter ungünstigen Arbeitsbedingungen, also z. B. bei der Enthärtung kochsalzreicher Wässer.

Für Heißwasser- bzw. Kondensatenthärtung steht ein Sonderharz zur Verfügung, das sich bei einer nur wenig niedrigeren Kapazität als das für gewöhnliche Enthärtung benutzte bei Temperaturen bis nahe an den Siedepunkt des Wassers bewährt hat. Bis zu mittleren Temperaturen (50°) ist auch seine Empfindlichkeit gegen alkalische Lösungen gering. Auch eine Sterilisierung der Harzfilter ist möglich und gelingt leicht und ohne daß Schädigungen der Austauscheigenschaften des Filtermaterials festgestellt werden konnten, z. B. mit verd. Sulfit-, Kresol-, Formaldehydlösungen u. dgl. Bei Verwendung starker Oxydationsmittel, wie Chlor, Chlorkalk usw., ist Vorsicht am Platze (für Kohle-austauscher gilt das gleiche). Kleine Harzfilter werden am bequemsten mit strömendem Dampf sterilisiert.

b) Partielle Entsalzung von Wässern.

Carbonatreiche Wässer können bekanntlich, wenn wir von rein chemischen Enthärtungsverfahren, wie Kalk-Soda-Reinigung usw., hier absehen, dadurch partiell entsalzt werden, daß man sie zwecks Entfernung der Härtebildner zunächst über einen Wasserstoffaustauscher filtriert, worauf die in Freiheit gesetzte Kohlensäure durch Entgasung entfernt wird⁹⁾. Grundsätzlich sind für diese Umsetzung:



Die Möglichkeit, das Arbeitsintervall eines Harzaustauschers durch Einbau von sauren Gruppen entsprechender Stärke beliebig abzustimmen durch Aufbau aus den entsprechenden Komponenten, brachte auch hier einen Fortschritt. Filtriert man nämlich das neben Kohlensäure noch Mineralsäure enthaltende Wasser über ein Pufferfilter, das den Austauscher etwa zur Hälfte in Form seines Natriumsalzes und zur anderen Hälfte als freie Säure enthält, so tritt ein

⁹⁾ Brit. Pat. 389076 u. 450575.

praktisch vollständiger pH-Ausgleich ein. Wählt man für das Pufferfilter insbes. einen Austauscher, dessen Säurestärke über der der Kohlensäure liegt, so werden beim Überfiltrieren eines über H-Austauscher vorfiltrierten Wassers die Anteile an Mineralsäure durch Na abgesättigt, das sie dem Austauscher entnehmen, während praktisch keine Kohlensäure zu Bicarbonat rückgebunden wird.

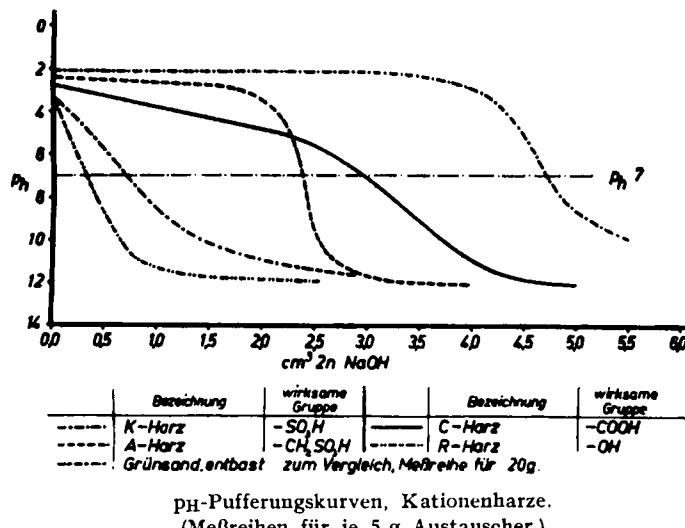
c) Vollentsalzung von Wässern.

Die Entsalzung von Wasser wird durch ein zweistufiges Austauschverfahren¹⁰⁾ ermöglicht.

Schema:

1. Stufe: $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{-Austauscher} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ca-Austauscher}$
 $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{-Austauscher} \rightarrow \text{HCl} + \text{Na-Austauscher}$
 (regen. mit HCl)
2. Stufe: $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{OH})_2\text{-Austauscher} \rightarrow 2\text{HOH} + \text{SO}_4\text{-Austauscher}$
 $\text{HCl} + \text{OH-Austauscher} \rightarrow \text{HOH} + \text{Cl-Austauscher}$
 (regen. mit NaOH)

Man wählt zweckmäßig Wasserstoffaustauscher mit sehr hoher und möglichst konstanter Säurestärke, wie sie insbes. die Kernsulfosäureharze darstellen (vgl. Pufferungs-



kurven). Wässer mit hoher bleibender Härte sind leichter zu entsalzen als relativ weiche und carbonatreiche Wässer. Bei carbonatreichen Wässern kann der Anionenaustauscher dadurch entlastet und zugleich ein wesentlich besserer Entsalzungsgrad erzielt werden, daß man hinter dem Entbasungsfilter die in Freiheit gesetzte Kohlensäure z. B. mittels Vakuum entfernt, bevor man auf das zweite Filter geht. Bei sehr hohen Anforderungen an den Entsalzungsgrad des Filtrats ist Anwendung zweier Filterpaare meist wirtschaftlicher als Entsalzung in einer Stufe.

Das Anwendungsgebiet für entsalztes Wasser liegt außer auf dem Gebiet der Hochdruckkessel vor allem in der chemischen Industrie (Waschung von Niederschlägen u. dgl.), und zwar in Fällen, wo sonst Kondensat benutzt werden muß. Ein durch Filterung entsalztes Brunnenwasser hat gegenüber Dampfkondensat den grundsätzlichen Vorteil der Ölfreiheit sowie des Freiseins von Eisen.

Anwendungsmöglichkeiten liegen ferner in der Lebensmittelindustrie: Reinigen von Fruchtsäften, Marmeladerherstellung (Vermeidung der Ausfällung des Pektins!), Kristalleisherstellung¹¹⁾, Bierbrauerei usw.

d) Anwendung für chemische und metallurgische Zwecke.

Bei der Gewinnung von Salzen durch doppelte Umsetzung ist die Verwendung von Austauschadsorbentien i. allg. auf das Arbeiten mit verdünnten bzw. mäßig konzen-

¹⁰⁾ Vgl. a. Brit. Pat. 478134.

¹¹⁾ Applebaum u. Riley, Ind Engng. Chem. 30, 80 [1938].

trierten Lösungen beschränkt. Austauschreaktionen mit konz. Lösungen werden daher wohl nur in Ausnahmefällen und auch dann nur mit Austauschern sehr hoher Volumenleistung wirtschaftliche Vorteile bringen.

Von den technisch bedeutungsvollen Sonderfällen sei auf das Beispiel der Kalksalpeterkonversion unter Regenerierung des Austauschers mit Seewasser hingewiesen, worüber insbes. Patente der Norsk Hydro¹²⁾ vorliegen. Auch hier spielt neben einer hohen Volumenleistung des Austauschers eine zweckmäßige Leitung des Waschprozesses¹³⁾ wirtschaftlich eine ausschlaggebende Rolle. Bezuglich anderer Salzkonversionen seien noch erwähnt: Franz. Pat. 805092, 817256, D. R. P. 612095¹⁴⁾. Zahlreiche Anwendungen dieser Art empfiehlt bereits Gans¹⁵⁾. Als Beispiel für eine biologisch interessante Salzkonversion sei eine Arbeit von Lyman, Brown u. Orling¹⁶⁾ erwähnt, die einen Natriumzeolith verwenden zwecks Angleichung der Kuhmilch an Muttermilch durch Verminderung ihres CaO-Gehaltes.

Gewinnung wertvoller Stoffe aus verdünnten Lösungen. Hier ist wegen der meist in wesentlich größerem Überschuß vorhandenen Nebenbestandteile der Lösung die Selektivität der Austauschadsorbentien von entscheidender Wichtigkeit (Beispiel: Gewinnung wertvoller Metalle aus eisenreichen Abwässern). Es kommt hinzu, daß Austauschreaktionen vielfach durchaus nicht völlig umkehrbar verlaufen, daß insbes. gewisse mehrwertige Kationen — wie z. B. Eisen, Aluminium, die als Verunreinigungen aus den überfiltrierten Lösungen neben den wertvollen Bestandteilen eingetauscht werden — bei zeolithischen Austauschern praktisch nicht mehr entfernt werden können. Die Kohle- und Harzaustauscher bringen hier einen wesentlichen Fortschritt, weil sie die Behandlung mit starken Mineralsäuren zulassen und damit erst eine Regenerierung auch von diesen Stoffen ermöglichen.

In gewissen Fällen ist es auch wertvoll, aus Absäuren bzw. -laugen Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen zurückzugeben. Dem H- bzw. OH-Austauscher kommt hierbei die Rolle des Überträgers für die Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen zu. Die verbrauchte Säure bzw. Lauge wird zu diesem Zweck zum Sauer- bzw. Alkalischstellen eines Wasserstoff- bzw. Hydroxylaustauscherfilters verwendet. Bei dem darauffolgenden Überfiltrieren der frischen Neutralsalzlösung werden die aufgespeicherten H- bzw. Hydroxylionen an die Frischlösung wieder abgegeben und damit großteils wieder verwertet. Ein Beispiel bietet das Franz. Pat. 805092 der Aktivit A.-G., wonach bei der Gewinnung von Brom aus Meerwasser die Acidität der zum Ansäuern gebrauchten Säure dem entbromten Meerwasser mittels Austauscher entzogen wird. Die von ihm gespeicherten H-Ionen werden alsdann beim Überfiltrieren des frischen, leicht alkalischen Meerwassers auf dieses übertragen und so zu dessen Neutralisation erneut nutzbar gemacht.

Die erheblichen Unterschiede in der Wirkungsweise verschiedener Austauschmaterialien seien an dem Beispiel der Rückgewinnung von Kupfer aus hochverdünnten ammoniakalischen Lösungen erläutert:

Gew.-% aufgenommenes Kupfer

	Durchbruchskapazität %	Grenzbeladung %
Grünsande	2—3	?
Kieselgele	4—5	8—13
A-Kohlen	4—10	5—12
Kohleaustauscher	7—10	9—13
Harze	9—12	10—20

¹²⁾ Brit. Pat. 407311/313.

¹³⁾ Franz. Pat. 769196.

¹⁴⁾ Austerweil u. Jeanprost, Mutosel.

¹⁵⁾ Jahrg. d. Kgl. Preuß. Geol. Landesanst. 27, 63—94 [1906].

¹⁶⁾ Ind. Engng. Chem. 25, 1297 [1933].

Die Kupferaufnahmen sind durchweg wesentlich höher, als der Kalkkapazität der Austauscher entspricht. Die Regenerierung ist grundsätzlich sowohl mit Säuren als auch mit konz. Ammonsalzlösungen möglich. Im Laufe des Wechselspiels von Beladung und Regenerierung zeigten sich recht bedeutende Unterschiede in dem Verhalten der einzelnen Materialien, die sich mit der Zahl der Beladungsspiele immer mehr verstärkten. Am besten bewährte sich ein doppelt gehärtetes Harz vom P-Typ, das, ohne in chemischer oder mechanischer Hinsicht feststellbare Veränderungen zu zeigen, das Wechselspiel von Beladung und Regenerierung mehrere 100 Male aushielte.

Bezüglich der Möglichkeit einer Reinigung von Lösungen und der Durchführung von Trennungen mittels Austauschern sind u. a. nachstehende Faktoren von Wichtigkeit:

Atomgewicht¹⁷⁾ der Ionen. Beispiel: Möglichkeit der Anreicherung von Radium und Barium aus stark verdünnten Lösungen.

Wertigkeit der Ionen: Mehrwertige Ionen werden bevorzugt adsorbiert und i. allg. schwerer regeneriert.

Verschiedenheit der Ionengröße¹⁸⁾ einschl. Hydratwasserhülle: Durch Änderungen der Konzentration der Lösung und damit einhergehende Änderungen der Wasserhülle kann Eintausch vielfach wesentlich begünstigt werden (Beispiel: Eintausch von Calcium in verdünnter, der von Natrium in konzentrierter Lösung bevorzugt¹⁹⁾).

Das pH der überfilterten Lösung bzw. das Arbeitsintervall des Austauschers sind gelegentlich in Verbindung mit Unterschieden in der Hydrolysierbarkeit der zu trennenden Bestandteile von hoher Bedeutung für die Selektivität der Austauscherwirkung: Trennung von Wismut und Arsen (vgl. Adams u. Holmes, l. c.).

Durch Veränderung des Lösungsmittels und die Möglichkeit einer Verwertung der Komplexbildung sind weitere Variationsmöglichkeiten gegeben.

Infolge der dunklen Eigenfarbe ist ein Trenneffekt äußerlich meist nicht so leicht sichtbar wie bei Verwendung farbloser Adsorbentien, dagegen besitzen die Harze den grundsätzlichen Vorteil, daß eine größere Auswahl verschiedener Körper mit differenzierter Arbeitsintervall zur Verfügung steht.

Mit den neuen säure- und laugebeständigen Austauschadsorbentien ist es nunmehr möglich, z. B. aus einer heißgesättigten Chloralkalilösung Spuren Calcium zu entfernen, die sich mit chemischen Mitteln unter diesen Bedingungen nur unvollkommen entfernen lassen. (Kohleaustauscher schieden im Dauerversuch infolge Peptisation bei Regenerierung und Auswaschen aus).

Ein weiteres Beispiel dafür, daß mit den neuen Austauschern Wirkungen erzielt werden können, die über die mit rein chemischen Mitteln möglichen hinausgehen, ist die Reinigung kolloidaler Lösungen von Elektrolyten²⁰⁾.

In ähnlicher Weise können auch Lösungen organischer Kolloide durch Filtration über ein Harz entbast bzw. durch eine Doppelfiltration entsalzt werden, z. B. kann einer Sulfatablauge mittels H-Austauscher der Kalk entzogen werden, ohne daß pH-Erhöhungen eintreten, welche Ausflockungen auslösen würden. Das folgende Beispiel möge

die Anwendung von Austauschadsorbentien zur Durchführung technischer Metalltrennungen kurz erläutern. Eine ammoniakalische Kupfer-Zink-Lösung wurde über folgende Adsorbentien geführt: Kieselgel, sulfierte Kohle, A-Harz.

Ausgangslösung 15,2 g Zn und 4,94 g Cu je Liter; Cu:Zn = 1:3,00

Zeit in h	Kieselgel Cu:Zn	Kohleaustauscher Cu:Zn	A-Harz Cu:Zn
3	1:0,378	1: 8,64	1:16,42
5	1:0,067	1:10,01	1:11,04

Die Tabelle läßt erkennen, daß die beiden Metallionen verschieden stark adsorbiert werden und daß die Stärke der Adsorption auch von der Natur des Austauschers abhängig ist. Durch Serienschaltung mehrerer Filter gleicher Art (A-Harz) gelingt es, unter Verwendung des schon erwähnten Prinzips der Verdrängungsadsorption Kupfer und Zink praktisch zu trennen. Zwar nimmt das erste Filter zunächst gleichzeitig beide Metalle auf in dem Verhältnis, wie sie mit der Lösung zugeführt werden. Mit steigender Aufladung der Filter wird aber das Zink durch Cu verdrängt, wie die Analyse der Filtrate zeigt.

Eine weitere Möglichkeit, Metalltrennungen durchzuführen, ist durch die Verwendung von Aminharzen gegeben. Diese besitzen nämlich — ähnlich wie dies bei gewissen einfachen Aminen z. B. gegenüber Quecksilbersalzen bekannt ist — die Fähigkeit, aus konzentrierter Lösung Metallsalze, wie $HgCl_2$, $ZnCl_2$ usw., komplex zu adsorbieren und bei anschließender Behandlung mit Wasser, Säure u. dgl. wieder abzuspalten.

Aus dem Gebiet der organischen Chemie sei erwähnt, daß mit Hilfe von Wasserstoffaustauschern wertvolle Basen, wie Alkaloide²¹⁾, Betain, Pyridine, auch Eiweißhydrolysate u. dgl. angereichert und durch Regenerierung mittels Säuren in Form konzentrierter Lösungen wieder-gewonnen werden können. Hierbei ist es wichtig, außer auf pH auf das Verhalten der meist vorhandenen kolloidalen Nebenbestandteile zu achten. Die Gewinnung verdünnter organischer Säuren aus Lösungen mit Hilfe von Anionenaustauschern ist indessen schwieriger, da die meisten organischen Säuren zu schwach sind, um von den zurzeit zur Verfügung stehenden Aminharzen genügend fest gebunden zu werden. Über Harze, die quaternäre Basen als Bausteine enthalten²²⁾, liegen ausreichende Erfahrungen noch nicht vor. Die Möglichkeit der Trennung von Aminen mittels Austauschadsorption auf Grund der Molekülgroße und Basizität wurde von Wiegner¹⁸⁾ u. Russel grundsätzlich gezeigt. Über die Trennung von Alkylaminen und Aminosäuren berichten Whitehorn²³⁾ und neuerlich Kapeller u. Mitarb.²⁴⁾. Fraktionierung von Eiweißhydrolysaten mittels Neutralaustausches prüften Felix u. Lang²⁵⁾. Über Abtrennen von Alkaloiden aus alkoholischen Lösungen berichtet Ungerer²¹⁾. (Über den Einfluß des Lösungsmittels auf Adsorption und Desorption bei Harzaustauschern vgl. a. Bhatnagar, l. c.)

Die Trennung von basischen und sauren Farbstoffen durch Überfiltrieren über Wasserstoffaustauscher auf Grund eines Vorschlags der Activit-Gesellschaft²⁶⁾ bietet keine Schwierigkeiten. Die technisch wichtigeren Beispiele, bei denen es sich meist um Farbstoffe gleichen Charakters handelt, sind jedoch i. allg. wesentlich schwieriger zu behandeln. Auch hier wurden von uns Trennungseffekte festgestellt, wobei ebenfalls die Molekülgroße und Säurestärke bzw. Basizität des Farbstoffes eine entscheidende Rolle spielen.

¹⁷⁾ S. Günther-Schulze, Z. physik. Chem. Abt. A **89**, 168 [1914].

¹⁸⁾ Z. anorg. allg. Chem. **116**, 16 [1921].

²²⁾ Amer. Pat. 2102103.

²³⁾ J. biol. Chemistry **56**, 751 [1923].

²⁴⁾ Biochem. Z. **285**, 394 [1931].

²⁵⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **182**, 125 [1929].

²⁶⁾ Franz. Pat. 805092.

²⁰⁾ Es gelingt mit den säure- und alkalibeständigen Wasserstoffaustauschern auch die Entfernung von Ammoniak aus destillierten Wässern, Grundwässern, Kondensaten usw., die eine immer steigende Bedeutung gewinnt. Kohleaustauscher des Handels zeigten unter gleichen Bedingungen Peptisation und dunkelgefärbte Sole.

Wichtig ist vielfach die Entfernung von geringen Mengen Schwermetall aus Lösungen organischer Stoffe: Entfernung von Spuren Eisen und Kupfer aus Glucosesirup, Blei- und Kupferspuren aus Glycerin, Spuren von Schwermetallen wie Cu, Arsen, Blei aus Getränken, z. B. Wein (vgl. Jeanprost¹⁷). Die Wasserstoffaustauscher bieten auch hier den Vorteil, daß nicht, wie bei den gewöhnlichen Zeolithen, an Stelle der Schwermetalle Alkali in die Lösung gelangt.

Neue Anwendungsmöglichkeiten von Austauschadsorbentien auf dem Gebiete der Reinigung von Lösungen organischer Stoffe von Salzbestandteilen ergaben sich mittels der basischen Harze. Auf dem Wege des Anionenaustausches ist es z. B. möglich, Gips in Lösungen dadurch unschädlich zu machen, daß man eine reziproke Enthärtung ausführt, d. h. statt den Kalk herauszunehmen, die SO₄-Ionen durch Neutralaustausch, z. B. durch Tausch gegen Chlorid mittels eines als Hydrochlorid vorliegenden Aminharzes, entfernt. Diese Arbeitsweise bietet besondere Vorteile dort, wo Lösungen mit viel Ca-Ionen, aber verhältnismäßig wenig SO₄-Ionen, eingedampft werden sollen.

¹⁷) Franz. Pat. 802230.

Noch weiter führt die aufeinanderfolgende Anwendung saurer und basischer Adsorbentien, durch die, wie gezeigt worden ist, eine Entsalzung herbeigeführt werden kann. So gelang auch die Entsalzung von Lösungen ein- und mehrwertiger Alkohole.

Wichtig ist ferner die Möglichkeit der Entsalzung biologischer Flüssigkeiten, z. B. bei Verarbeitung auf Vitamine, Fermente, Hormone u. dgl.

Verluste an Filtrat können bei wertvollen organischen Flüssigkeiten leicht dadurch vermieden werden, daß man das Filter vor der Wiederbelebung leerlaufen und die Regenerier- und Waschflüssigkeit von unten unter Vakuum einlaufen läßt.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß mit einem mit Alkali-Ionen partiell abgesättigten H-Austauscher bzw. einem mit Säureanionen partiell gesättigten Hydroxyl-austauscher mit Erfolg auch Pufferwirkungen erzielt werden können. Es kann dies z. B. für biologische Zwecke¹⁸) sehr wertvoll sein, zumal auch eine vorherige Sterilisierung der Harze (z. B. mit Dampf) durchaus möglich ist. [A. 20.]

¹⁸) Franz. Pat. 805092: z. B. Abstumpfen von Gärlösungen bei der Milchsäuregärung (ferner für Pufferung auf anorganischem Gebiet: Entfernen von H-Ionen bei der Ni-Elektrolyse).

Analytisch-technische Untersuchungen

Eine einfache Methode zur Bestimmung von gasförmigem SO₂ neben H₂SO₄-Nebeln und Stickoxyden an allen Stellen eines Schwefelsäure-Kammer- und -Turmsystems

Von Dr. HANS LOHFERT

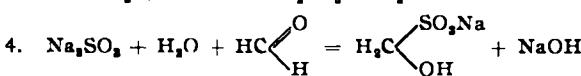
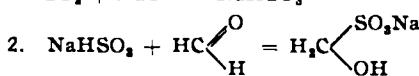
Aus dem Laboratorium der Chemischen Industrie A.-G., Bochum 5

Eingeg. 6. Februar 1939

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde eine Methode beschrieben, die gestattet, in Röst- und Kamingasen SO₂ und H₂SO₄-Nebel bei Gegenwart von nitrosen Gasen durch Filter zu trennen. Diese Methode beansprucht jedoch wegen der erforderlichen kleinen Absaugegeschwindigkeiten und der anschließenden BaSO₄-Fällung bei Kamingasen 24 h Zeit. Zwischen Kammern und Türmen war zudem eine SO₂-Bestimmung nicht möglich, da SO₂ durch die nitrosen Gase in den Filtern mehr oder weniger oxydiert wird.

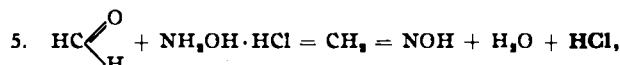
Es wurde deshalb eine neue Methode entwickelt, die eine schnelle SO₂-Bestimmung nicht nur in den Abgasen, sondern an allen Stellen eines Kammer- und Turmsystems erlaubt; sie benötigt im vorderen Teil eines Schwefelsäuresystems 10 min, im hinteren Teil dauert sie wegen der großen abzusaugenden Gasmenge 2^{1/2} h. Der Wert der erforderlichen Chemikalien beträgt für jede Analyse noch nicht 1 Pfg.

Die Methode beruht darauf, daß das aus SO₂ und NaOH gebildete NaHSO₃ durch Anlagerung an Formaldehyd zu der bekannten Formaldehyd-Bisulfit-Verbindung jeder weiteren Reaktion entzogen wird²⁾. NaHSO₃ bzw. Na₂SO₃ liefert mit Formaldehyd keine Anlagerungsverbindung. Die Reaktion geht nach folgenden Gleichungen vor sich:



Die Gleichungen 3 und 4 sind Nebenreaktionen.

Da man die Aldehyd-Bisulfit-Verbindung wegen der Anwesenheit von NaNO₃ nicht nach Ripper³⁾ und Ledbury⁴⁾ bestimmen kann, muß man den nicht angegriffenen Formaldehyd zurücktitrieren und aus der Differenz das an Formaldehyd gebundene SO₂ errechnen. Die Bestimmung des Formaldehyds erfolgt durch Na₂SO₃⁵⁾ nach Gl. 4. Die frei werdende Natronlauge wird mit Thymolphthalein⁶⁾ titriert, nachdem die Lösung vorher genau neutralisiert ist. Bei Abröstung von kohlenstoffhaltigen Kiesen erfolgt die Bestimmung des Formaldehyds wegen der CO₂-Empfindlichkeit des Thymolphthaleins nach Brochet⁷⁾ mit Hydroxylaminhydrochlorid:



die entstehende Salzsäure wird mit Methylorange titriert.

Saugt man eine bestimmte Menge Röstgas durch ein Gemisch von NaOH und Formaldehyd ab, säuert mit Essigsäure an und fügt BaCl₂ hinzu, so fällt entsprechend den Literaturangaben das an Formaldehyd gebundene SO₂ nicht aus. Der entstehende BaSO₄-Niederschlag stammt aus der vorher im Röstgas vorhandenen H₂SO₄-Nebelmenge, die in der NaOH jetzt als NaHSO₃ vorhanden ist. Im Mittel wurde auf diese Weise aus 12 Versuchen ein Gehalt von 9,8 g/m³ SO₃ bei 264 g/m³ SO₂ (als SO₃) in den Röstgasen festgestellt. Die Röstgase wurden in drei

¹⁾ J. prakt. Chem. (2) 48, 428 [1893]; Z. analyt. Chem. 35, 232 [1896].

²⁾ J. Soc. chem. Ind. 45, T. 85 [1926].

³⁾ Lemme, Chemiker-Ztg. 27, 896 [1903]; Doby, diese Ztschr. 20, 354 [1907].

⁴⁾ Kolthoff, Z. anorg. allg. Chem. 109, 75 [1920].

⁵⁾ Brochet, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 120, 449 [1895].