

verteiltes Chlor ein, so reagiert es zunächst hauptsächlich mit dem Thionaphthen unter Bildung von Monochlor-thionaphthenen. Da die Chlor-thionaphtene wesentlich höher sieden als Naphthalin – α -Chlor-thionaphthen siedet bei 260°, β -Chlor-thionaphthen bei 265° –, wird bei der anschließenden Destillation nahezu schwefelfreies Naphthalin erhalten. Analog kann man Benzolkohlenwasserstoffe entschwefeln.

6. Auswählende Sulfurierung

Kruber und Rappen¹⁴⁾ haben 1944 gefunden, daß Anthracen sich leichter sulfurieren läßt als Phenanthren und darauf ein Verfahren zur Gewinnung von anthracen-freiem Phenanthren aufgebaut.

Diese Versuche fortlaufend wurde festgestellt, daß sich ganz allgem. linear anellierte Kohlenwasserstoffe leichter sulfurieren lassen als angular anellierte. So läßt sich techn. durch Tetracen gefärbtes Chrysene durch Behandeln mit wenig konz. Schwefelsäure in Xylol-Lösung bei 90° leicht entfärbten und wird in silberweißen Blättchen erhalten.

¹⁴⁾ Patentanmeldung Ges. f. Teerverwertung, O. Kruber u. L. Rappen.

Bei stufenweiser Sulfurierung einer über 480° siedenden, zuvor mehrfach aus Tetralin umgelösten Pechfraktion gelang uns aus dem nicht angegriffenen Material in recht guter Ausbeute die Darstellung von reinem Picen, der charakteristischen Verbindung dieser Fraktion. Aus den Mutterlaugen wurde 3,4-Benzettaphen isoliert, dessen Entdeckung im Steinkohlenteer durch chromatographische Adsorptionsanalyse kürzlich von Wieland und Müller beschrieben wurde¹⁵⁾.

Der kurze Überblick über einige unserer neuesten Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Steinkohlenteers zeigt, daß dieses Gebiet noch außerordentlich Entwicklungsfähig ist. Die Gesellschaft für Teerverwertung, die an dem Ausbau der Teerchemie seit jeher führend beteiligt war, wird es auch weiterhin als eine ihrer vornehmsten Aufgaben betrachten, den Ruf der Deutschen Steinkohlenteerforschung zum Nutzen der Deutschen Wirtschaft auszubauen und zu festigen.

Eingeg. am 28. Juli 1950. [A 301]

¹⁵⁾ H. Wieland u. W. Müller, Liebigs Ann. Chem. 564, 199 [1949].

Bewertung von Ionen-Austauschern unter bes. Berücksichtigung ihrer Austauschgeschwindigkeiten

Von Dr.-Ing. H. STACH, Bergschule Aachen

Leiter des Laboratoriums des Vereins der Steinkohlenwerke des Aachener Bezirks

Es wird über konstitutionschemische und reaktionskinetische Untersuchungen an Kationenaustauschern berichtet, deren Ergebnisse sich sinngemäß auf Anionenaustauscher übertragen lassen. In der „relativen Austauschkapazität“ und der „Halbwertzeit“ werden zwei neue kennzeichnende Größen eingeführt, die für die technische Bewertung von Austauschern geeignet erscheinen. Es ergeben sich neue Gesichtspunkte für die Synthese von Ionenaustauschern mit gesteigerter Austauschkapazität, erhöhter Alkalifestigkeit und Filterleistung.

Einleitung. In der neuzeitlichen Wasseraufbereitungstechnik tritt die wachsende Verwendung von Ionen-Austauschern auf organischer Grundlage hervor. Die Vorteile der vor etwa 15 Jahren entwickelten organischen Kationen- und Anionenaustauscher liegen in der Möglichkeit, die bisher nur im Fällungsverfahren durchgeführte Entcarbonisierung (Teilenthärtung durch Herausnahme der Carbonathärte) auch im betriebstechnisch einfachen Filterprozeß mittels säurefester H⁺-Ionen-Austauscher vorzunehmen. Hinzu kommt die gegenüber silicatischen Austauschern mehrfach gesteigerte Austausch-Kapazität bei gleichzeitig erheblich erhöhter Säure-, Alkali- und Temperaturfestigkeit des organischen Filtermaterials. Auch war es mit speziellen organischen Austauschern erstmalig möglich, Anionen-Austausch vorzunehmen. Mit ihnen gelingt es, die aus Bicarbonaten, Chloriden und Sulfaten sich zusammensetzenden Salze des Rohwassers in eine einheitliche Salzform, z. B. Bicarbonate, umzuwandeln. Derart modifizierte Rohwässer lassen sich durch Nachschaltung eines H⁺-Ionen-Austauscher-Filters in ein nur noch freie Kohlensäure enthaltendes Wasser umwandeln, aus dem im Zuge der stets erforderlichen Entgasung kondensatähnliches Wasser gewonnen werden kann. Diese, als Vollentsalzung bezeichnete Aufbereitungsmethode, kann mit den z. Zt. zur Verfügung stehenden Anionenaustauschern noch nicht restlos befriedigen. Aber die jüngste Entwicklung auf dem Gebiet der Synthese von Anionenaustauschern deutet darauf hin, daß für Hochdruckkessel allein geeignete Wasser in einem reinen zweistufigen Filterprozeß mittels Ionen-Austauscher zu gewinnen.

Aufbau und Konstitution von Kationen-Austauschern¹⁾

Die z. Zt. unter den verschiedensten Namen gehandelten und technisch bewährten organischen Ionen-Austauscher lassen sich nach der (stets hochmolekularen) Trägersubstanz für die austauschaktiven Gruppen in solche auf Kohlen- und solche auf

¹⁾ Vgl. Beihet Nr. 31 zu dieser Ztschr.: R. Grießbach: Über die Herstellung und Anwendung neuerer Austauschadsorbentien, insbes. auf Harzbasis [1939].

Kunstharzbasis unterscheiden. Die Kohle-Austauscher werden aus Humus-Kohlen (Lignite-, Braunkohlen- und Steinkohlen) durch Sulfonierung gewonnen. Sie enthalten daher Sulfo-Gruppen chemisch stabil an die hochmolekulare Humussubstanz gebunden. Mit der Sulfonierung ist gleichzeitig eine Oxydation der Humusmolekel verbunden, die je nach den Versuchsbedingungen und abhängig von der Kohlenart zu einer mehr oder weniger großen Zahl von Hydroxyl- und austauschaktiven Carboxyl-Gruppen führt. Eine Variation ist der von H. Stach²⁾ entwickelte Pech- oder Glanzbraunkohlenaustauscher, welcher die in den natürlichen Pechkohlen enthaltenen und durch ein besonderes Verfahren aktivierten Carboxyl-Gruppen als die den Ionen-Austausch bewirkende Atom-Gruppierung enthält.

Die als Wofatite bezeichneten Austauscher gehören zu den Kunstharzen vom Typus der Phenoplaste, bei deren Herstellung aus ein- oder mehrwertigen Phenolen und Formaldehyd noch organische Phenol-Sulfonsäuren bzw. Phenol-carbonsäuren des Benzols oder Naphthalins mit einkondensiert werden.

Alle Kohlenaustrauscher und Wofatite enthalten herstellungs- oder rohstoffmäßig bedingt Phenol-Gruppen neben alkoholischen Hydroxyl-Gruppen, die beide normalerweise für den Ionen-Austausch nicht oder nur sehr beschränkt ausgenutzt werden können.

Es ist möglich, durch Einführung zusätzlicher negativer Substituenten den sauren Charakter eines Austauschers und damit zugleich auch seine Austauschkapazität zu verstärken. So wird z. B. durch Einbau einer größeren Anzahl von Sulfo-Gruppen der saure Charakter der phenolischen Hydroxyl-Gruppen im Austauscher so weit gesteigert werden können, daß auch diese sich am Ionen-Austausch beteiligen. Selbstverständlich muß der Einbau von austauschaktiven Gruppen, die die Hydrophilie und damit die Neigung des Austauscherkernes zum Quellen (insbes. im alkalischen p_H-Bereich) und zur Peptisation steigern, in bestimmten Grenzen gehalten werden. Die Wasserunlöslichkeit und chemische Stabilität des Austauschers sollen gewährleistet oder zumindest im Rahmen noch zulässiger Grenzen bleiben. Nun ist die Erhöhung der Zahl der Sulfo-Gruppen in Kohle- und Harz-

²⁾ DRP. 752396 vom 25. X. 1943.

austauschern jedoch stets mit einer gleichzeitigen Einführung von hydrophilen Gruppen verbunden. Wie ich in einer Studie³⁾ über die Quellungserscheinungen an Braunkohlenhumusverbindungen zeigen konnte und wie aus bisher noch unveröffentlichten Versuchen über die Quellung von Steinkohlenvitriten*) der verschiedenen Inkohlunggrade folgt, steigt mit Erhöhung des Sauerstoff-Gehaltes die Neigung der Humuskolloide zur Quellung, die dem Inlösungsgehen stets vorangeht. Dieser Quellungsneigung kann man bei den Kohle austauschern etwa durch Wahl eines sauerstoff-armen Ausgangsmaterials und durch richtige Führung der sulfonierenden Aktivierung, sowie bei den Harzaustauschern durch Vergrößerung der Makromoleköl durch doppelte Aushärtung begegnen, was dann zu einigermaßen temperatur- und quellungsstabilen Produkten führt. Mit einer nutzbaren Austauschkapazität von 14 bis 18 kg CaO je m³ Austauscher bei den Wofatiten und 8 bis 12 kg CaO bei den sulfonierten Kohlen ist offenbar die Grenze der Leistungsfähigkeit in der Kalkbindung und auch die Grenze der zulässigen Quellung und Alkalifestigkeit erreicht.

Die Bewertung von Ionen-Austauschern

Mit der Einführung der organischen Austauscher mußten die zum großen Teil schon bei der Untersuchung zeolithischer Austauscher eingeführten Prüfungsmethoden entsprechend den erweiterten Anwendungsmöglichkeiten der organischen Austauscher modifiziert werden. Nach wie vor galt die Feststellung des bei technischer Verwendung in der Wasserenthärtung erreichbaren Ionen-Austauschervermögens als beherrschende Bewertungsgröße. Die laboratoriumsmäßig zu bestimmende Ionen-Austauschleistung wird dabei, einer Gepflogenheit der Technik folgend, auf die Volumeneinheit der Austauschermasse bezogen und als nutzbare Volumenkapazität (abgekürzt NVK) bezeichnet und in kg CaO/m³ AT (Abkürzung AT = Austauscher) angegeben. Nach Abbindung der durch die NVK feststehenden CaO-Menge erfolgt im Wasserenthärtungsfilter ein Härtedurchbruch, der dem Wasser eine Härte von mehr als 0,1° d erteilt.

Nun ist bekannt, daß die NVK eines Austauschers keine unveränderliche Größe ist, sondern eine Funktion der spez. Filterbelastung darstellt. Als solche bezeichnet man die je m³ Austauschermasse stündlich durchsetzbare Wassermenge in m³. Im allgemeinen fällt die NVK mit steigender spez. Filterleistung (ungefähr linear) ab, wobei jedoch deutliche Unterschiede in der Neigung der Kurve bei verschiedenen Austauschern festgestellt werden können.

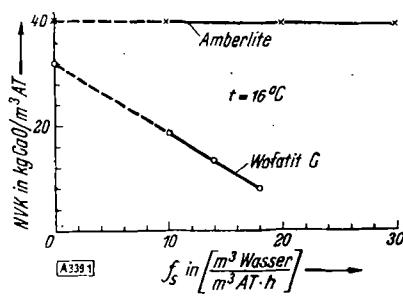


Bild 1
Die nutzbare Volumen-Kapazität als Funktion der spezifischen Filterbelastung

Da mit höherer spez. Filterbelastung f_s die Wassergeschwindigkeit linear steigt und hiermit die für den Ionenaustausch zur Verfügung stehende Reaktionszeit sich verhältnismäßig verringert, kann man in der Abhängigkeit der NVK von f_s auch einen Ausdruck für den Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit des Austauschvorganges auf die NVK erblicken. Beim Härtedurchbruch wird daher stets nur ein Teil der im Austauscher insgesamt vorhandenen und zum Austausch mit den Ionen des salzhaltigen Wassers befähigten Na⁺- oder H⁺-Ionen reagiert haben.

Es drängt sich der Vergleich auf mit einem Akkumulator, dessen (nutzbare) Kapazität in Ah einmal von der Strombelastung (in A) ab-

³⁾ H. Stach, Braunkohle, Wärme u. Energie I, 35 [1949].

*) Als Vitrite bezeichnet man in der Steinkohlenpetrographie die Glanzkohlenanteile der normalen streifigen Steinkohle, die überwiegend aus Humusverbindungen hervorgegangen sind.

hängt und auch nur einen Teil derjenigen Kapazität darstellt, die durch die insgesamt vorhandene und elektromotorisch wirksame Menge aktiver Substanz (PbO₂ und Pb) vor der Entladung gegeben ist. Die Ausnutzung dieser maximalen Kapazität wird hier begrenzt durch die Forderung, die Spannung je Zelle nicht unter 1,85 Volt absinken zu lassen, während beim Ionen-Austauscher der Austauschprozeß abgestoppt wird, sobald im Weichwasserfiltrat eine Härte von mehr als 0,1° d auftritt.

Um nun für einen Ionenaustauscher über den Ausnutzungsgrad der in ihm enthaltenen austauschaktiven Ionen etwas aussagen zu können, wurde der Begriff der „relativen Austauschkapazität“ (RAK) eingeführt.

Die relative Austauschkapazität

Das Verhältnis der nutzbaren zur maximalen Ionen-Sorption gibt die relative Austauschkapazität an. Ihre Bestimmung setzt die genaue Kenntnis des maximalen Ionenaustauschervermögens eines Austauschers voraus.

Diese Größe wurde an einigen Austauschern in Form der maximalen Gewichtskapazität (abgekürzt MGK) in der Weise bestimmt, daß 5 g der lufttrockenen Austauschermasse nach vorheriger Formierung zum H⁺-Ionenaustauscher wiederholt mit je 50 cm³ einer normalen Salzlösung bis zum Einstellen des Austauschgleichgewichts geschüttelt (jeweils 72 h) und die ausgetauschten H⁺-Ionen durch Titration ermittelt werden. Der einmal „ausgewaschene“ und nunmehr zum Teil mit den Kationen der angebotenen Lösung beladene Austauscher wurde erneut mit 50 cm³ der gleichen n-Lösung geschüttelt und die freigelegten Wasserstoff-Ionen nach sicherer Einstellung des Gleichgewichtszustandes wiederum ermittelt. Nach 8–10 maliger Wiederholung dieses Verfahrens ist der Endwert des H⁺-Ionen-Austausches annähernd erreicht. Die graphische Darstellung der Versuchswerte ergibt durch Extrapolation auf unendliche Auswaschung den Wert für die MGK des betreffenden Austauschers.

In Bild 2 sind die ermittelten Austauschwerte in mval/100 g AT in Abhängigkeit von der Anzahl der Angebote von je 50 cm³ n-Ca-Aacetat-Lösung dargestellt und auf Endsorption extrapoliert. Wie man erkennt, schwanken die Endsorptionswerte bei den untersuchten Austauschern in weiten Grenzen zwischen 90 und 300 mval/100 g AT. Diese Werte sind ein Maß für die in den Austauschern insgesamt vorhandenen und im Gleichgewicht mit den Ca²⁺-Ionen der angebotenen Lösung zum Austausch befähigten aktiven Atomgruppen. Als solche kommen neben der Sulfosäure- und Carboxyl-Gruppe auch phenolische Hydroxyl-Gruppen in Frage, sofern ihr Aciditätsgrad durch Häufung negativer Substituenten in der Austauschermoleköl über dem der Essigsäure liegt.

Die nach Bild 2 ermittelten Endsorptionswerte fallen anders aus, wenn die Austauscher statt mit n-Ca-Aacetat-Lösung mit n-Ca-Chlorid-Lösung behandelt werden, da sich die H-Atome von Carboxyl-Gruppen und aktivierten phenolischen Hydroxyl-Gruppen gegenüber der Spaltung von Salzen der Mineralsäuren passiv verhalten. So vermag Wofatit C als Austauscher von Phenolcarbonsäure-Natur aus CaCl₂- oder NaCl-Lösung kein Metallkation im Austausch gegen H⁺-Ion zu binden. Bei Austauschern von der Art der sulfonierten Stein- oder Braunkohlen in denen neben der Sulfo-Gruppe auch Carboxyl-Gruppen als austauschaktive Atomgruppen fungieren, wird sich die maximale Sorption um den Betrag der im Austauscher an die Carboxyl-Gruppen gebundenen H⁺-Ionen verringern. Die Gegenüberstellung der maximalen Austauschsorption eines zum Wasserstoff-Ionen-Austauscher formierten Filtermaterials gegenüber Ca-Aacetat- und Ca-Chlorid-Lösung gestattet es daher, den Anteil an Sulfo-Gruppen einerseits und an Carboxyl- und aktivierte phenolischen Hydroxyl-Gruppen andererseits zu ermitteln.

Enthält dagegen ein Austauscher (z. B. Amberlite) nur Sulfo-Gruppen, so werden die maximalen Sorptionswerte gegenüber Acetat- und Chlorid-Lösungen übereinstimmen. Die ermittelten Versuchswerte sind in den Bildern 3 und 4 zusammengestellt.

Stellt man die maximalen Sorptionswerte aus den Bildern 1, 2 und 3 zusammen (Amberlite, Wofatit KS und Anthrazit, sulfoniert), so entsprechen die Versuchswerte den Erwartungen.

In Tabelle 1 sind die Anteile der austauschaktiven Sulfo- und Carboxyl-Gruppen an der maximalen Gewichtskapazität von H⁺-Ionen-Austauschern in mval/100 g AT für 8 Austauschertypen wiedergegeben.

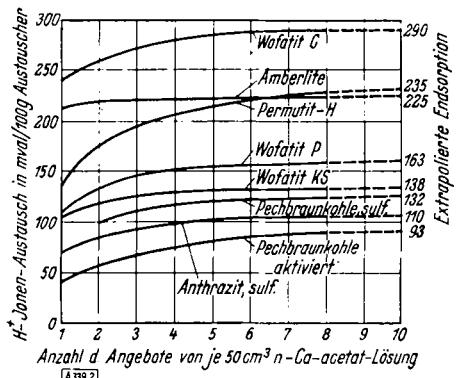


Bild 2

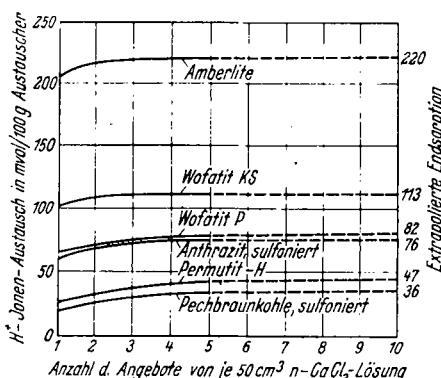


Bild 3

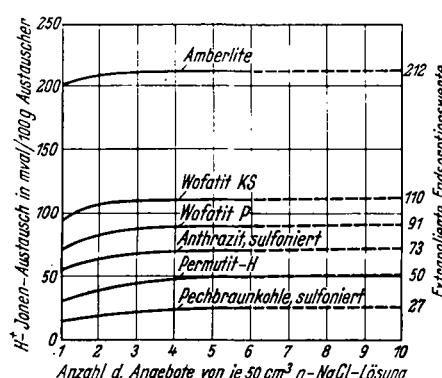


Bild 4

Austauscher	$-\text{SO}_3\text{H} + \text{CO}_2\text{H}$	$-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{CO}_2\text{H}$
Amberlite	225	225	0
Wofatit KS	138	113	251
Wofatit P	163	82	81!
Wofatit C	290	0	290
Permutit-S	235	47	188
Anthrazit, sulfon.	110	76	34
Pechbraunkohle, sulfon.	132	36	96
Pechbraunkohle, aktiviert ..	93	0	93

Tabelle 1

Anteil der austauschaktiven Sulfo- und Carboxyl-Gruppen an der maximalen Gewichts-Kapazität von Kationenaustauschern in mval/100 g Austauscher

Aus der im Filterversuch gefundenen nutzbaren Volumenkapazität (NVK), welche mit Hilfe der aus Tabelle 2 zu entnehmenden spez. Volumina der Austauschermaterialien in nutzbare Gewichts-Kapazität (NGK) umgerechnet werden kann, und aus der MGK erhält man durch Division die relative Austausch-Kapazität (RAK) des betreffenden Austauschers. In Tabelle 2 sind für 7 handelsübliche Austauscher die ermittelten Werte für die NVK, MVK, NGK, MGK und für φ (RAK) zusammengestellt. Die für die Ermittlung der φ -Werte benötigten MGK-Werte wurden aus den extrapolierten Endosptionswerten der Abb. 2 nach Umrechnung auf kg CaO/to AT ermittelt.

Austauscher	Schüttgewicht in		Schüttvolumen in		spez. Gew.	spez. Vol.
	Luft g/cm ³	Wasser g/cm ³	Luft cm ³ /g	Wasser cm ³ /g		
Amberlite	0,687	0,635	1,456	1,576	1,485	0,673
Wofatit KS, grob ..	0,704	0,676	1,422	1,480	1,430	0,700
Wofatit KS, mittel ..	0,680	0,593	1,472	1,685	1,460	0,686
Wofatit P, grob	0,555	0,543	1,805	1,842	1,430	0,700
Permutit-S, fein	0,633	0,685	1,581	1,461	1,470	0,681
Anthrazit, sulfon., grob ..	0,490	0,556	2,041	1,800	1,420	0,705
Pechkohle, sulfon., mittel	0,648	0,652	1,543	1,535	1,481	0,676

Tabelle 2

Schüttgewichte, Schüttvolumina, spez. Gewichte und spez. Volumina von Kationen-Austauschern

Austauscher	NVK		MVK		$\varphi = \frac{\text{NVK}}{\text{MVK}}$ = RAK
	kg CaO/m ³ AT	kg CaO/m ³ AT	kg CaO/m ³ AT	$\varphi = \frac{\text{NVK}}{\text{MVK}}$	
Wofatit C	18		32,8		0,550
Wofatit KS, grob ..	17,9		26,1		0,686
Wofatit P, grob	13,8		25,9		0,534
Wofatit K	14,0		25,0		0,562
S-Permutit, fein	12,0		46,9		0,256
Anthrazit, sulfon.	11,4		17,1		0,666
Pechbraunkohle, sulfon. ..	10,8		24,1		0,448
Amberlite	40,0		41,0		0,978

Tabelle 3

Nutzbare und maximale Volumen- bzw. Gewichts-Kapazitäten sowie relative Austauschkapazitäten von Kationen-Austauschern

Diskussion der φ -Werte

Wie aus den φ -Werten der Tabelle 3, denen eine spez. Filterbelastung von ca. 10 m^3 Wasser/ m^3 AT.h zugrunde liegt, zu entnehmen ist, schwanken die relativen Austausch-Kapazitäten der untersuchten Austauscher in weiten Grenzen zwischen 0,25 und fast 1. Den höchsten Wert von 0,978 weist der hydroxyl-freie Austauscher Amberlite auf, während in dem auf Kohlegrundlage

aufgebauten Permutit-S nur 25% der in ihm zum Ionenaustausch befähigten Kationen im technischen Filterprozeß ausgetauscht werden. Bei höheren spez. Filterbelastungen verringern sich diese Werte noch. Diese Verringerung ist, wie besondere, hier nicht wiedergegebene Versuche ergaben, am geringsten beim Amberlite und Wofatit KS, die die 3- bzw. 2-fache spez. Filterbelastung gegenüber der den Versuchen zugrunde liegenden Belastung zulassen, ohne daß der φ -Wert sich wesentlich ändert.

Besonders bemerkenswert ist die Feststellung, daß keine direkte Beziehung zwischen der Größe der MGK und der RAK besteht. Es zeigte sich sogar, daß gerade die Kationenaustauscher mit großer MGK oft nur eine kleine NVK und demzufolge auch nur einen kleinen φ -Wert aufzuweisen hatten.

In den meisten Austauschern wird offenbar nur ein Teil der insgesamt vorhandenen Austauschkapazität infolge zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit eines großen Anteiles der zum Austausch bereiten Ionen ausgenutzt. Bei den für die meisten Enthärtungsfilter innerhalb der Kornmasse herrschenden Wassergeschwindigkeiten von 20 bis 40 m/h können infolge Reaktionsträchtigkeit gewisser Austauscherionen nicht alle vorhandenen Ionen im dynamischen Gleichgewicht mit den angebotenen Kationen des Wassers ausgenutzt werden. Die Geschwindigkeit der Austauschreaktion wird damit zum beherrschenden Bewertungskriterium eines Ionenaustauschers. Eine relative Austauschkapazität von 0,562 (für Wofatit K) würde also bedeuten, daß nur 56,2% der im Wofatit K verankerten Sulfonsäure-Gruppen mit ihren Kationen am Ionenaustausch teilhaben, die übrigen 43,8% aber nicht zur Reaktion kommen und daher völlig überflüssig sind. Da jedoch alle austauschaktiven Atomgruppen einschließlich der aktivierte phenolischen Hydroxyl-Gruppen die Hydrophilie der Austauscher-Makromolekel steigern und damit die Neigung des Filterkernes zur Quellung und Peptisation, besonders im alkalischen $p\text{H}$ -Bereich, erhöhen, müssen alle für den Ionenaustausch nicht nutzbaren austauschaktiven Gruppen als schädlicher Ballast betrachtet werden, der den Wert der Austauschermaterialien im Hinblick auf ihre Neigung zur Abgabe organischer Massen an das zu filtrierende Wasser herabsetzt. Für den synthetischen Aufbau organischer Austauscher ergibt sich hieraus, nur solche austauschaktiven Gruppen in die Molekel einzubauen, die ihr austauschfähiges Ion mit einer Mindestgeschwindigkeit, die durch die Filtergeschwindigkeit vorgeschrieben ist, austauschen.

Bei der Erörterung der Ursachen für das unterschiedliche reaktionskinetische Verhalten, beispielsweise der einzelnen Sulfo-Gruppen in einem Harzaustauscher, kann man daran denken, daß die gegenseitige räumliche Anordnung der austauschaktiven Sulfo-Gruppen von maßgebendem Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante der Austauschreaktion sein muß⁴⁾. Ebenso wird man den Einfluß von Hydrat-Hüllen polarer Atomgruppen auf die Geschwindigkeit der Austauschreaktion beachten müssen. Nach Wiegner⁵⁾ werden Ionen-Hydrathüllen durch die Größe ihres Ionenvolumens und der damit verbundenen geringeren Ioneneigenschaft in ihrer Fähigkeit, in ein festes Adsorbens einzutreten, beeinträchtigt. Analog ist auch der Austausch

⁴⁾ Die von H. Pelzer u. Wigner, Z. physik. Chem. Abt. B 15, 445 [1932] ermittelten Geschwindigkeitskonstanten von Austauschreaktionen beziehen sich nicht auf den Ionenaustausch.

⁵⁾ Wiegner u. Jenny, Kolloid-Z. 42, 268 [1927]; Wiegner, Soc. chem. Ind. 50, T 65 ff. [1931].

hydratisierter Ionen aus dem Austauscher heraus vom Hydratisierungsgrad der Austauscherionen abhängig, und zwar so, daß jede Hydratisierung die Reaktionsgeschwindigkeit des Austausches herabsetzt. Es sind daher beim Ionenaustausch neben rein thermodynamischen Betrachtungen des Reaktionsablaufes auch kolloidchemische Gesichtspunkte zu berücksichtigen⁵⁾.

Daher wird man bei der Entwicklung von Ionen-Adsorbentien sein Augenmerk auf die Synthese hydroxyl-freier Austauschermassen richten müssen, die dann obendrein wesentlich besser alkalifest sein dürfen. 1950 erst wurde mir der amerikanische Austauscher Amberlite zugänglich. Nach Abschluß der vorliegenden, 1942 begonnenen Experimentalarbeit wurde er noch in den Kreis der Untersuchungen einbezogen. Mit einem φ -Wert von 0,978 gehört er zu den sulfonierten Harzaustauschern mit der höchsten RAK (φ). Offenbar sind die eben skizzierten Forderungen bei seinem Aufbau verwirklicht worden. Bei völliger Hydroxyl-freiheit, zeigt dieser Austauscher Quellungsfestigkeit bei p_H -Werten bis zu 12.

In den aus Humuskohlen gewonnenen Austauschern konnte der Verfasser durch eine besondere Führung des Sulfonierungsprozesses und durch Verwendung ausgewählter Kohlen-vitrite⁶⁾ Produkte gewinnen, die mit RAK-Werten von 0,666 und 0,448 im Bereich der relativen Austauschkapazität der Wofatite liegen.

Bewertung der Austauscher nach ihrer Austauschgeschwindigkeit

In einer die Reaktionsgeschwindigkeit des Austauschvorganges zum Ausdruck bringenden Größe konnte eine befriedigende Erklärung für die Unterschiede der φ -Werte verschiedener Austauscher gefunden werden. Dazu wurde der Begriff der Halbwertzeit für die reaktionskinetische Bewertung der Austauscher eingeführt. Als Halbwertzeit wird die Zeit definiert, in der bei einer 5 g-Probe eines AT bei einem Angebot von 50 cm³ einer normalen Ca-Lösung die Hälfte derjenigen Austauscher-Ionen ausgetauscht sind, die nach Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Austauscher-Kationen und Lösungsmittel-Kationen ($t = \infty$) ausgewechselt werden.

Für die Ermittlung der Austausch-Zeit-Kurven wurden an 7 Objekten 5 Doppelansätze von je 5 g des einheitlich mit H⁺-Ionen beladenen Austauschers mit je 50 cm³ n Acetat-Lösung versetzt, der Austauschvorgang in den 5 Parallelansätzen nach 5 verschiedenen Reaktionszeiten (1/2, 1, 3, 10 und 60 min) unterbrochen (durch schnelles Abtrennen der Reaktionsflüssigkeit vom Austauscherkorn) und die nach verschiedenen Reaktionszeiten in Freiheit gesetzte Essigsäure titrimetrisch bestimmt. Die für die 7 untersuchten Austauscher ermittelten Versuchswerte sind in Bild 5 zu Austausch-Zeitkurven zusammengefaßt.

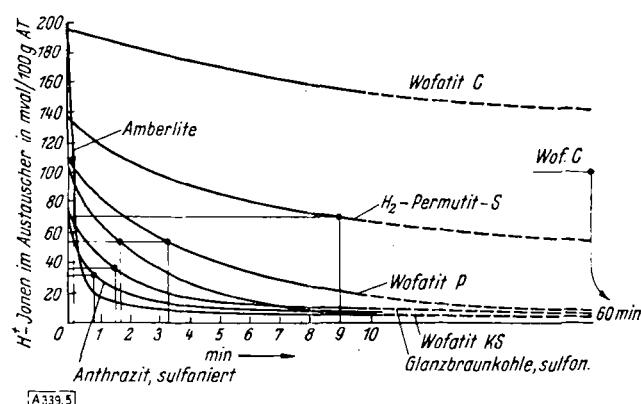


Bild 5
Ermittlung der Halbwertzeiten aus den Austausch-Zeit-Kurven.
H⁺-Ionenaustausch, Ca²⁺-Ionenaustausch aus n-Ca-acetat-Lösung

Die Ansatzpunkte der Kurven auf der Ordinatenachse entsprechen den ausgetauschten H⁺-Ionen in mval/100 g AT nach Einstellung des Gleichgewichtes ($t = \infty$). Diese Werte sind dem Bild 2 für den Abszissenwert 1 entnommen. Zieht man nun parallel zur Abszissenachse Geraden, die die Ordinate jeweils beim halben Wert der im Gleichgewicht ausgetauschten Ionen schnei-

⁵⁾ DRP. a. v. 25. VII. 1950.

den, so bildet der auf die Abszisse projizierte Schnittpunkt dieser Halbwertgeraden die Zeit, in der die Hälfte der Ionen ausgetauscht ist. Die auf diese Weise auf die Hälfte des möglichen Austausches interpolierte Zeit stellt die Halbwertzeit des betreffenden Austauschers dar. Eine Zusammenstellung der Halbwertzeiten von 7 untersuchten Objekten findet man in Tabelle 4.

Austauscher	Halbwertzeit	Chemischer Aufbau
Amberlite	0,15 min	Sulfonsäureharz, hydroxyl-frei
Anthrazit, sulfon.	0,8 ,,	Vitrit-sulfo-oxy-carbonsäure
Pechkohle, sulfon.	1,6 ,,	Humin-sulfo-oxy-carbonsäure
Wofatit KS	1,8 ,,	Oxy-sulfonsäureharz
Wofatit P	3,3 ,,	Oxysulfonsäureharz, doppelt gehärtet
Permutit S	9,0 ,,	Humin-sulfo-oxy-carbonsäure
Wofatit C	60,0 ,,	Oxy-carbonsäureharz
Glanzbraunkohle, aktiviert ..	70,0 ,,	Humin-oxy-carbonsäure

Tabelle 4
Halbwertzeiten technischer Kationenaustauscher, ermittelt für den H⁺-Ionenaustausch

Man erkennt, daß die Halbwertzeiten handelsüblicher Austauscher zwischen Bruchteilen einer Minute und 70 min liegen. Diese Zahlen lassen sehr deutlich die starken Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit des Ionenaustausches bei verschiedenen Austauschern erkennen. Aus einem Vergleich der Halbwertzeiten mit den φ -Werten wird ersichtlich, daß kleine Halbwertzeiten großen φ -Werten entsprechen, eine Feststellung, die bei dem inneren Zusammenhang dieser Werte zu erwarten war. Aus reaktionskinetischen Überlegungen folgt, daß Austauscher mit kleiner Halbwertzeit große spezifische Filterbelastungen, d. h. höhere Wassergeschwindigkeiten im Filter zulassen als bei langsam austauschenden Materialien, und zwar ohne merkliche Einbuße an nutzbarer Volumenkapazität. Andererseits ist die im entharteten Wasser stets noch vorhandene geringe Resthärte um so kleiner, je schneller der Ionenaustausch sich abspielt. Bei diesen Fragen spielt also die Gleichgewichtseinstellung des statischen Gleichgewichts eine untergeordnete Rolle gegenüber der Geschwindigkeitskonstante der Austauschreaktion.

Für eine restlose Deutung der unterschiedlichen Halbwertzeiten verschiedener Austauscher reichen die dieser Untersuchung zugrunde liegenden Versuche nicht aus. Eine Folgerung kann jedoch aus diesen Versuchen gezogen werden, nämlich die, daß neben dem kolloidchemischen Habitus und dem makromolekularen Aufbau der Austauschermolekeln vor allem auch sterische Einflüsse, d. h. Unterschiede in der räumlichen Verteilung und der gegenseitigen Anordnung der austauschaktiven Atomgruppen die Austauschgeschwindigkeit der Austauscher-Ionen maßgebend beeinflussen. Des weiteren dürfte für die Kationenaustauscher der Einbau negativer Gruppen, die an sich nicht am Austausch beteiligt sind, sowohl den p_H -Wert des Austauschers als auch die Austauschgeschwindigkeit im günstigen Sinne beeinflussen.

Untersuchungen an Austauschermodellen hinreichend bekannter Konstitution sind von wissenschaftlicher Bedeutung, um den Einfluß der eben angedeuteten sterischen und kolloidchemischen sowie anderer Faktoren in ihrer Wirkung auf die Reaktionskinetik genau abschätzen zu können und festzulegen. In der relativen Austauschkapazität und der Halbwertzeit eines Austauschers sind zwei neue, für die technische Anwendung der Ionenaustauscher kennzeichnende Größen geschaffen, die es gestatten, Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Ionenaustauscher schneller als bisher und laboratoriumsmäßig an Hand nur kleiner Probemengen zu bewerten.

Das anzustrebende Ziel, das sich aus der Notwendigkeit der Beseitigung gewisser Mängel bei technischer Verwendung der Austauscher ergibt, läßt sich wie folgt umreißen:

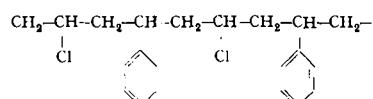
- 1) Steigerung der NVK über das bisherige Maß hinaus.
- 2) Steigerung der Austauschgeschwindigkeit durch Synthese von Ionenaustauschern mit geringer Halbwertzeit.
- 3) Angleichung der im Filterprozeß ausnutzbaren Ionensorption an die maximale Sorption durch Einbau nur solcher austauschaktiven Gruppen, deren Ionen am Austausch wirklich teilnehmen können.
- 4) Verminderung der Neigung des Austauscherkornes zur Quellung und zur Abgabe organischer Austauschermasse an das Wasser durch Darstellung sauerstoff-freier Austauscheradsorbentien.

Mit der Erfüllung dieser Forderungen ergeben sich technische Vorteile verschiedener Art:

- 1) Die Steigerung der NVK erhöht die Laufzeit eines Filters und setzt dadurch die Spülwasserverluste herab.
- 2) Die von der Konstitution des Austauschers her zu beeinflussende Steigerung der Ionenaustauschgeschwindigkeit lässt höhere Wassergeschwindigkeiten bzw. kleinere Filterhöhen zu.
- 3) Die Resthärte im Weichwasser bzw. der nicht ausgetauschte Rest-Ionengehalt im Filtrat wird mit Vergrößerung der Austauschgeschwindigkeit, die in der Halbwertzeit ihren quantitativen Ausdruck findet, kleiner, ebenso der Chemikalienbedarf für die Regeneration.
- 4) Die Vergrößerung des φ -Wertes eines Austauschers vermindert dessen Quellungsneigung und Wasserlöslichkeit, besonders im alkalischen pH-Bereich.
- 5) Jede Steigerung der Quellfestigkeit schützt das Austauschkorn vor Zerfall und setzt damit die Lebensdauer der Filtermasse herauf.
- 6) In ähnlicher Weise wirkt sich eine Herabsetzung des Sauerstoff-Gehaltes in der Austauschermolekel aus.

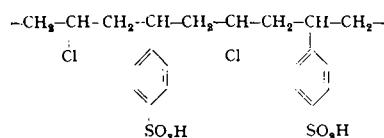
Inwieweit der eine oder der andere der vorstehend skizzierten Gesichtspunkte verwirklicht werden kann, soll abschließend an einigen Beispielen⁶⁾ aufgezeigt werden.

Das bei der Polymerisation von Vinylbenzol und Vinylchlorid entstehende Mischpolymerisat, dem die Grundstruktur:

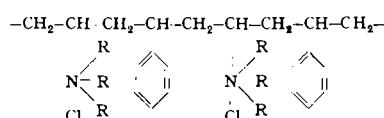


zukommen möge, lässt sich

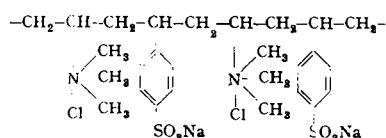
1) durch Sulfonierung in einen hydroxyl- und sauerstoff-freien Kationenaustauscher verwandeln:



und 2) durch Umsetzung mit Tri-alkyl-(aryl-)aminen zu einem hydroxyl-freien Anionenaustauscher aufbauen:



dessen Cl-Atome ionogen gebunden und damit austauschfähig sind. Werden in der letztgenannten Verbindung die Benzolkerne sulfoniert, so entsteht ein kombinierter Anionen-Kationen-Austauscher, mit dem besondere technische Ergebnisse erhalten werden können:



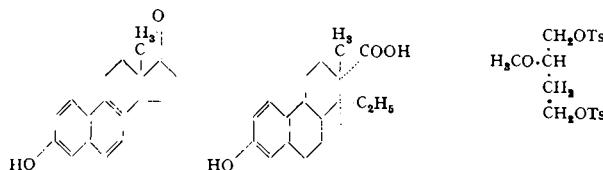
U. a. lässt sich mit einem Austauscher dieser Art, wenn er z. B. als austauschende Kationen Na^+ -Ionen und als austauschende Anionen SO_4^{2-} -Ionen enthält, ein hartes, Chloride und Bicarbonat enthaltendes Wasser nicht nur entarten, sondern in ein nur Natriumsulfat aufweisendes Wasser überführen; dessen Einspeisung in Dampfkessel oder dessen Verwendung als Kreislaufkühlwasser Vorteile gegenüber dem Einsatz von chlorid- und bicarbonathaltigen Wässern bringt.

Eingeg. am 11. Dezember 1950 [A 339]

Berichtigung

Im Beitrag: „Die Stereochemie der natürl. Steroide“, diese Ztschr. 63, 59 [1951], sind zu berichtigten: S. 61 nach²²): „(XX – XXIII, CXVI)“ statt „(XX – XXIII, L, CXVI)“

Formel XXIX in: Formel XXXI in: Formel CXXXXVI in:



ferner S. 64, linke Sp. Zeile 24: „3,6-Dioxycholestanäure“ statt „3,6-Dioxy-cholsäure“. S. 67 rechte Sp. ist in Zeile 21 das Wort „wohl“ zu streichen und auf S. 68 rechte Sp. muß es in Zeile 48 „Koprostanol“ heißen.

Zuschriften

Über Tetra- und Hexamethylen-bis-(α -iminoäurenitrile) und -säuren

Von Doz. Dr. H. ZAHN und Dipl.-Chem. H. WILHELM, Heidelberg

Chemisches Institut der Universität

Faserproteine können durch Reaktion mit bifunktionellen Verbindungen chemisch stabilisiert werden. Man führt diesen Effekt vielfach auf den Einbau einer Hauptvalenzbrücke zwischen die Polypeptidketten oder ihre Aggregate (Mizellen) zurück. Es besteht die Möglichkeit, aus stabilisierten Proteinen die Brücken mit den zugehörigen Aminosäuren nach Hydrolyse der Peptidbindungen zu isolieren. Die Charakterisierung der Brücken in einem Proteinhydrolysat gelingt leichter, wenn die zu erwartenden Verbindungen als Vergleichsstoffen vorliegen. Läßt man dihalogenierte Kohlenwasserstoffe auf Faserproteine einwirken, so können sich zwischen Carboxyl-Gruppen Diester ausbilden. Diese Brücken werden jedoch bei der Proteinhydrolyse gespalten. Außerdem der Reaktion mit Carboxyl-Gruppen ist aber auch eine Substitution endständiger Amino-Gruppen zu diskutieren, wobei Alkylen-bis-imino-säure-Reste entstehen würden. Im folgenden werden einige Alkylen-bis-

Verbindung	Dargestellt aus	Formel	Analyse ber. gef.	Eigenschaften
Tetramethylen-bis-(iminoessigsäure-nitril)	Tetramethylen-diamin und Formaldehyd	($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CN}$) ₂ $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4$ Molgew. 166,22	C 57,78 57,25 H 8,49 8,27 N 33,72 33,44	Fp. 58,5° Krist. aus A., löslich in W. u. A.
Tetramethylen-bis-iminoessigsäure		($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}$) ₂ · 4 H ₂ O $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ Molgew. 276,29	C 34,76 34,37 H 8,76 8,56 O 46,34 47,00 N 10,14 9,93 N sek. 10,14 10,04	Fp. 258° Zers. Krist. aus W. Unl. in organ. Lm.
Tetramethylen-bis-(α -iminopropionsäure-nitril)	Tetramethylen-diamin und Acetaldehyd	($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCHCN}$) ₂ $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4$ Molgew. 194,28	C 61,82 61,64 H 9,34 9,06	Fp. 65,5°. Bis 2 cm lange Nadeln aus A. Löslich in W., A., Methanol, Bzl.
Hexamethylen-bis-(α -iminopropionsäure-nitril)	Hexamethylen-diamin u. Acetaldehyd	($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-\text{CH}-\text{CN}$) ₂ $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4$ Molgew. 222,33	C 64,81 64,94 H 9,98 10,02 N 25,22 25,25	Fp. 54°. Tafeln aus A., Bzl. Löslich in W., A. und Aceton
Hexamethylen-bis-(α -iminopropionsäure)		($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}-\text{COOH}$) ₂ $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$ Molgew. 260,33	C 71° Braunfärbg. 275° Zers. Krist. aus W. Unl. in organ. Lösungsmitteln	
			N 10,77 10,69	