

einen Vergleich der Streukurven der besprochenen F-Fäden und der *Signer*-Fäden (in normaler, nicht *Guinier*-scher Darstellung) wiedergibt, ist ein Beleg dafür. Diese Persistenz der Micelldimension macht die Existenz von Einzelmolekeln in der *Signerschen* Lösung unwahrscheinlich, weil man annehmen müßte, daß die Einzelmolekeln aus unverständlichen Gründen wieder genau zu Micellen der ursprünglichen Dimension zusammentreten müßten. Eine Nachprüfung der *Signerschen* Schlüsse ist danach wünschenswert. Nach unseren Befunden drängt sich vielmehr die Vorstellung auf, daß die Micellen trotz einer eventuellen Aufquellung und laminaren Aufsplitterung doch

ihren Zusammenhalt als selbständige Partikel nicht verloren haben. Dies entspricht auch dem oben berichteten Befund über die Gleichheit ihrer Dimensionen mit denen des *Rånby*-schen Pulvers von nativer Cellulose.

Dr. Rånby danken wir für die Überlassung einer Probe von Micellpulver herzlichst.

Die Österreichische Gesellschaft für Holzforschung hat die Untersuchung durch die Bereitstellung von Mitteln maßgeblich gefördert, wofür wir ihr unseren ergebensten Dank sagen.

Eingeg. am 9. Juli 1955 [A 671]

Selektivität und Spezifität von Ionenaustauschern

Von Prof. Dr. R. GRIESSBACH

VEB-Farbenfabriken Wolfen, Kr. Bitterfeld

Unsere Vorstellungen über die Selektivität bei Ionenaustausch-Vorgängen sind in den letzten Jahren wesentlich bereichert worden. Die theoretischen Untersuchungen der amerikanischen Schule führten Selektivitätserscheinungen in erster Linie auf Quellungsdrucke zurück, während indes die englische Schule die Wechselwirkungen der Ionen untereinander in den Vordergrund stellte und zur Deutung der Phänomene die Theorie konzentrierter Elektrolyte heranzog. Nun gelang die Synthese beider Anschauungen. Der Stand dieser Entwicklungen, soweit ein gewisser Abschluß erreicht ist, wird dargestellt.

Einleitung

Unsere theoretischen Vorstellungen über Ionenaustausch-Vorgänge sind im letzten Jahrzehnt erheblich bereichert worden. Eine bemerkenswerte wissenschaftliche wie auch praktische Ausbeute brachten dem Fachmann insbes. eine Anzahl Sondertagungen:

Diskussionstagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Große Lepper am 29. Oktober 1952.

Conference New York Academy of Science (Ann. Acad. Sci. 57, 61–324, [1953/54] „Ion exchange resins in medicine and biological research“).

Conference of the Society of Chemical Industry, London, 5. April 1954.

Gordon Research Conferences der American Association for the Advancement of Science, 19. Juli 1954.

Ionenaustauscher-Tagung in Lausanne, 30. Oktober 1954 u. a. m.*).

Gregor versuchte als erster, dem Begriff der Selektivität eine thermodynamische Deutung zu geben, und zwar führte er ihn auf Quellungsdrucke und Volumendifferenzen zurück. Fruchtbar erwies sich ferner die Auffassung von *Bauman* und *Eichhorn*, Ionenaustauscher als konzentrierte Elektrolyte zu betrachten, so daß *Boyd*, *Glueckauf* u. a. mit Erfolg aus der Aktivitätstheorie bekannte Folgerungen auf Ionenaustauscher übertragen konnten.

Selektivität, Spezifität, Selektivitäts-Quotient

Zunächst sind zu unterscheiden: Die Selektivität im engeren Sinne und die Spezifität. Unter ersterer, die man auch als Allgemein-Selektivität bezeichnen kann, seien auswählende Wirkungen von Ionenaustauschern verstanden, soweit sie allen Ionen gemeinsame Eigenschaften betreffen und hinsichtlich Richtung und Größe auf bekannte thermodynamische Beziehungen bzw. physikalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten zurückgeführt werden können. Demgegenüber sei der Begriff Spezifität oder spe-

zielle Selektivität den Ionenaustausch-Reaktionen vorbehalten, die wesentlich durch die individuelle Natur des Adsorbens oder der austauschenden Ionen oder beider bedingt sind, d. h. solchen, die auf chemische oder strukturelle Eigentümlichkeiten beider Partner zurückzuführen sind.

Während die eigentlichen Ionenaustausch-Vorgänge wesentlich durch *Coulombsche* Kräfte beherrscht werden, kommt bei den spezifischen Reaktionen die Wirkung von Nahkräften hinzu: *Polarisations-* und *Dispersionskräfte* (*Londonsche* und *van der Waalsche* Kräfte) übelagern sich dem elektrischen Felde, das an der Makromolekel des Austauschers durch die Anker-Ionen und ihre Haft- oder Gegen-Ionen gegeben ist, und greifen mitbestimmend in die sich einstellenden Gleichgewichte ein.

Die Theorie der Selektivität verwendet als einen wichtigen Begriff den des Selektivitäts-Koeffizienten oder Selektivitäts-Quotienten, der für Ionenaustausch-Vorgänge als physikalisch-chemisch exakt definierbare Größe an Stelle der „Massenwirkungs-Konstante“ getreten ist. Er stellt den Quotienten der Molenbrüche des ausgetauschten Ionenpaares beider Phasen dar:

$$D_A^B = \frac{\left(\frac{x_B}{x_A}\right)_r}{\left(\frac{x_B}{x_A}\right)_l} \quad \begin{array}{l} r = \text{Index für das Austauscher-Harz} \\ l = \text{für die Lösung} \\ x_i = \text{Molenbrüche} \end{array}$$

Schließlich hat die Einführung von Aktivitäts-Koeffizienten für die Haft- oder Gegen-Ionen in der Austauscherphase sich als sehr fruchtbar erwiesen. Messungen der Ionenaktivität von Salzen in wässrigen Lösungen bis ins Gebiet höchster Konzentrationen hinein haben in Übereinstimmung mit osmotischen Messungen an Ionenaustauschern verschiedener Art und Beladung (*Bregman*, *Boyd*, *Glueckauf*, *Kitchener*) die wohl von *Bauman* und *Eichhorn* zuerst geäußerte Anschauung bestätigt, daß Ionenaustauscher als konzentrierte Elektrolyte betrachtet werden können. Überzeugend wirken insbesondere Messungen an konzentrierten wässrigen Lösungen

*) Es sei auf die im Anhang vermerkten Arbeiten insbesondere auf zusammenfassende Darstellungen von *Bregman*, *Kitchener*, *Dickel* u. Mitarb., *Deuel* u. Mitarb. und *Buser* u. Mitarb. hingewiesen.

von Salzen der Toluol-sulfosäure bzw. der Essigsäure, weil diese Stoffe bekanntlich als Bausteine bekannter Ionenaustauscher-Typen betrachtet werden können. Die praktisch vollkommene Analogie der gemessenen Aktivitätskurven mit denen, die durch osmotische Messungen an Ionenaustauschern entsprechender Beladung gewonnen wurden, ist in die Augen springend (s. Bild 1–4).

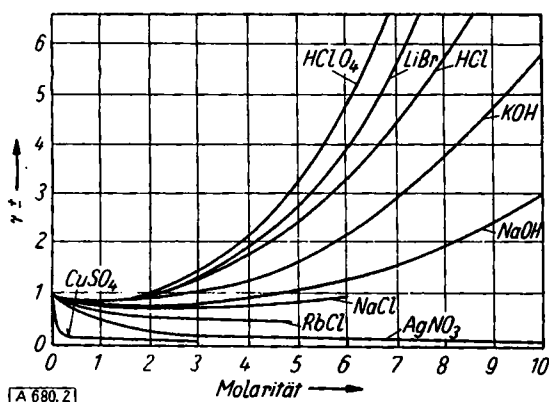
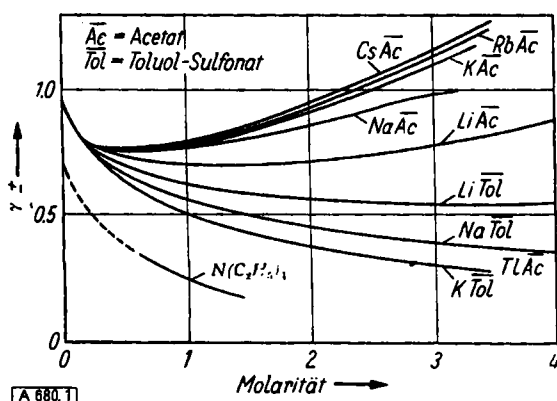


Bild 1 und 2
Mittlerer Ionen-Aktivitätskoeffizient einiger Salze in konzentrierter Lösung (nach J. A. Kitchener; Preprint of Conference in the W. Beveridge Hall, London University 5.–7. 4. 1954, S. 19)

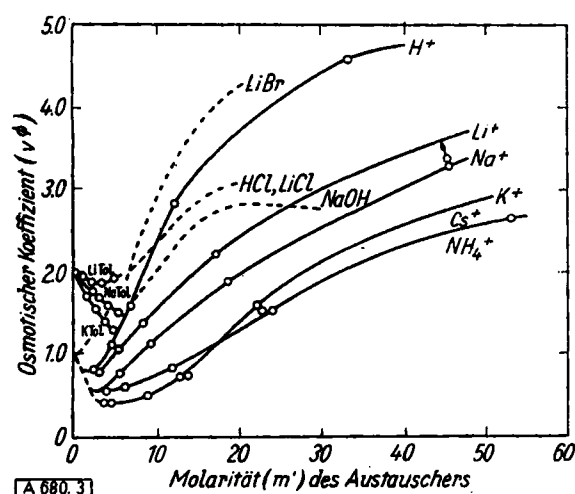


Bild 3
Kationenform einiger Sulfosäureharze (Dowex 50 m, 0,5 % DVB), vergleichsweise die entsprechenden Werte für Alkalimetall-salze (Tol = Toluolsulfonat)

Bild 3 und 4
Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Koeffizienten einiger Harzsäuren bzw. -basen (nach G. E. Boyd u. B. A. Soldano, Z. Elektrochem. 57, 166 [1953])

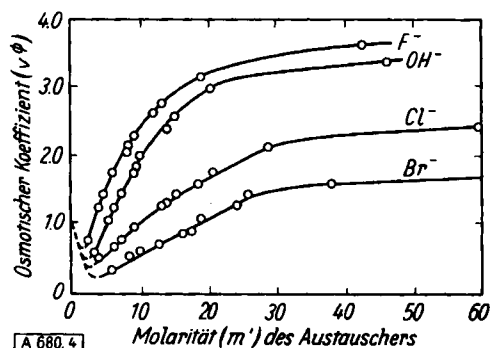


Bild 4
Halogenform von Anionenaustauschern (Dowex 1 m, 0,5 % DVB)

Theorie des Ionenaustausches für gleichvalente Ionen

Weitere Betrachtungen schließen sich an die nachstehende einfache Massenwirkungsgleichung an, wobei wir uns zunächst auf den Tausch monovalenter Ionen beschränken:



Verstehen wir unter K_a die wahre Massen-Wirkungskonstante (MWK), d. h. eine Konstante, welche den wirklichen Aktivitäten aller beteiligten Ionen (im Harz wie in der umgebenden Lösung) Rechnung trägt, so folgt aus obiger Reaktionsgleichung die Formulierung:

$$2) \quad K_a = \left(\frac{a_B}{a_A} \right)_r \cdot \left(\frac{a_A}{a_B} \right)_l$$

Hier bedeuten die a_i die Aktivitäten der betreffenden Ionen, r und l bezeichnen wie oben Harz- und Lösungsphase, A^+ sei das Bezugs-Ion.

Führt man statt der a_i analytisch erfaßbare Größen ein, d. h. für die Harzphase die Molenbrüche X_i und für die Lösungsphase die analytisch gemessenen Konzentrationen C_i (bzw. ebenfalls die Molenbrüche), so ergibt sich, wenn unter den $(\gamma_i)_r$ und $(\gamma_i)_l$ die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten verstanden werden:

$$3) \quad K_a = \left(\frac{X_B}{X_A} \right)_r \cdot \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \right)_r \cdot \left(\frac{C_A}{C_B} \right)_l \cdot \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_B} \right)_l$$

Die Aktivitäts-Koeffizienten $(\gamma_i)_l$ der Lösungsphase können, wenigstens soweit es sich um rein wässrige und um verdünnte Lösungen handelt, im allgemeinen als bekannt gelten; für stark verdünnte Lösungen dürfen sie bekanntlich vernachlässigt werden. Die $(\gamma_i)_r$ für die Harzphase sind nicht bekannt. Definiert man üblicherweise den Selektivitäts-Koeffizienten D als Quotienten der Konzentrations-Verhältnisse der beiden Ionenpaare in Austauscher und Lösung:

$$4) \quad D_A^B \downarrow = \frac{\left(\frac{X_B}{X_A} \right)_r}{\left(\frac{C_B}{C_A} \right)_l}$$

(der Pfeil bei D soll andeuten, daß A^+ Bezugs-Ion und B das aus der Lösung zutretende Ion ist, welches das Ion A im Harz ersetzt), so ergibt sich durch Substitution:

$$5) \quad K_a = D_A^B \downarrow \cdot \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \right)_r \cdot \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_B} \right)_l = D_A^B \downarrow \cdot \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \right)_r \cdot \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_B} \right)_l^{-1}$$

Logarithmieren wir diese Gleichung und setzen für $\ln K_a$ einen Wert ein, den wir der nachstehenden, von Gregor aus thermodynamischen Prinzipien abgeleiteten Beziehung

$$6) \quad -\Delta F = RT \ln K_a = \pi (v_A - v_B)$$

entnehmen, so ergibt sich nach leichter Umformung für $D_A^B \downarrow$:

$$7) \quad \ln D_A^B \downarrow = -\frac{\pi}{RT} (v_A - v_B) - \ln \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \right)_r + \ln \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \right)_l$$

und, auf dekadische Logarithmen gebracht, schließlich:

$$8) \quad \log D_A^B \downarrow = 0,4343 \frac{\pi}{RT} (v_A - v_B) - \log \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \right)_r + \log \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \right)_l$$

In der vorstehenden Beziehung sind die Anschauungen der amerikanischen (*Gregor*) und der englischen Schule (*Glueckauf*, *Kitchener*), die beide ursprünglich von verschiedenen Blickpunkten aus an das Selektivitätsproblem herangingen, vereinigt. In der Tat lassen sich alle die allgemeine Selektivität beim Ionenaustausch beeinflussenden Phänomene, d. h. soweit sie allen Ionen gemeinsame Eigenschaften betreffen und heute thermodynamisch erfaßbar sind, damit prinzipiell übersehen.

Eine Steigerung des Quellungsdruckes π in der Austauschphase, d. h. eine Erhöhung des räumlichen Vernetzungsgrades, muß die Selektivität steigern, ein völliges Aufheben der Vernetzung (Abfall von π auf 0) muß sie aufheben. Eine große Differenz ($v_A - v_B$), d. h. ein größerer Unterschied der Ionenvolumina einschließlich ihrer Solvat-Hülle wirkt Selektivitäts-Steigernd, während Verringerung der Volumendifferenz zweier Ionen Selektivitäts-erniedrigend wirkt. Die Aktivitäts-Koeffizienten in der Lösungsphase haben nur geringen Einfluß. Ein höherer Dissoziationsgrad von B in Lösung im Vergleich zu A muß die selektive Bevorzugung des zutretenden Ions begünstigen. Doch bleibt dieser Effekt in engen Grenzen, da bei stark verdünnten Außenlösungen die Aktivitäts-Koeffizienten sich dem Werte 1 nähern. Große Bedeutung ist den Aktivitätskoeffizienten der festen Phase zuzusprechen (*Glueckauf*, *Kitchener*). Bekanntlich nehmen die Abweichungen der starken Elektrolyte von den einfachen osmotischen Gesetzen bei ansteigender Konzentration in starkem Maße zu. Für die hochkonzentrierten Elektrolyt-Lösungen, welche die Ionenaustauscher darstellen (sie reichen in Gebiete, die einer 10fachen Normalität und höher entsprechen), lassen sich entsprechende, durch die Anhäufung elektrischer Ladungen bedingte Effekte voraussehen (gegenseitige Beeinflussung von Anker- und Gegen-Ionen).

So werden z. B. von einem Austauscher vom Carbonsäure-Typ metallische Kationen schon bei Einwirkung selbst geringer Säure-Überschüsse leicht und vollständig verdrängt, weil der Quotient

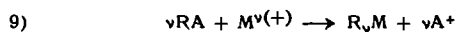
$$\left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A} \right)_r \text{ sehr klein ist: } (\gamma_B \ll \gamma_A)_r \text{ bzw. } (\gamma_H \ll \gamma_{Na})_r$$

(geringer Dissoziationsgrad der Austauschersäure im Vergleich zu ihrem Na-Salz; Verschwinden der Protonen unter Ionenpaar-Bildung mit den Carboxyl-Gruppen). Gewisse p_H -Effekte (s. u.) bei polyfunktionellen Austauschern finden hierdurch gleicherweise ihre Erklärung. Im Sinne einer festeren Haftung auf dem Austauscher (geringere Beweglichkeit!) wirkt auch höhere Valenz eines Ions.

Der Einfluß der Temperatur ist, wie eine Betrachtung des ersten Terms der Gleichung 7 lehrt, negativ; d. h. die Selektivität muß bei Temperatursteigerung wegen des Auftretens von T im Nenner, wie auch auf Grund der Abnahme der Volumendifferenz ($v_A - v_B$) zweier Ionen bei steigender Temperatur (Verringerung der Hydrat-Hülle) zurückgehen.

Theorie des Ionenaustausches für Ionen verschiedener Valenz

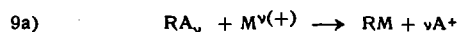
Für mehrwertige, aber gleichvalente Ionenpaare ergibt sich die gleiche Art der Abhängigkeit wie für einwertige (Gl. 7, 8). Für den Tausch ungleichvalenter Ionen lassen sich Beziehungen ähnlicher Art ableiten. Für den Tausch eines v -wertigen gegen ein einwertiges Ion ($M^{v+} \rightarrow vA^+$) erhält man nach



über die entsprechende Massenwirkungsgleichung in analoger Weise:

$$10) \quad K_a = D_A^M \downarrow \left[\frac{(C_A)_l}{(X_A)_r} \right]^{v-1} \cdot \left(\frac{\gamma_M}{C_A} \right)_r \cdot \left(\frac{\gamma_M}{\gamma_A} \right)_l^{-1}$$

An Stelle von Gleichung 9) kann man nach *Gapon* u. Mitarbb. (ein Beispiel dieser Art gibt auch *W. Stumm*, Dissert. Zürich 1952, S. 32, Gleichung 17b) für ein polyvalentes Harz-Ion und ein mehrwertiges Ion M auch formulieren:



Bei der Weiterentwicklung erhält man ein Ergebnis, das sich von Gl. 10 durch Fehlen des Faktors $(X_A)_r$ unterscheidet, d. h. es würde dann $D_A^M \downarrow$ vom Molenbruch im Austauscher unabhängig werden. Das ist aber, wie das Experiment zeigt, nicht einmal bei monovalenten Ionenpaaren der Fall, wie Bild 5 und 6 bestätigen. Bild 5 zeigt die Abhängigkeit des Selektivitäts-Koeffizienten des Ionenpaares $H^+ \rightarrow Na^+$ vom Molenbruch für Harze gleichen Typs, aber verschiedenen Vernetzungsgrades nach *Reichenberg* und Mitarbb.; Bild 6 zeigt nach *Bonner* und *Payne* für ein und dasselbe Harz (Dowex 50) die Abweichungen, welche verschiedene monovalente Ionen beim Austausch gegen Ammonium erkennen lassen. Die Abhängigkeit des D vom Beladungszustand des Austauschers, d. h. vom Molenbruch $\left(\frac{X_B}{X_A} \right)_r$, läßt sich auf Grund des *Le Chatelier-Braunschen* Prinzips voraussehen. Der Mittransport eines unterschiedlichen Wasserballastes beim Austausch zweier Ionen muß zugleich den Binnendruck verändern. Ein Nachlassen der Spannung des Raumnetzes, wie es beim Eintauch eines weniger hydratisierten Ions erfolgt, muß dessen bevorzugte weitere Aufnahme begünstigen und umgekehrt.

Aus Gleichung 10) ergibt sich für D bei gleichzeitiger Umstellung auf dekadische Logarithmen:

$$11) \quad D_A^M \downarrow = 0,4343 \frac{\pi}{RT} \left(v_A - \frac{v_M}{v} \right) + (v-1) \log \left(\frac{X_{Ar}}{C_{Al}} \right) - \log \left(\frac{\gamma_M}{\gamma_A^v} \right)_r + \log \left(\frac{\gamma_M}{\gamma_A^v} \right)_l$$

Ein Vergleich der Beziehungen 10) mit 5) bzw. 11) mit 8) läßt ein zusätzliches Glied

$$\left(\frac{X_r}{C_l} \right)^{v-1} \text{ bzw. } (v-1) \log \left(\frac{X_r}{C_l} \right)_A$$

bei mehrvalentem Zweit-Ion hervortreten.

Fassen wir die beiden Quotienten der Aktivitäts-Koeffizienten beider Phasen als unter gegebenen Bedingungen nahezu konstante Größen in einen Ausdruck Q zusammen (teilweise Kompensation!), so folgt aus Gl. 10):

$$12) \quad D_A^M \downarrow \sim K_a \left(\frac{X_r}{C_l} \right)^{v-1} Q$$

Beachten wir ferner, daß der Molenbruch X_r , dessen Wert immer $X \leq 1$ ist (für ein frisch-regeneriertes Filter = 1, für ein halb ausgefahrenes 0,5), so bleibt schließlich:

$$13) \quad D_A^M \downarrow \sim K_a \cdot \frac{\text{Konst.}}{C^{v-1}}$$

d. h., die Größe des Selektivitäts-Quotienten bei Eintauch mehrvalenter Ionen gegen ein monovalentes Bezugs-Ion A wird wesentlich durch die Konzentration des Bezugs-

Ions im Ablauf mitbestimmt. Hält man diese sehr niedrig, so kann der Selektivitäts-Koeffizient leicht eine Steigerung um mehrere Zehner-Potenzen erfahren. Diese

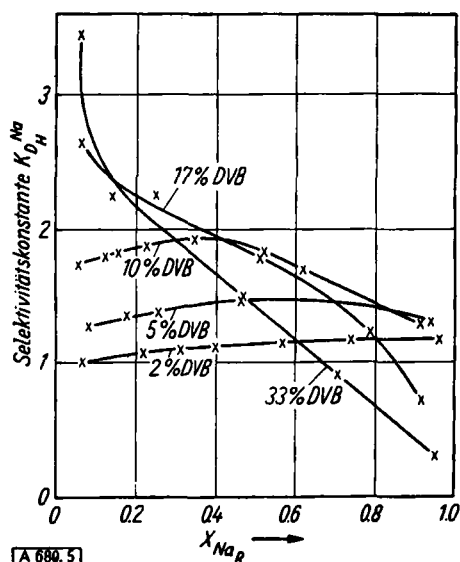


Bild 5
Veränderungen der Selektivitätskonstante (relative affinity coefficient) in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad und dem Beladungszustand des Austauschers (DVB = Divinylbenzol) (nach D. Reichenberg, K. W. Pepper u. D. J. McCauley, J. chem. Soc. [London] 1951, 497)

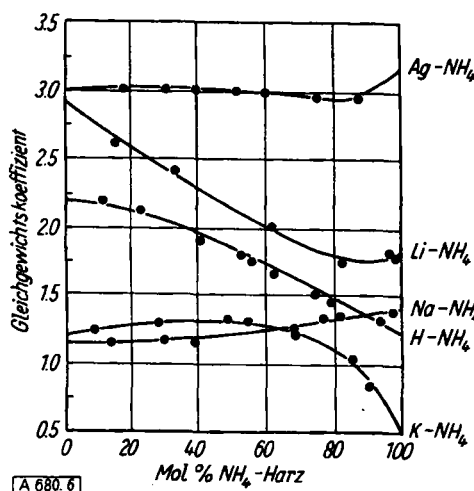


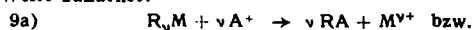
Bild 6
Gleichgewichtskoeffizienten einiger monovalenter Ionen in Abhängigkeit vom Molenbruch für ein Polystyrol-sulfonsäureharz (Dowex 50) (nach O. D. Bonner u. W. H. Payne, J. phys. Chem. 58, 183 [1954])

Betrachtungen machen die hohe Selektivität der Ionenaustauscher für mehrwertige Spurenelemente verständlich, wobei allerdings auch noch dynamische Faktoren eine Rolle spielen (Boyd und Soldano).

Enthärtungsprozeß und Regenerierung

Für den Tausch Ca^{2+} gegen Na^+ (Enthärtungsprozeß) errechnet sich beispielsweise für ein Wasser mit $2,8^\circ \text{dH} = 0,001 \text{ n}$ für ein halb erschöpftes Filter, d. h. $X = 0,5$, eine Steigerung der natürlichen Selektivität auf das 500fache.

Aus Gleichung 12) folgen in Verbindung mit der entsprechenden für den reziproken Vorgang einige interessante Aussagen über die Sparregenerierung. Macht man nämlich den analogen Ansatz für ein mehrwertiges Ion M^{v+} als Bezugs-Ion und ein monovalentes Ion A^+ als verdrängendes Ion, so ergibt sich in entsprechender Weise zunächst:



$$K'_a = \left(\frac{a_{\text{A}^+}}{a_{\text{M}^{v+}}} \right)_r \cdot \left(\frac{a_{\text{M}^{v+}}}{a_{\text{A}^+}} \right)_l$$

Die Weiterentwicklung führt unter Einführung entsprechender Abkürzungen zu dem der Gleichung 12) reziproken Ausdruck:

$$12a) \quad D_{\text{M}^{v+}}^{\text{A}^+} \downarrow = K_a \left(\frac{C_l}{X_r} \right)^{v-1} Q',$$

worin K_a' und Q' die reziproken Werte von K_a und Q in Gl. 12)

zukommen. Eine Betrachtung des Zusatz-Gliedes: $\left(\frac{C_l}{X_r} \right)^{v-1}$

läßt erkennen, daß die Abhängigkeit des Selektivitäts-Koeffizienten von den Konzentrationen des monovalenten Ions in beiden Phasen abhängt, und zwar in ausgesprochener Weise, sofern wir den Regenerier-Vorgang ins Auge fassen, d. h. den Prozeß, bei welchem X mit sehr kleinen Werten $X \sim 0$ beginnend erst allmählich auf Werte $X \leq 1$ ansteigt.

Beschränken wir uns auf den Tausch eines zweiwertigen Ions und gehen z. B. von einem mit Ca^{2+} -Ionen beladenen Austauscher aus, und tauschen Ca^{2+} gegen ein einwertiges Ion, etwa Na^+ ein, so entspricht der Vorgang dem Regenerier-Prozeß eines Enthärtungsfilters. Aus Gl. 12a) folgt, daß ein guter Regenerier-Effekt nur bei relativ hoher Konzentration des verdrängenden Ions möglich ist ($C \gg 1$). Bei einem ausgefahrenen Filter ist der Wert X , d. h. die Restbeladung an Alkali-Ionen, sehr klein. Es ist daher zu Anfang des Regenerier-Prozesses der zusätzliche Faktor des Selektivitäts-Koeffizienten sehr groß. Er fällt aber bis zur hälftigen Regenerierung sehr schnell ab. Für ein mit etwa 6proz. Kochsalzlösung ($\sim 1 \text{ n}$) und ein zu etwa 99 % ausgefahrenes, d. h. mit Härtebildnern gesättigtes Filter, ergibt sich für die erste Hälfte der Regenerierung eine Änderung des X -Wertes von 0,01 auf 0,5 und somit ein Abfall des Selektivitäts-Koeffizienten auf den 50. Teil. In Verbindung mit den Gleichungen 12, 13) bedeutet dies, daß z. B. die Sparregenerierung eines Enthärtungsfilters mit Kochsalzlösung wirtschaftlich nur dann etwas bringen kann, wenn erstens das Filter in der Arbeitsperiode sehr weitgehend ausgefahren worden ist (s. Gl. 12a): $X_A \ll 1$, C_A groß) und zweitens bei der Beladung die Gegenreaktion klein ist (s. Gl. 12): $C_A \ll 1$). Das Verfahren kann also wirtschaftlichen Vorteil nur bringen bei weichen bis mäßig harten Rohwässern und nicht allzu hohen Ansprüchen an die Restenthärtung. Auch ist die Angabe von Kapazitätswerten für eine Sparregenerierung nur dann sinnvoll, wenn zugleich der Härtegrad des Prüfwassers und der eingehaltene Resthärtegrad des Reinwassers vermerkt sind.

Mittlere Streuung der Kapazität mit dem Regeneriermittelaufwand

Die vorstehenden Bemerkungen seien durch Bild 7 und 8 ergänzt, die Streuung der Einzelwerte der Filterleistung in Abhängigkeit von dem Regeneriermittelaufwand betreffend. Die eingezeichneten Kurven stützen sich auf ein umfangreiches mit zwei Harztypen ausgeführtes Versuchsmaterial von je etwa 75 Einzelversuchen an Kleinfiltren (Durchmesser 28 mm, Filterschicht 160 mm). Als Austauscher wurden eingesetzt ein Styrol-sulfonsäure-Harz in Kugelform (I), Wofatit KPS 200 mit einer NVK von 4,5 sowie ein Kondensations-sulfonsäure-Harz in Polyeder-Form (II), Wofatit F mit einer NVK von rd. 2. Da eine Zerkleinerung des Harztyps I die Durchflußverhältnisse wesentlich verändert hätte, wurden beide Harze in der (für kleine Filter relativ groben) Normalkörnung von 0,3–1,5 mm verwendet. Beaufschlagt wurde mit einem Hartwasser von $30\text{--}32^\circ \text{dH}$ und einer spezifischen Belastung von 10 (d. h. 1 Ltr. Hartwasser auf 100 cm^3 Austauscher in der Stunde). Jeder Einzelversuch wurde abgebrochen, sobald die Resthärte im Filtrat $0,03^\circ \text{dH}$ überstieg. Die zu demselben Kochsalz-Wert gehörige Versuchsgruppe, jeweils wenigstens acht Einzelversuche umfassend, wurde in bekannter Weise gemittelt. Die Streuwerte sind in Prozent von m , d. h. dem jeweils zugehörigen Kapazitätswert, ausgedrückt:

$$s = \frac{\sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}}}{m}$$

Theoretisch ist zu erwarten, daß die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert sich antibat mit der Besalzung und dem Durchschnittswert der Kapazität ändert. Wie die beiden s -Kurven darstellen, nimmt bei abnehmendem Besalzungsgrad die mittlere prozentuale Streuung der Einzelwerte zunächst langsam und dann rasch zu.

Ein Vergleich der Streukurven beider Harztypen läßt darüber hinaus noch einen gewissen individuellen Charakter erkennen. Der verschieden rasche Anstieg hängt offenbar mit der Kornform und -verteilung und damit der Lagerung des Filterbettes nach jeder Rückspülung zusammen.

Entsprechende Versuche in Großfiltren passen sich durchaus in das folgende Bild 8 ein.

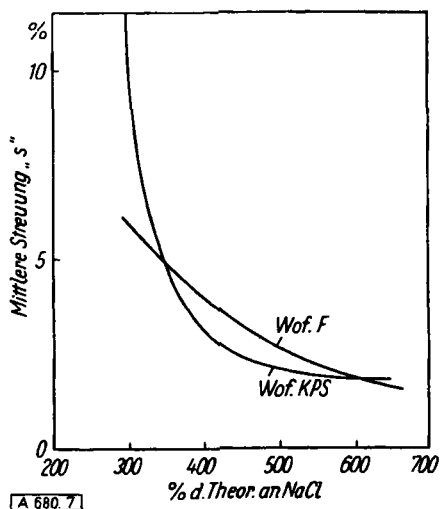


Bild 7

Mittlere Streuung der Kapazitätswerte in Abhängigkeit vom Regeneriermittelaufwand, Wofatit KPS und F, mittlere prozentuale Streuung nach Gauß:

$$s = \frac{\sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}}}{m}$$

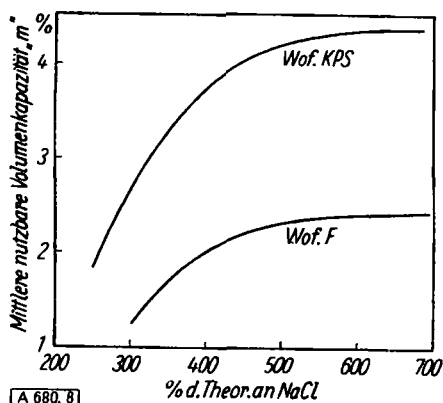


Bild 8

Durchschnittskapazität „m“

Zusammenfassend lassen die vorstehenden Ausführungen erkennen, daß das Verhalten von Ionenaustauschern, soweit „Allgemein-Selektivität“ in Frage kommt, auf Grund der oben gegebenen Entwicklungen in qualitativer Hinsicht vorausgesagt werden kann; es läßt sich auf physikalisch-chemisch bekannte Faktoren, wie Quellungsdruck, Volumendifferenzen, Valenz, Konzentrations- und Temperatureinflüsse und insbes. Aktivitäts-Koeffizienten zurückführen. Schwieriger ist es z. Zt., die quantitativen Verhältnisse zu erfassen, da weder die Quellungsdrucke π noch die Volumina, welche den hydratisierten Ionen im Austauscher zukommen — sie verändern sich offenbar mit dem Vernetzungsgrad — bzw. die Mengen der von ihnen transportierten Wassermolekeln genau bekannt sind, noch die Aktivitäts-Koeffizienten der Ionen in der festen Phase unmittelbar erfaßt werden können.

Bei höheren Konzentrationen der Außenlösung, größer als etwa $n/10$, treten zudem gewisse Überlagerungen der obigen Gesetzmäßigkeiten durch andere Effekte in Erscheinung (teilweise Dehydratisierung der Binnen-Ionen,

¹⁾ Der Quellungsdruck π ist z. B. für ein mit 12 % DVB vernetztes Styrol-sulfonsäure-Harz für das Ionenpaar K^+-Li^+ auf etwa 250 atm, für ein mit 8 bzw. 22 % DVB vernetztes und das Ionenpaar K^+-Na^+ auf 350 bzw. 600 atm zu schätzen, kann aber Werte bis 1000 atm erreichen.

Donnansche Neutralsalz-Adsorption usw.). Abweichungen von den einfachen Gesetzmäßigkeiten sind bei Schwermetall- und mehrwertigen Ionen die Regel. Bei sehr erheblichen Größenunterschieden zwischen ein- und austauschenden Ionen beherrschen bisweilen Diffusionseffekte den Austauschvorgang. Konkurrieren etwa zwei Ionen verschiedener Größe im Austausch gegen ein kleines Ion im Austauscher, so bildet sich zunächst ein stationärer Zwischenzustand heraus, dessen Einstellung u. a. von der Strömungsgeschwindigkeit der aufgegebenen Lösung und der Zugänglichkeit der Poren für jedes einzelne der zudringenden Ionen abhängt. Das Erreichen des „wahren“ Gleichgewichtes kann dadurch stark verzögert werden (z. B. bei großen Farbstoffmolekeln auf Wochen und Monate, Beispiele gibt Kressman). Die Abweichungen der vorerwähnten Art sind sämtlich in das Kapitel der Spezifitäten zu verweisen (s. unten).

Selektivitäts-Quotient in der Diagramm-Darstellung

Für das praktische Rechnen mit Selektivitäts-Koeffizienten liegen insofern günstigere Verhältnisse vor, als die Darstellung von Ionenaustausch-Gleichgewichten im Quadrat die benötigten D-Werte annäherungsweise unmittelbar zu entnehmen gestattet. Die quadratische Darstellung benützt als Ordinate bzw. Abszisse die Molenbrüche bzw. Äquivalent-Prozente in der Austauscher- bzw. in der Lösungsphase (Bruttowerte).

Umgekehrt können die interessierenden Verhältniszahlen für beide Phasen bzw. ihr Quotient unmittelbar aus der graphischen Darstellung entnommen werden. Wegen

$$D_A^B \downarrow = \frac{X_{Br} \cdot C_{Ar}}{X_{Ar} \cdot C_{Bi}} \quad \text{bzw.} \quad = \left(\frac{X_B}{X_A} \right)_r \cdot \left(\frac{X_A}{X_B} \right)_l$$

braucht man nur durch den betreffenden Punkt der Gleichgewichtskurve je eine Parallele zur Abszissen- und Ordinatennachse zu legen. Der Selektivitäts-Koeffizient ergibt sich dann einfach als Verhältnis der beiden schraffierten Rechtecksflächen I und II, die, rechts und links von der Gleichgewichtskurve liegend, von den parallelen Abschnitten mit jeweils zwei Seitenkanten gebildet werden (s. Bild 9). Man erkennt, daß bei dieser Darstellung, sofern nur die Wiedergabe genau genug ist, auch eine Abhängigkeit des Selektivitäts-Koeffizienten vom Molenbruch (an einer Unsymmetrie der Gleichgewichtskurve kenntlich) leicht ersichtlich ist und auch zahlenmäßig abgeschätzt werden kann.

Spezifität von Ionenaustausch-Vorgängen

Auf dem Gebiete der Spezifität von Ionenaustausch-Vorgängen sind in den letzten Jahren zwar gleichfalls eine ganze Anzahl interessanter Beziehungen zu anderen physikalisch-chemischen Meßgrößen herausgearbeitet worden, doch stehen hier offenbar vorerst noch viele Fragen offen. Der Chemiker wird versuchen, die Spezifität mit den individuellen Eigenschaften der betreffenden Ionenaustauscher wie der mit diesen in Wechselwirkung stehenden Ionen in Verbindung zu bringen, doch können die zahlreichen, unter den Sammelbegriff „Spezifität“ unterzubringenden Faktoren in ihrer Vielgestaltigkeit vorerst kaum unter einen einheitlichen Blickpunkt gebracht werden. Die nachstehenden Ausführungen beschränken sich auf einige Hinweise.

Ionenpaar-Bildung und Blockierung

Zum Teil lassen sich die chemischen, die Spezifität bedingenden bzw. steigernden Faktoren unmittelbar mit dem Begriff der Affinität zwischen Anker-Gruppen und Haft-

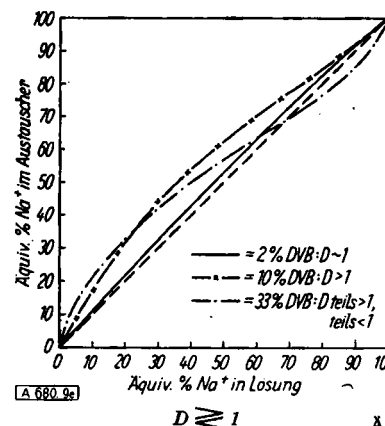
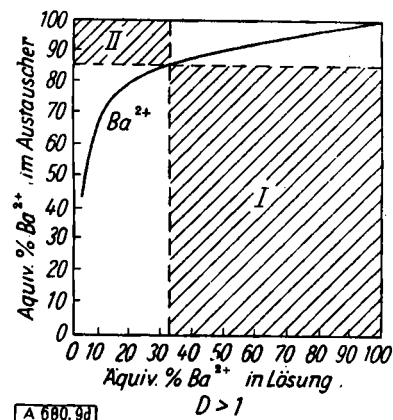
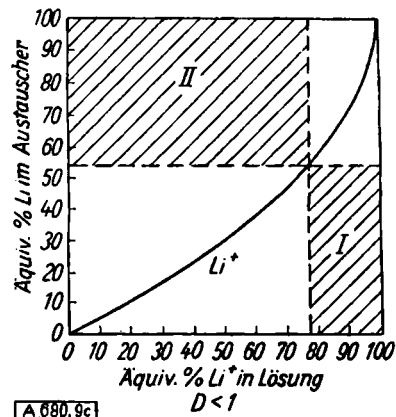
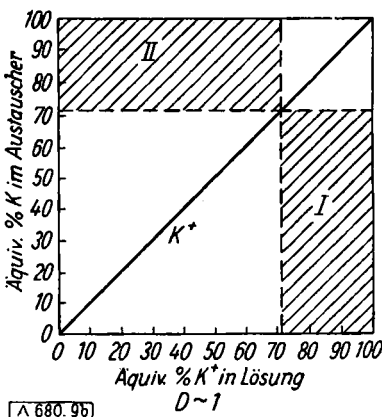
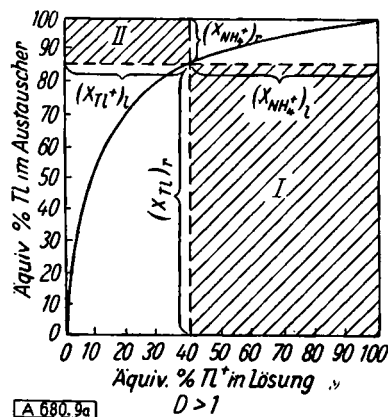


Bild 9
Ermittlung des Selektivitätskoeffizienten D_A^B aus der Gleichgewichtsdarstellung im Quadrat (Die Gleichgewichtskurven a–d sind nach den Figuren von Kressman u. Kitchener, J. chem. Soc. [London] 1949, 1196 u. 1202, gezeichnet. Die Gleichgewichtskurve e ist nach den Angaben von Reichenberg, Pepper u. McCauley, J. chem. Soc. [London] 1951, 493–499, berechnet). Die Kurven a–d beziehen sich auf ein Kresolsulfonsäure-Kondensationsharz (s. Kressman u. Kitchener), Bezugsion A = NH_4^+ . Für einige vernetzte Polyacrylsäure-Harze bringen in der gleichen quadratischen Darstellung entsprechende Kurven Deuel und Mitarbb., (Z. Elektrochem. 57, 175 [1953], Bild 3). (Bezugsion ebenfalls NH_4^+ , Vergleichsionen u. a. Li^+ und Ba^{2+}). Kurve e betrifft den Austausch $\text{HR} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NaR} + \text{H}^+$ an Styrol-sulfonsäureharzen verschiedenen Vernetzungsgrades (ber. nach Reichenberg, Pepper und McCauley, s. o.)

Ionen in Verbindung bringen. Die zunehmende Bindungsfestigkeit der Sulfonsäure-Harze für die Ionen der Erdalkali-Gruppe Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , die u. a. auch in der Abnahme der entsprechenden Harz-Molvolumina zum Ausdruck kommt (Gregor, Guthoff und Bregman), folgt durchaus der Schwerlöslichkeit der Sulfate.

Auf Ionenpaar-Bildung führt man auch die hohe Aufnahmefähigkeit von Kationenaustauschern verschiedenen Typs (Gelzeolithe, Sulfonsäure-Harze) für Schwermetall-Kationen (Ag^+ , Tl^+ , Pb^{2+} usw.) wie auch die bevorzugte Bindung des Kaliums an das von Skogseid entwickelte Dipikryl-amin-Harz zurück.

Durch die Tendenz der Wasserstoff-Ionen zur „Ionenpaar-Bildung“ mit den Anker-Gruppen der schwach sauren Carbonsäure-Harze (bzw. der Hydroxyl-Ionen mit Anilinharzen) ist die Möglichkeit einer Blockierung und ihre Ausnutzung im Weiss- bzw. Wheaton-Bauman-Effekt gegeben²⁾.

Ein Maß der chemischen Affinität ist bekanntlich die Änderung der freien Enthalpie. Boyd und Mitarbb. zeigten, daß für die Ionen einer Gruppe des Perioden-Systems, z.B. der Alkali-Gruppe, bei der Umsetzung mit einem Kernsulfonsäure-Harz

$$-\Delta F = RT \ln K$$

proportional mit $\frac{1}{a^\circ}$, der reziproken Debye-Hückel-Konstante, ansteigt, d. h. mit der Kürze des „Abstandes eng-

²⁾ Werden diese schwach sauren Kationenaustauscher in ein saures Medium gebracht, so beschränkt sich die Wirksamkeit dieses Harztyps auf seine Befähigung zur Allgemein-Adsorption. Durch Wahl eines sauren Mediums bei den schwach sauren Harzen (eines alkalischen bei den Anilin-Harzen) erreicht Weiss dann die adsorptive Abtrennung großmolekularer Farbstoffe des jeweils mit dem Harz übereinstimmenden Ladungstyps von niedermolekularen Begleitsalzen. Das Elektrolytvorlauf-Verfahren (Wheaton-Bauman-Effekt) beruht zudem auf einem Aufladungseffekt. Hier wird adsorptiv die Befähigung des blockierten Ionenaustauschers zur Allgemein-Adsorption ausgenutzt, um den Nicht-Elektrolyten festzuhalten (gegebenenfalls auch einen sehr schwachen Elektrolyten in Gegenwart eines starken). Die Blockierung des Austauschers für den Ionenaustausch erfolgt hier durch vorherige Absättigung mit dem entsprechenden Gegenion der Lösung.

$$x_i = \frac{\text{Aquiv. \%}}{100}; \quad D_A^B \downarrow = \frac{\left(\frac{x_B}{x_A}\right)_r}{\left(\frac{x_B}{x_A}\right)_l} = \frac{(x_B)_r (x_A)_l}{(x_A)_r (x_B)_l} = \frac{1}{11}$$

ster Annäherung“ des Haft-Ions von der Ankergruppe zunimmt (s. auch Kressman u. Kitchener). Bei Li^+ als dem am stärksten hydratisierten Ion findet sich dementsprechend der niedrigste, bei Cäsium der höchste Wert von $\log K$ (Bild 10).

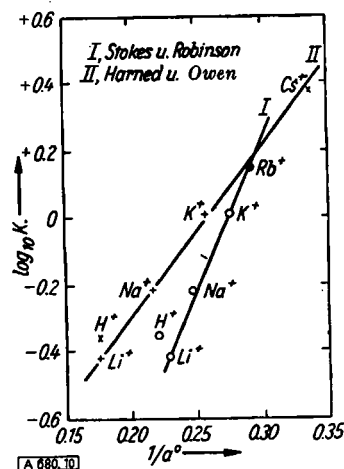


Bild 10
Freie Energie der Zeolith-Bildung F und Debye-Hückel-Konstante a° in \AA^{-1} (nach Boyd, J. chem. Soc. 69, 2828 [1947] bzw. Kressman u. Kitchener, J. chem. Soc. [London] 1949, 1199)

Im Sinne einer Verstärkung der adsorptiven Bindung liegt die Feststellung, daß die Haftfestigkeit eines Ions auch von seiner Größe und damit der Zahl der Berührungspunkte mit dem Adsorbens abhängt (Wirksamwerden zusätzlicher Nahkräfte). Dies zeigt für eine Reihe

von Ammonium-Basen nachstehende Tabelle nach *Bregman* bzw. *Kressman* und *Kitchener*:

	Gleichgew. Quotient	Zahl d. Atome mit Oberflächen-Kontakt	Ionen-durchmesser Å
NH_4^+	1,00	3	2,4
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	3,67	3	4,6
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$	5,0	6	7,2
$(\text{CH}_3)_3\text{-amyl N}^+$	8,24	7	9,5
Phenyl- $(\text{CH}_3)_2\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+$	25,2	9	8,5
Phenyl-benzyl- $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$	44,4	14	11,2

Aktivität großer org. Kationen an Phenolsulfonsäure-Harz

Die den Phenyl-Rest enthaltenden Basen zeigen noch einen weiteren Effekt. Der vergleichsweise außerordentlich starke Anstieg des Gleichgewichts-Quotienten bei diesen beiden Basen ist auf eine Strukturverwandtschaft des Phenyl-Restes mit dem Austauscher-Gerüst zurückzuführen. Daß eine solche Strukturverwandtschaft hier der entscheidende Faktor ist, beweist die starke Bindungsfähigkeit von Wofatit P für Phenol, d. h. eines Harzes von saurem Charakter (Kresol-sulfonsäure-Formaldehyd-Harz) für ein ebenfalls saures Adsorptiv. Diese Feststellung führte bekanntlich zur Anwendung von Wofatit P für Zwecke der Schwelwasser-Entphenolierung (*Schulz; Weißelster-Verband*).

Polarisationsfähigkeit

Ein wichtiger, die Intensität der Bindung von Ionen an ein Austauscher-Harz beeinflussender Faktor ist die Polarisationsfähigkeit der beteiligten Kationen und Anionen. Die Polarisation kann ausgehen von den Anker-Ionen oder den in Lösung vorhandenen Gegen-Ionen. Bild 11 zeigt als Prototyp der Anker-Gruppen von Carbonsäure- bzw. Sulfonsäure-Harzen für Essigsäure bzw. Toluol-sulfonsäure den unterschiedlichen Einfluß eines guten

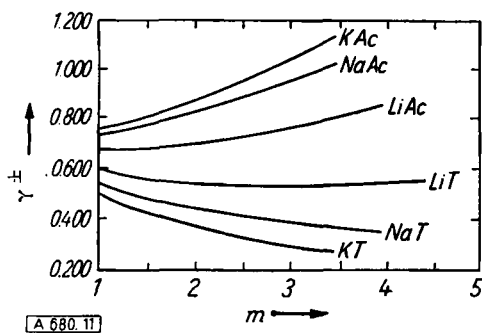
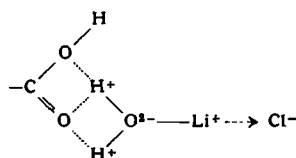


Bild 11

Aktivitätskoeffizienten der Alkalisalze der Essigsäure und Toluol-sulfonsäure (*Bregman*, Ann. New York, Acad. Sci. 57, 137 [1953], bzw. *Robinson* und *Stokes*, ebenda 57, 593 [1949])

und eines schlechten Wasserstoff-Akzeptors auf den Aktivitäts-Koeffizienten einiger Ionen der Alkali-Gruppe. Das stark hydratisierte Lithium-Ion (Pufferung durch Wassermantel!) wird in beiderlei Richtung wesentlich weniger beeinflusst als das größere, wenig hydratisierte Kalium-Ion. Die $-\text{COOH}$ -Gruppe (Phosphorsäure-Reste verhalten sich analog) reagiert als guter Wasserstoff-Akzeptor mit dem stark hydratisierten Lithium-Ion unter Wasserstoffbrücken-Bildung und Ausrichtung seiner Hydratwasser-Molekeln gemäß:



Gregor und *Bregman* führen die Umkehrung der Adsorptions-Reihe der Alkali-Ionen bei Phosphorsäure- und Carbonsäure-Harzen im Vergleich zu Sulfonsäure-Harzen auf Polarisationserscheinungen dieser Art zurück.

(Polarisationsreihe: $\text{PO}_4^{3-} > \text{COO}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{SO}_4^{2-}$).

Wir kommen nunmehr auf einige Faktoren zu sprechen, die in diesem Zusammenhang wichtig sind, aber gleichwohl nur kurz erwähnt werden sollen, da sie an anderer Stelle und in anderem Zusammenhang vom Verfasser schon behandelt und an Hand von Beispielen erläutert worden sind³⁾.

Säure- bzw. Basenstärke

Bei polyfunktionellen Ionenaustauschern besitzen die Anker-Gruppen bekanntlich eine unterschiedliche Säure- bzw. Basenstärke. Je nach dem Grade der Absättigung mit Basen- bzw. Säure-Ionen weisen die verbleibenden H^+ - bzw. OH^- -Ionen oft bevorzugtes Bindungsvermögen für gewisse ionisierbare Stoffe auf, zumal bei entsprechenden Verschiedenheiten im basischen bzw. sauren Charakter des Adsorptivs. In Verbindung mit einem passenden pH der Außenlösung (Puffer) kann man auf diese Weise die Selektivität für eine bestimmte Ionenart abwandeln — auch Art und Größe des zur Teilabsättigung angewandten Kations und der damit zugleich auch variierte Quellungs Zustand des Harzes gehen dabei ein —; erinnert sei an das Beispiel der Trennung der Hexon-Basen nach *Wieland* mittels eines teilweise Kalium-beladenen Wofatits C.

Arbeitsgeschwindigkeit

Weniger bekannt ist die Tatsache, daß auch der erhebliche Unterschied in der Arbeitsgeschwindigkeit von Ionenaustauschern z. B. in der Wasserstoff-Form (Sulfonsäure- im Vergleich zu Carbonsäure-Harzen) bei einer entsprechenden Versuchsanordnung zur Erzielung selektiver Trennwirkungen herangezogen werden kann.

Vorbehandlung

Um eine willkürliche Beeinflussung der Selektivität von Ionenaustauschern handelt es sich auch bei der Vorbehandlung des Austauscher- oder Adsorptions-Harzes (man wählt hierzu oft einen sogenannten Harz-Adsorber oder sonst geeigneten Träger) mit analytischen, spezifischen Reagenzien, die für Schwermetall-Ionen gebräuchlich sind. In diesem Zusammenhang sind ferner die *Gregor*-schen Chelat-Harze zu erwähnen, die Carbonsäure-Gruppen neben Amin-Resten tragen sowie die biologisch wichtigen π -Komplexe von *Bersin*. Bezüglich der Möglichkeiten, die auf Komplex-Bildung oder der Kuppelung mit einer Folgereaktion beruhen, kann hier gleichfalls eine kurze Erwähnung genügen.

Molekel-Sieb

Die eine Gruppe von Wirkungen dieser Art fällt unter den Begriff „Molekel-Sieb“, d. h. die Anwendung von Ionenaustauschern bestimmter Porenweite. Man wählt entweder einen engporigen Austauscher, um nur die echten Elektrolyte zu adsorbieren und die Riesen-Ionen oder Kolloide unadsorbiert durchzulassen, da sie nicht in dessen Poren einzudringen vermögen, oder man „filtriert“ unter Verwendung eines zur Allgemein-Adsorption befähigten, besonders weitporigen und Austausch-inaktiven Harzes, z. B. des E-Harztyps, die großmolekularen Stoffe bzw. Kolloide ab unter Durchlassen der echten Molekular-Elektrolyte.

³⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 17 [1954].

Literatur

- G. V. Austerweil, Bull. Soc. chim. France, Mém. (5) 17, 1120 [1950].
W. C. Bauman u. J. Eichhorn, J. Amer. chem. Soc. 69, 2830 [1947].
O. D. Bonner u. W. H. Payne, J. phys. Chem. 58, 183 [1954].
G. E. Boyd u. B. A. Soldano, Z. Elektrochem. Nr. 3, 57, 162 [1953];
J. Amer. chem. Soc. 75, 6091 [1953].
J. I. Bregman, Ann. N. Y. Acad. Sci. 57, 125 [1953/54].
W. Buser, P. Graf u. W. F. Grütter, Chimia 9, 73 [1955].
J. I. Coates u. E. Glueckauf, J. chem. Soc. [London] 1947, 1308.
C. W. Davies u. G. Thomas, J. chem. Soc. [London] 1951, 2624.
H. Deuel, L. Anyas-Weisz u. J. Solms, Experientia 7, 294 [1951].
H. Deuel, K. Hutschneker u. J. Solms, Z. Elektrochem. 57, 175 [1953].
H. Deuel u. K. Hutschneker, Chimia 9, 49 [1955].
G. Dickel u. K. Titzmann, diese Ztschr. 64, 450 [1951].
J. F. Duncan, Proc. roy. Soc. (A) 214, 344 [1952].
E. Ekedahl, E. Högfeldt u. L. G. Sillén, Acta chem. scand. 4, 556, 828 [1950]. Nature [London] 166, 723 [1950]. Ebenda 167, 714 [1951].
E. N. Gapon, J. allg. Chem. (Russ.) 3, (65) 144 [1933].
E. Glueckauf, Proc. roy. Soc. (A) 186, 35 [1946]. J. chem. Soc. [London] 1302 [1947]. Discuss. Faraday Soc. 7, 12 [1949]. Proc. roy. Soc. (A) 214, 207 [1952]. Preprint Conference Soc. of Chem. Industry, London, 5. April 1954, S. 27.
H. P. Gregor, J. Amer. chem. Soc. 70, 1293 [1948].
H. P. Gregor, M. Taifer u. E. I. Becker, Abstracts of the 117th Meetg. of the Amer. chem. Soc. March-April 1950, p. 7G.
H. P. Gregor u. L. Afarel, Abstracts of the 118th Meetg. of the Amer. chem. Soc. Sept. 1950, p. 7G.
H. P. Gregor, J. Amer. chem. Soc. 73, 643, 3537 [1951].
H. P. Gregor, F. Gutoff u. J. I. Bregman, J. Colloid Sci. 6, 245 [1951].
H. P. Gregor u. M. Frederick, Ann. N. Y. Acad. Sci. 57, 87 [1953/54].
R. Grießbach, diese Ztschr. 66, 17 [1954].
F. Helfferich, diese Ztschr. 67, 13 [1955].
E. Högfeldt, E. Ekedahl u. L. G. Sillén, Acta chem. scand. 4, 1471 [1950].
E. Högfeldt, Acta chem. scand. 5, 1400 [1951].
J. A. Kitchener, Preprint Conference Soc. of Chem. Industry, London, 5. April 1954, S. 17.
T. R. E. Kressman, J. phys. Chem. 56, 118 [1952].
A. J. P. Martin u. R. L. M. Synge, Biochem. J. 35, 1358 [1941].
St. W. Mayer u. E. R. Tompkins, J. Amer. chem. Soc. 69, 2866 [1947].
K. W. Pepper u. D. Reichenberg, Z. Elektrochem. 57, 183 [1953].
D. Reichenberg, K. W. Pepper u. D. J. McCauley, J. chem. Soc. [London] 1951, 493.
R. W. Richardson, Nature [London] 164, 916 [1949]. J. chem. Soc. [London] 1951, 910.
L. G. Sillén, Ark. Kem., Mineralog. Geol. 22 A, Nr. 15, 1 [1946].
L. G. Sillén u. E. Ekedahl, ebenda 22 A, Nr. 16, 1 [1946].
L. G. Sillén u. E. Ekedahl, Ark. Kem., Mineralog. Geol. 23 A, Nr. 4, 1 [1947].
L. G. Sillén, Ark. Kem., Mineralog. Geol. 2, Nr. 34 u. 35, 477, 499 [1950].
D. W. Simpson u. W. C. Bauman, Ind. Engng. Chem. 46, 1958 [1954].
W. Stumm, Dissert. Zürich 1952. „Versuche zur analytischen Anwendung von Austauschharzen“.
D. E. Weiß, Nature [London] 166, 66 [1950].
R. M. Wheaton u. W. C. Bauman, Ann. N. Y. Acad. Sci. 57, 159 [1953/54]; Ind. Engng. Chem. 45, 228 [1953].

Eingeg. am 5. September 1955 [A 680]

Entfernung von Sauerstoff aus Lösungen mit Hilfe von Redoxharzen (Elektronenaustauschern)

Von Priv.-Doz. Dr. G. MANECKE, Berlin

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

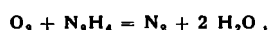
Der in wässrigen Lösungen bzw. Wasser gelöste Sauerstoff kann mit Hilfe von Redoxharzen, die durch Polykondensation von Hydrochinon, Phenol und Formaldehyd hergestellt werden, entfernt werden. Die Redoxharze sind durch Reduktion regenerierbar. Nach diesem Verfahren gelingt die chemische Sauerstoff-Entfernung aus Lösungen bzw. Wasser ohne Zusatz von Chemikalien, d. h. ohne Erhöhung des Elektrolyt-Gehaltes der Lösungen bzw. des Wassers.

Die Entfernung von Sauerstoff aus Lösungen erreicht man im Laboratorium meist dadurch, daß Sauerstoff-freier Stickstoff durch die betreffenden Lösungen hindurchgeblasen wird. Dieses Verfahren ist in der großtechnischen Praxis gescheitert¹⁾. Die Entfernung des Sauerstoffs aus dem Kesselspeisewasser ist nach wie vor ein wichtiges technisches Problem, an dem noch immer gearbeitet wird. Der technischen Anwendung stehen prinzipiell zwei Methoden zur Verfügung. 1.) die mechanische Wasserentgasung, 2.) die chemische Sauerstoff-Entfernung.

Zur weit verbreiteten mechanischen Entgasung läßt man das Wasser mit oder ohne Anwendung von Vakuum und mit oder ohne Zufuhr von Wärme über große Flächen rieseln. Hierbei kommt man bis auf etwa 0,025 mg/l Restgehalt an Sauerstoff²⁾.

Bei der chemischen Sauerstoff-Entfernung reagiert der Sauerstoff mit chemischen Zusätzen und wird so aus den Lösungen bzw. dem Wasser entfernt. So kann der Sauerstoff an der Oberfläche zugesetzter Eisen-Späne chemisch gebunden werden³⁾. Bei Zugabe von Sulfiten oder, falls alkalische Wässer vorliegen, bei Zugabe von Schwefeldioxyd reagiert der Sauerstoff mit den Alkalisulfiten unter Bildung von Alkalisulfaten⁴⁾. Natriumhydrosulfit⁴⁾ bzw. Natriumphosphit⁵⁾ wird durch Sauerstoff-Einwirkung zu Natriumsulfat bzw. Natriumphosphat oxydiert. Bei allen diesen Zusätzen wird der Elektrolyt-Gehalt des Wassers erhöht.

Das beste z. Z. angewandete Verfahren zur chemischen Sauerstoff-Entfernung beruht auf der Zugabe von Hydrazin⁶⁾. Es reagiert mit dem Sauerstoff nach der Gleichung



¹⁾ DRP. 361951 Kl. 13b 18; Vereinigung der Großkesselbesitzer: Speisewasserpflege S. 54/57; Wärme 49, 543 [1926].

²⁾ Vereinigung der Großkesselbesitzer: Richtlinien für die Aufbereitung von Kesselspeisewasser und Kühlwasser. 4. Aufl. Essen, Vulkan-Verlag Dr. W. Classen 1950.

³⁾ Chemische Entgasung von Kesselspeisewasser Mitt. V. G. B. 1932 Heft 38, S. 170; Z. VDI 79, 763 [1935].

⁴⁾ Hydrosulfitentgasung bei niedrigem Restsauerstoffgehalt; Mitt. V. G. B. 1939, Heft 72, S. 27.

⁵⁾ A. Splittgerber, Mitt. V. G. B. 1938, H. 68, S. 192.

so daß nach der Sauerstoff-Entfernung keine Erhöhung des Salzgehaltes des Wassers eintritt. Ein weiterer Vorteil ist die größere Umsetzungsgeschwindigkeit als bei allen anderen bisher angewendeten chemischen Zusätzen.

Bei allen hier erwähnten Methoden werden dem Wasser Reduktionsmittel und zwar meist im Überschuß zugesetzt, um eine restlose Entfernung des Sauerstoffs zu erreichen. Es fehlte nicht an Vorschlägen, den Sauerstoff ohne Chemikalienzusatz aus Wässern chemisch zu entfernen. In den Auszügen deutscher Patentanmeldungen⁶⁾ findet man zwei Anmeldungen der IG-Farbenindustrie Sauerstoff aus Wässern zu entfernen, indem man das Wasser entweder über Kationaustauscher leitet, die mit leicht in eine höhere Oxydationsstufe übergehenden Metall-Ionen beladen sind, oder indem man Wässer mit großoberflächigen Kunstharzgallerten behandelt. Die Kunstharzgallerten gehen dabei durch Oxydation in eine chinoide Struktur über.

G. F. Mills und B. N. Dickinson⁷⁾ arbeiten mit Hilfe von Anionenaustauschern, auf denen Kupfer bzw. Silber metallisch niedergeschlagen wird. Die feinverteilten metallischen Niederschläge reagieren mit dem Sauerstoff, die entstehenden Metall-Austauscherharz-Komplexe können mit einem geeigneten Reduktionsmittel dann wieder regeneriert werden. Diese Austauscherkolonnen sind aber für saure Lösungen nicht anwendbar, da hierbei die Metallkationen aus dem Harz herausgeschwemmt werden.

Wie wir in vorhergehenden Veröffentlichungen beschrieben haben, ist es uns gelungen, durch Polykondensation von mehrwertigen Phenolen Redoxharze (Elektronen-

⁶⁾ Control Commission for Germany (BE): Auszüge deutscher Patentanmeldungen Bd. II, Seite 447.

⁷⁾ G. F. Mills u. B. N. Dickinson, Ind. Engng. Chem. 41, 2842 [1949].