

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

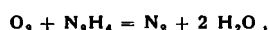
Der in wässrigen Lösungen bzw. Wasser gelöste Sauerstoff kann mit Hilfe von Redoxharzen, die durch Polykondensation von Hydrochinon, Phenol und Formaldehyd hergestellt werden, entfernt werden. Die Redoxharze sind durch Reduktion regenerierbar. Nach diesem Verfahren gelingt die chemische Sauerstoff-Entfernung 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: Speisewasserpflanze 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 Patentanmeldungen^{*)} 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.

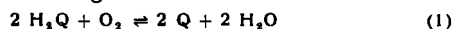
Wie wir in vorhergehenden Veröffentlichungen beschrieben haben, ist es uns gelungen, durch Polykondensation von mehrwertigen Phenolen Redoxharze (Elektronen-

^{*)} 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].

austauscher)⁸⁾ herzustellen. Das Kondensationsprodukt aus Hydrochinon, Phenol und Formaldehyd erwies sich als chemisch besonders stabil. Es wurde daher von uns auf seine Verwendungsmöglichkeit zur Sauerstoff-Entfernung aus Lösungen untersucht, insbes. da dieses Produkt nach unserer Erfahrung zu den im sauren und im neutralen Gebiet chemisch beständigsten bisher bekanntgewordenen Redoxharzen⁹⁾ zählt.

Läßt man Sauerstoff auf das frisch reduzierte Redoxharz einwirken, so könnte folgende Bruttoreaktion stattfinden:



Das Redoxharz liegt in der Hydrochinon-Form (H_2Q) vor und wird vom Sauerstoff zum Chinon (Q) aufoxydiert. Bei dieser Betrachtung fassen wir das hochpolymere Redox-System aufgebaut aus einer Vielzahl verbundener monomerer Redoxmolekeln auf. Dabei nehmen wir an, daß sich diese einzelnen Redox-Systeme wie in der Lösung nicht nennenswert beeinflussen.

Die Gleichgewichtskonstante errechnet sich für diese Reaktion aus den beiden Redoxnormalpotentialen E_{O_2} für das Harz und E_{O_2} für den Sauerstoff

$$E_{\text{O}_2} - E_{\text{O}_2} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{\text{Q}}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}_2\text{Q}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} = \frac{RT}{4F} \ln K$$

$$\ln K = \frac{4F}{RT} (E_{\text{O}_2} - E_{\text{O}_2}), \quad (2)$$

wobei K die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ist. Setzt man für $E_{\text{O}_2} = 1,23 \text{ V}$ und $E_{\text{O}_2} = 0,7 \text{ V}$ ein⁸⁾, so erhält man für $K = 3 \cdot 10^{36}$. Das Gleichgewicht würde somit auf der rechten Seite der Gl. (1) liegen.

Die angegebene Reaktionsgleichung (1) ist eine der Möglichkeiten für den Ablauf der Reaktion. Die Untersuchung des Reaktionsmechanismus soll Gegenstand einer weiteren Veröffentlichung sein.

Die praktische Anwendung dieser Redoxharze zur Sauerstoff-Entfernung hängt jedoch ebenfalls davon ab, ob die Reaktionsgeschwindigkeit groß genug ist. Dies festzustellen war unsere Aufgabe.

Die Untersuchung geschah auf zweierlei Weise.

1.) Nach einer dynamischen Methode: ausgesiebte Redoxharzkörner wurden in eine Kolonne gepackt, die Sauerstoff-haltige Lösung durchfloß diese Kolonne. Der Sauerstoff-Gehalt der ausfließenden Lösung wurde analytisch bestimmt.

2.) Nach einer statischen Methode: in einem geschlossenen System wurde die Sauerstoff-Aufnahme des Redoxharzes aus einem Luftreservoir volumetrisch verfolgt. Das gekörnte Harz war hierbei mit der Lösung bedeckt.

Experimenteller Teil

Zur Darstellung des Redoxharzes wurden 5,5 g Hydrochinon und 4,7 g Phenol in 30 cm³ Alkohol gelöst, anschließend 6 cm³ HCl konz. und 12 cm³ Formalin-Lösung hinzugegeben und das Reaktionsgemisch bei 60 °C im zugedeckten Becherglas erhitzt. Die Kondensation verlief in ca. 1 1/2 h, bei gleicher Temperatur wurde weitere 3 h nachgehärtet. Das Kondensationsprodukt wurde im Mörser zerkleinert, gewässert und in entsprechende Fraktionen ausgesiebt, diese im Soxhlet mit Methanol ca. 3 h extrahiert bis das Lösungsmittel aus den Extraktionshülsen klar und nicht gefärbt abfloß. Das Präparat wurde darauf mit destilliertem Wasser gründlich gewässert bis kein Methanol mehr gefunden werden konnte, mit 1 n H_2SO_4 angesäuert und mehrmals mit n/10 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung in 1 n H_2SO_4 aufoxydiert und wieder reduziert. Die Reduktion geschah in 1 n H_2SO_4 mit 5proz. TiCl_3 -Lösung. Die Redoxkapazität des Harzes betrug ca. 4 mA/g⁸⁾.

Das Redoxharz mit einer Korngröße von 0,5 bis 0,2 mm wurde in eine senkrecht stehende, unten mit einer Glassinterplatte ab-

geschlossene Glaskolonne von 3 cm Innendurchmesser und 70 cm Höhe gefüllt. Die Schütthöhe betrug 60 cm, die Gesamtreduoxkapazität⁹⁾ 1,5 Äquivalente. Auf die Kolonne wurde ein Vorratsgefäß aufgesetzt, aus dem die Lösung in die Kolonne, die außerdem von einem Heizmantel umgeben war, hineinfloß. Das Flüssigkeitsniveau in der Kolonne befand sich stets über dem Redoxharz. Die aus der Kolonne herausfließende Lösung wurde durch einen kleinen Schlangenkühler, der mit Wasser von 20 °C aus einem Thermostaten gespeist wurde, und durch eine Glasrohrspirale in eine Meßzelle geleitet. Die Glasrohrspirale war als elastische Verbindung zur Meßzelle notwendig, da die ganze Apparatur in einem Stück verschmolzen war. Die quantitative Sauerstoff-Gehaltsbestimmung wurde nach einer elektrochemischen Methode¹⁰⁾ vorgenommen. Als Elektrodenpaar wurde Gold und Blei verwendet. Gemessen wurde die Stromstärke dieses galvanischen Elementes, die als Diffusionsgrenzstrom der O_2 -Reduktion der Konzentration des Sauerstoffs der in der Meßzelle sich befindlichen Lösung proportional ist. In der Meßzelle befand sich ein 65 cm langer spiralförmig aufgewickelter Golddraht (\varnothing 0,5 mm), der als Kathode¹¹⁾ diente. Als Anode¹¹⁾ wurde ein Bleistab verwendet. Anoden- und Kathodenraum waren durch ein eingeschmolzenes Tondaphragma voneinander getrennt. Der Anodenraum war mit einer Standard-Acetat-Lösung gefüllt, durch die ein Stickstoff-Strom geblasen wurde. Die Meßzelle (Kathodenraum) hatte einen Inhalt von ca. 10 cm³. Man rührt in der Meßzelle magnetisch mit Hilfe eines mit Vinidur überzogenen Eisenstäbchens. Zur Fernhaltung einer Gegendiffusion des Luftsauerstoffs in die Meßzelle leitete man die Lösung aus der Meßzelle über eine 25 cm lange Glaskapillare (\varnothing 0,8 mm) ab. Mit Hilfe eines Quetschhahnes, der sich am Ende der Glaskapillare befand, wurde die Durchflußgeschwindigkeit reguliert. Als Lösung wurde eine n/10 Phosphat-Pufferlösung ($p_{\text{H}} = 7$) verwendet, die mit reinsten Merck-Reagenzien hergestellt worden war.

Die Eichung der Meßzelle geschah mit der gleichen Pufferlösung, durch die Stickstoff-Luftgemische bekannten Sauerstoff-Gehaltes durchgeblasen wurden. Auf diese Weise konnte der Sauerstoff-Gehalt der Pufferlösung jeweils festgelegt werden. Dabei wurde vor die Meßzelle statt der Redoxkolonne ein Gefäß mit der Pufferlösung geschaltet, durch die die Stickstoff-Luftgemische geleitet wurden. Der Eichstrom betrug bei einer Lösung mit 0,0004 mg O_2 /l 0,8 μA , mit 0,009 mg O_2 /l 2,7 μA und mit 0,042 mg O_2 /l 9,9 μA . Die Eichung ergab eine reproduzierbare lineare Abhängigkeit zwischen Strom und Sauerstoff-Gehalt der Pufferlösung. Die Eichgerade ging aber nicht durch den Nullpunkt. Es wurde daher angenommen, daß Spuren irgendeines Redoxsystems sich in der Pufferlösung befanden, oder daß beim Eichern ein unkontrollierbarer reproduzierbarer Sauerstoff-Einbruch stattfand, der einen konstanten Reststrom ergab, der sich zu sämtlichen Meßwerten der Eichung addierte. Der Schnittpunkt der Meßgeraden mit der Ordinate wurde daher als Nullpunkt angenommen, d. h. die gesamte Eichgerade wurde um diesen Reststrom gesenkt. Der Meßstrom lag nach Passieren der Lösung durch die frisch reduzierte Kolonne bei 0,005 μA , so daß die hier angegebenen Sauerstoff-Gehalte der Lösung (siehe Bild 1) infolge der vorgenommenen Senkung der Eichgeraden Höchstwerte darstellen. Es ist durchaus möglich, daß die Sauerstoff-Gehalte sogar tiefer liegen. Beim Durchschicken eines Stickstoff-Stromes mit einem analytisch nicht mehr nachweisbaren Sauerstoff-Gehalt¹²⁾ durch die Lösung wurde ein reproduzierbarer Strom von 0,75 μA gemessen, der also fast dem genannten Reststrom entspricht.

Eine andere Methode für die Bestimmung derart geringer Sauerstoff-Mengen, die bei unseren Untersuchungen anwendbar wäre, war uns nicht bekannt.

Bei der statischen Untersuchungsmethode befanden sich 5 g Redoxharz (ca. 20 mA Redoxkapazität) der gleichen Körnung wie bei dem oben beschriebenen Versuch in einem 200 cm³ Kolben, a) bedeckt mit 50 cm³ Phosphat-Pufferlösung $p_{\text{H}} = 7$. Ein kurzer Mipolamschlauch stellte die Verbindung zwischen Kolben und den Gasmeßbüretten dar. Als Nivellierflüssigkeit wurde Quecksilber verwendet. Der Kolben wurde auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Die Volumina wurden jeweils auf 760 mm Hg und 20 °C reduziert.

Ergebnisse

Die erste Methode ergab folgende Resultate. Bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 6 cm³/min einer n/10 Phosphat-Pufferlösung ($p_{\text{H}} = 7$) durch die frisch reduzierte

¹⁰⁾ F. Tödt, diese Ztschr. 67, 266 [1955].

¹¹⁾ Der Golddraht wird als Kathode bezeichnet, weil hier ein kathodischer Vorgang stattfindet und das Blei als Anode, weil der Vorgang hier ein anodischer ist. An der Goldkathode befindet sich jedoch der positive Pol des Elementes.

¹²⁾ Auf Grund der Angabe der Lieferfirma nicht mehr nachweisbar.

⁸⁾ G. Manecke, Z. Elektrochem. 57, 189 [1953]; 58, 363 und 369 [1954].

⁹⁾ H. G. Cassidy, M. Ezrin u. I. H. Updegraff, J. Amer. chem. Soc. 75, 189 [1953]. B. Sansoni, Naturwissenschaften. 47, 212 [1954].

Redoxkoloöne bei 20 °C betrug der Sauerstoff-Gehalt der ausfließenden Lösung höchstens $5 \cdot 10^{-5}$ mg O_2/l ¹³⁾. Nach Durchfluß von etwa 10 l stieg der Sauerstoff-Gehalt rasch an (siehe Bild 1, Kurve 1), so daß bereits ein Sauerstoff-Durchbruch auftrat, nachdem erst ein kleiner Teil der Gesamtreduktionskapazität verbraucht war. Unterbrach man den Durchfluß für 24 h, so erholte sich die Kolonne, indem

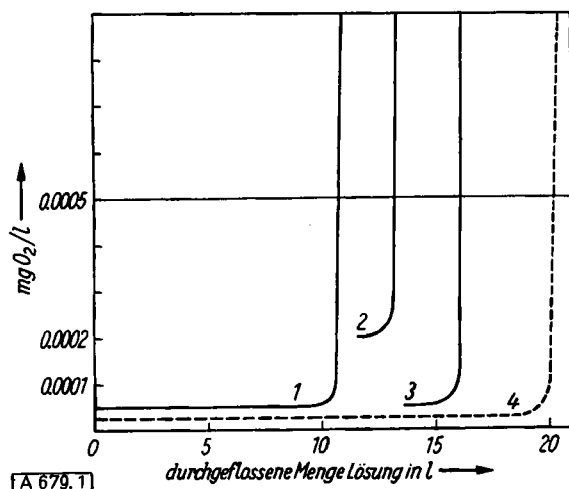


Bild 1
Durchbruchskurven des Sauerstoffs beim Durchfluß einer Sauerstoff-haltigen Lösung durch eine frisch reduzierte Redoxharzkolonne

wahrscheinlich die aufoxydierten Außenschichten der Harzkörner mit tieferen Schichten derselben in einer langsamen Reaktion auf irgendeine Weise reagieren und somit die Außenschichten nach einer gewissen Zeit nun weniger aufoxydiert vorliegen. Läßt man nach dieser Unterbrechung wiederum die Lösung durch die Kolonne fließen, so erhält man eine Lösung mit einem Sauerstoff-Gehalt von höchstens $20 \cdot 10^{-5}$ mg O_2/l (Kurve 2), der Sauerstoff-Durchbruch tritt nach ca. 1,5 l ein. Unterbricht man für längere Zeit (dreimal 24 h), so geht die Erholung noch weiter, so daß man zu Anfang wiederum eine Lösung mit einem Sauerstoff-Gehalt von höchstens $5 \cdot 10^{-5}$ mg O_2/l erhält (Kurve 3). Nach Durchfluß von ca. 1,5 l trat wiederum Sauerstoff-Durchbruch ein. Nach einem Durchfluß von insgesamt 20 l Lösung konnte der O_2 -Gehalt selbst nach Erholung der Redoxkolonne über einige Tage höchstens auf $2 \cdot 10^{-3}$ mg O_2/l herabgedrückt werden, wobei nach ca. 1 l der Sauerstoff durchbrach.

Die Herabsetzung der Durchflußgeschwindigkeit auf 3 cm³/min ergab keine Verbesserung. Bei Verwendung einer frisch regenerierten Redoxkolonne konnte bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 20 cm³/min eine Lösung mit einem Sauerstoff-Gehalt von höchstens $1 \cdot 10^{-3}$ mg O_2/l hergestellt werden. Hierbei trat jedoch der Sauerstoff-Durchbruch bereits nach 2 l Durchfluß ein.

Offenbar ist also bei 20 °C die Geschwindigkeit der Reaktion O_2 -Redoxharz bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit des O_2 im Austauschharz gering.

Es wurde daher versucht durch Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Diffusionsgeschwindigkeit zu erhöhen. Es gelang bei 45 °C und einer Durchflußgeschwindigkeit von 8 cm³/min den Sauerstoff-Gehalt der durchfließenden Lösung noch weiter herabzusetzen.

¹³⁾ Es bleibt dabei noch offen, ob nicht andere an der Meßelektrode reduzierbare Substanzen entstehen, die diese Sauerstoff-Durchbrüche vortäuschen.

Er betrug hier höchstens $2,5 \cdot 10^{-5}$ mg O_2/l (Kurve 4). Der erste Sauerstoff-Durchbruch zeigte sich bei ca. 19 l. Während dieser sowie auch der vorhergehenden Untersuchungen, die sich jeweils über mehrere Tage erstreckten, konnte die Redoxkolonne sich über Nacht erholen. Bei der Durchflußgeschwindigkeit von 12 cm³/min stieg der Sauerstoff-Gehalt der ausfließenden Lösung auf $20 \cdot 10^{-5}$ mg O_2/l und bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 25 cm³/min auf $5 \cdot 10^{-3}$ mg O_2/l . In beiden Fällen war die Säule in frisch reduziertem Zustand (Reaktionstemperatur ebenfalls 45 °C.) Bei diesen Durchflußgeschwindigkeiten stieg der Sauerstoff-Gehalt der herausfließenden Lösung nach ca. 3 bzw. 2 l Durchfluß rasch an.

Bei höherer Temperatur kann man somit trotz größerer Durchflußgeschwindigkeit den Sauerstoff-Gehalt der Lösung noch weiter herabsetzen. Dieses sowie die größere Durchbruchskapazität zeigen an, daß bereits bei der Erhöhung der Reaktionstemperatur um 25 °C anscheinend eine Erhöhung der Reaktions- bzw. Diffusionsgeschwindigkeit stattfindet. Hierbei muß aber in Betracht gezogen werden, daß schon die Temperaturerhöhung auf 45 °C den Sauerstoff-Gehalt der Lösung um ca. 25% senkt. Bei einer weiteren Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 95 °C schien das Harz nicht mehr chemisch beständig zu sein.

Bei der zweiten Arbeitsweise (statische Methode) konnte ebenfalls festgestellt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit Sauerstoff-Redoxharz bei 20 °C gering ist.

h	verbrauchte cm ³ Sauerstoff
120	13,5
240	21,5
600	30,5
960	32,0

Tabelle 1

In der Tabelle sind die Ergebnisse dieser Untersuchung aufgezeichnet. Eine Redoxharzmenge von 20 mÄ Gesamtredoxkapazität zeigte bereits nach der Aufnahme von 5 mÄ Sauerstoff eine derart langsam verlaufende Reaktion, daß der Versuch abgebrochen wurde. In den ersten 5 Tagen wurden 2 mÄ Sauerstoff aufgenommen, woraufhin die Reaktionsgeschwindigkeit sich immer mehr verlangsamte.

Die Untersuchungen haben somit ergeben, daß das Redoxharz, aufgebaut auf dem Redoxsystem Hydrochinon-Chinon mit dem Sauerstoff reagiert. Für die technische Verwendung wäre jedoch ein chemisch beständiges Redoxharz zu synthetisieren, das bei möglichst niedrigem Normalpotential eine größere Reaktionsgeschwindigkeit mit Sauerstoff aufweist. Verwendet man jedoch einen großen Überschuß von unserem Redoxharz, so ist es für Laboratoriumszwecke ein durchaus brauchbares und bequemes Mittel zur Sauerstoff-Entfernung aus Lösungen. Es scheint auch, daß man mit dem frisch reduzierten Redoxharz bei vernünftigen Durchflußgeschwindigkeiten die Lösungen weitgehender und schneller von Sauerstoff befreien kann, als es bei der sonst üblichen Methode des Durchleitens von Sauerstoff-freiem Stickstoff der Fall ist (siehe experimenteller Teil).

Dr. K. Vetter danke ich für die Diskussion zu diesem Thema, ebenso Dr. W. Schwarz für Hinweise im Zusammenhang mit der elektrochemischen Sauerstoff-Bestimmung und W. Kolmitt für die Hilfe bei den experimentellen Untersuchungen.

Eingeg. am 13. Juli 1955 [A 679]