

Ionensiebe

Kapillareigenschaften verschieden vernetzter Anionenaustauscher auf Kunstharzbasis

Von Dr.-Ing. E. BLASIUS, Dipl.-Ing. H. PITTACK und Dr. rer. nat. M. NEGWER,

Anorganisch-Chemisches Institut der Techn. Universität Berlin-Charlottenburg

Um die Grenzen der Anwendungsmöglichkeit von Ionenaustauschern zur Trennung verschieden großer Ionen näher festzulegen, wurden die Kapillareigenschaften stark basischer Anionenaustauscher sowie eines stark sauren Kationenaustauschers untersucht. Eine Trennmethode für kleinere Mengen Mo und W wurde ausgearbeitet, bei der die leichte Bildung des verhältnismäßig großen Borwolframat-Ions ausgenutzt wird.

In neuerer Zeit wurden häufig für Trennungen unterschiedlich großer Ionen Ionenaustauscher insbes. auf Kunstharzbasis verwendet, wobei die sterische Hinderung gegenüber großen Ionen, hervorgerufen durch die Poren der Austauscher, ausgenutzt wird¹⁻¹³). Diese Harze stellen poröse Gele mit großer Oberfläche dar.

Untersucht wurden Polystyrol-Divinylbenzol-Polymerisate, bei denen die Menge Divinylbenzol in Prozent als Maß für die Vernetzung angesehen wird. Mit steigendem Vernetzungsgrad wird die Maschenweite des räumlichen Netzwerkes geringer. Die in diesem Netzwerk vorhandenen Kapillarräume (Poren) werden bei einem normal vernetzten Harz mit ca. 10–20 Å \varnothing angenommen^{14, 15}).

Elektronenmikroskopische Untersuchung

Einen Einblick in die Verteilung der Poren und ihre Größe geben elektronenmikroskopische Aufnahmen. Derartige Untersuchungen wurden zuerst durch Griebach¹⁶) bekannt.

Die folgenden Aufnahmen von Permutit-ES, Cl-Form, normal vernetzt, wurden von Dr. A. M. D'Ans¹⁶) an Präparaten, die in unserem Arbeitskreis hergestellt wurden¹⁷), aufgenommen. Hierzu wurde der Austauscher mit dem Hexachloroplatinat-(IV)-Komplex bis zur Sättigung beladen, gewaschen und anschließend das Platin mit alkalischer Hydrazinsulfat-Lösung zu Metall reduziert.

Herstellung der elektronenmikroskopischen Präparate:

Von den Oberflächen der im Exsikkator getrockneten Austauscherkugeln wurden Abdrücke hergestellt, wobei Kunstharzteilen mit eingelagertem Pt von den Kugeln abgerissen werden und an der Abdruckfolie haften bleiben. Diese Pseudoabdrücke wurden dann mit SiO senkrecht bedampft und nach dem Lösen der Abdruckfolie im Elektronenmikroskop betrachtet.

Bild 1 zeigt ein solches abgerissenes Harzteilehen bei 45000-facher Vergrößerung (elektronenoptisch 15000), Bild 2 und 3 ein Teilchen von einer anderen Harzkugel bei 60000-facher Vergrößerung (elektronenoptisch 30000) und einen Ausschnitt daraus bei einer elektronenoptischen Vergrößerung von 100000.

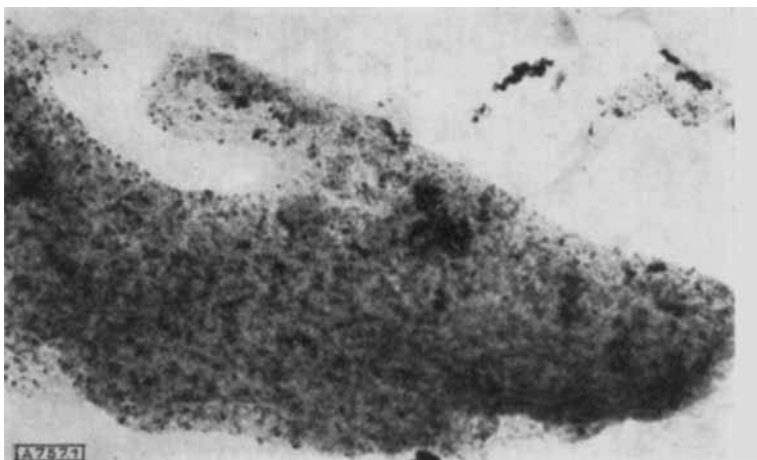


Bild 1

Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Harzteilehens mit eingelagertem Platin (Vergr. 45000-fach, elektronenoptisch 15000-fach)

An den Aufnahmen sieht man, daß die ausgeschiedenen Platin-Teilchen zu mehr oder weniger großen Aggregaten in das schwammige Grundmaterial eingelagert sind. An stereoskopischen Aufnahmen ist die räumliche Anordnung der Aggregate gut zu erkennen. Die kleinsten noch ausmeßbaren, statistisch am häufigsten auftretenden Aggregate haben eine Größe von 20–30 Å. Da anzunehmen ist, daß die Platin-Aggregate das Lumen der Poren erfüllen, wird deren durchschnittliche Größe etwa bei den gleichen Werten liegen.

Der Vergleich von Bild 1 und 2 zeigt, daß bei zwei Kugeln desselben Materials die Verteilung der Aggregate unterschiedlich sein kann. Dies ist durch Inhomogenitäten im Harz, die durch die Polymerisation bedingt sind, zu erklären.

Die durchschnittliche Größe und Verteilung von Poren in Gelen kann durch Auswertung von Be- und Entfeuchtungsisothermen auf Grund von Kapillargesetzen bestimmt werden¹⁸⁻²⁰). Die Aufnahme von Druck-Konzentrationsdiagrammen an Silicaten mit Ionen-

¹) N. C. Cernescu, Dissert. Zürich 1933.

²) R. Kunin u. R. J. Myers, Discuss. Faraday Soc. 7, 114 [1949].

³) R. W. Richardson, J. chem. Soc. [London] 1951, 910.

⁴) T. R. E. Kressman, J. physik. Chem. 56, 118 [1952].

⁵) H. Deuel, J. Solms u. L. Anyas-Weisz, Helv. chim. Acta 33, 2171 [1950].

⁶) O. Samuelson u. F. Gärtner, Acta. chem. scand. 5, 596 [1951].

⁷) J. Büchi u. F. Furrer, Arzneimittelforsch. 3, 1 [1953].

⁸) T. R. E. Kressman u. J. A. Kitchener, J. chem. Soc. [London] 1949, 1208.

⁹) R. Kunin, Analytic. Chem. 21, 93 [1949].

¹⁰) O. Samuelson, Svensk. kem. Tidskr. 57, 158 [1945]; Svensk. Papperstidn. 46, 583 [1943].

¹¹) J. W. Ryznar, Ind. Engng. Chem. 36, 821 [1944].

¹²) J. A. Ayres, J. Amer. chem. Soc. 69, 2879 [1947].

¹³) K. T. Williams u. C. M. Johnson, Analytic. Chem. 16, 23 [1944].

¹⁴) H. F. Walton, J. Franklin Inst. 232, 344 [1941].

¹⁵) a) E. L. Streetfild, Chem. and Ind. 46, 1214 [1953]; b) R. Griebach u. A. Richter, Kolloid-Z. 146, 107 [1956]; c) R. Griebach, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 147 [1953].

¹⁶) Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin-Dahlem, Abt. Professor E. Rucka.

¹⁷) U. Wachtel, Dissert. T. U. Berlin 1954.

¹⁸) W. Bachmann, Z. anorg. Chem. 73, 125 [1912]; 79, 209 [1913]; 100, 1 [1917].

¹⁹) a) R. Zsigmondy, W. Bachmann u. E. F. Stevenson, Z. anorg. Chem. 75, 188 [1912]; b) R. Zsigmondy, Z. anorg. Chem. 77, 356 [1911]. Kolloidchemie 1. Teil, 5. Aufl., 1925, S. 73 ff. ebenda 2. Teil, 5. Aufl., Leipzig 1927, 76ff.

²⁰) J. S. Anderson, Z. physik. Chem. 88, 191 [1914].

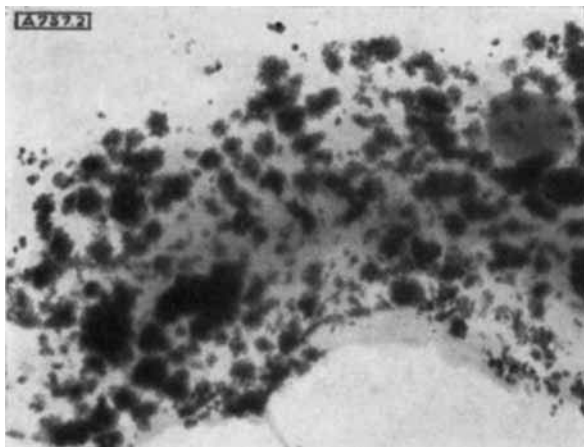


Bild 2
Ein weiteres Harzteilchen (Vergr. 60000-fach,
elektronenoptisch 30000-fach)

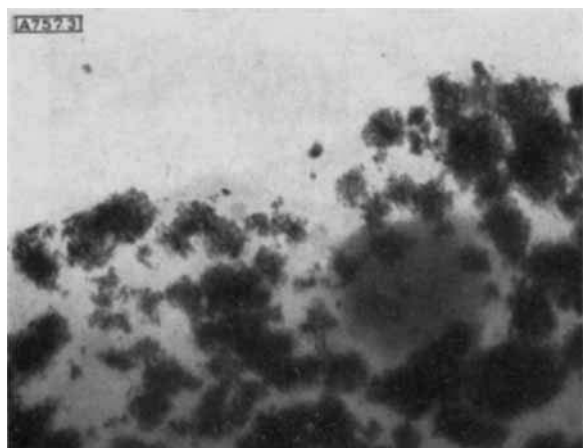


Bild 3
Ausschnitt aus 2 (Vergr. elektronenoptisch 100000-fach)

austauscher-Eigenschaften wird verschiedentlich beschrieben^{18, 21–23}).

Um einen Einblick in die Kapillareigenschaften der Harzaustauscher zu gewinnen, wurden Be- und Entwässerungsisothermen von den Austauschern aufgenommen.

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß diese Harze bei der Be- und Entwässerung einer stärkeren Volumenbewegung als die bisher untersuchten Materialien unterliegen. Weiterhin sind die Ankergruppen mit ihren entsprechenden Gegenionen von einer Hydratwasser-Hülle umgeben. Im Unterschied z. B. zum SiO_2 -Gel wird das in den Poren enthaltene Wasser daher nur zum Teil durch Kapillarkräfte gebunden.

Versuchsbedingungen

Eine von Bachmann und Maier²⁴) beschriebene Versuchsanordnung wurde für die Untersuchungen zweckentsprechend geändert und ergänzt. Die Einzelheiten zeigt Bild 4.

Der Kolben V enthält den Wasservorrat. Das Vorratgefäß P ermöglicht die Aufnahme einer größeren Menge Wasserdampf. Das Kölbehen K wird mit der zu untersuchenden Substanz beschickt. Es kann zur Wägung abgenommen werden. An einem Quecksilbermanometer M mit Spiegelskala wird der jeweilige Dampfdruck abgelesen. Die abnehmbare Ausfrierfalle F taucht in ein mit Eis-Kochsalz-Gemisch beschicktes Dewar-Gefäß.

²¹) R. M. Barrer u. D. M. MacLeod, Trans. Faraday Soc. 51, 1290 [1955].

²²) E. Löwenstein, Z. anorg. Chem. 63, 69 [1909].

²³) G. Wiegner, IX. Congr. intern. Quim. pur. y aplic. Madrid 1934, S. 5.

²⁴) W. Bachmann u. L. Maier, Z. anorg. Chem. 168, 61 [1928].

Als Hauptpumpe dient eine dreistufige Quecksilberpumpe aus Quarz, als Vorpumpe eine Ölpumpe der Fa. Leybold. Das Vorkanuumgefäß faßt etwa 2 l. Zwischen Vorpumpe und Vakuumvorratgefäß ist ein mit einer Mischung aus Calciumchlorid und Silicagel beschickter Trockenturm geschaltet.

Die Meßapparatur ist in einem Luftthermostaten aus Holz untergebracht, der innen mit Aluminiumbronze gestrichen ist. Zur Heizung dienen Kohlenfadenlampen, die durch ein Kontaktthermometer geregelt werden. Ein elektrisch betriebener Ventilator mit zweimalig übereinander angeordneter Flügelscheibe bewirkt die gute Durchmischung der Luft. Die Temperatur wird durch zwei Thermometer mit $\frac{1}{10}^\circ\text{C}$ Einteilung kontrolliert.

Die Arbeitstemperatur betrug 29°C . Es ist möglich, die Temperatur auf durchschnittlich $0,1^\circ\text{C}$ konstant zu halten.

Die Apparatur wird durch eine Tür mit halbseitigem Fenster bedient. Das Manometer kann ohne Öffnen des Thermostaten abgelesen werden, da der Halter für die verschiebbare Spiegelskala über den Thermostaten hinaus verlängert wurde.

Durch Differenzwägung des Kolbens K ermittelt man das Gewicht der in ihm enthaltenen Luft.

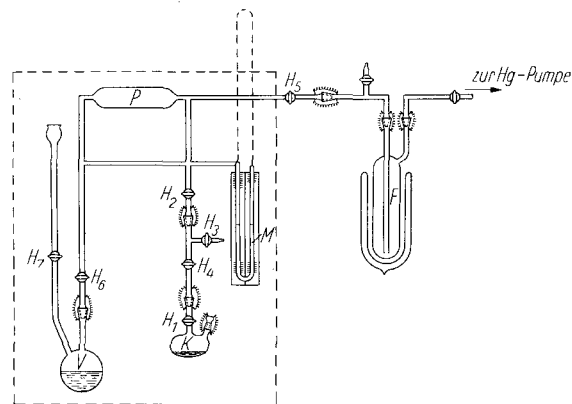


Bild 4
Apparatur zur Aufnahme der Be- und Entwässerungsisothermen

Nun werden von dem zu untersuchenden Material 1–2 g genau eingewogen. Das Gewicht der feuchten Substanz ist bekannt, wenn Luft- und Leergewicht des Kolbens in Abzug gebracht werden. Die Substanz wird durch oftmals wiederholtes Evakuieren getrocknet. Aus der Gewichts Differenz werden der Prozentgehalt an Wasser und das Nettogewicht der Trockensubstanz ermittelt, auf das die Gewichtsänderungen bei der Be- und Entwässerung bezogen werden. Der jedem Meßpunkt zugehörige Dampfdruck p wird mit einer Lupe am Quecksilbermanometer abgelesen.

Das Kölbehen wird abgenommen, nachdem bei geschlossenen Hähnen H_1 und H_2 durch H_3 Luft eingeströmt ist. Dann werden H_4 und H_2 geschlossen, H_2 geöffnet und die ganze Apparatur wird wieder evakuiert. Nach dem Ansetzen des Kolbens muß bei geschlossenem H_1 der Hahn H_4 geöffnet werden, um auch die Luft aus dem Verbindungsstück Kölbehen-Apparatur zu entfernen.

Zur Befeuchtung läßt man die gewünschte Menge an Wasserdampf einströmen. Das Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und Untersuchungsmaterial stellte sich nach durchschnittlich einer Stunde ein. Der maximale Wassergehalt wurde allerdings bei Sättigungsdampfdruck oft erst nach einigen Tagen erreicht.

Die Be- und Entwässerungsisothermen wurden anhand des jeweiligen Verhältnisses p/p_s dargestellt. p_s = Sättigungsdampfdruck für Wasser bei 29°C : 30,043 Torr^{25a}).

Diese Quotienten wurden auf der Abszisse, auf der Ordinate die zugehörigen Werte von g/g_m aufgetragen. g ist die von der Trockensubstanz bei p aufgenommene prozentuale Wassermenge, und g_m der entsprechende Wert beim Sättigungsdampfdruck nach endgültiger Einstellung des Gleichgewichts.

Um beim Evakuieren ein Einsaugen der Harzteilehen von der Korngröße 200–400 mesh in die Apparatur zu verhindern, bekam der innere Hohlraum des Hahnkübens von H_1 eine Füllung von Glaswolle in dichter Packung, die mit in das Leergewicht des Kolbens eingeht. Da bei jeder Wägung des Kölbechens K der im toten Raum befindliche Wasserdampf mitgewogen wird, wurden mit dem leeren Kölbehen Druck-Gewichtsdiagramme einmal ohne und einmal mit Glaswolle aufgenommen. Von allen gemessenen g - bzw. g_m -Werten wurde das dem jeweiligen Dampfdruck entsprechende Gewicht des Wasserdampfes im Kolben unter Vernachlässigung des vom Harz selbst eingenommenen Raumes abgezogen.

²⁵) D'Ans-Lax: Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker, Berlin 1943 a) S. 867, b) S. 185.

Um vollständige Kurvenzüge zu erhalten, wurde jede Meßreihe mindestens einmal wiederholt. Die Kurven waren bei derselben Einwaage reproduzierbar. Die Meßpunkte wurden zu Gunsten der besseren Übersicht nicht markiert. Ihre Streuung ist jedoch aus dem Beispiel Dowex-50, H⁺-Form, (Bild 8a) ersichtlich.

Bei der Auswertung der Diagramme wurde nur der Verlauf des Entwässerungsastes betrachtet. Die sich ergebenden Differenzen der g/g_m -Werte bei schrittweisem Vorgehen um je 0,01 Einheiten von p/p_s wurden auf der Ordinate gegen p/p_s in den Bildern b neu dargestellt. Die erhaltenen Kurven werden im folgenden als „Verteilungskurven des Wassergehaltes“ bezeichnet.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Anionen- und Kationen-austauscher wurden verwendet.

| Austauscher: | Korngröße (mesh)* | Vernetzungsgrad (ca. %) | Bezeichnung: |
|--------------|-------------------|-------------------------|--------------|
| Permutit-ES | ~ 20–50 | 2,0 | großporig |
| Permutit-ES | ~ 20–50 | 8,0 | normalporig |
| Permutit-ES | ~ 20–50 | 13,5 | kleinporig |
| Permutit-ES | ~ 20–50 | 17,5 | kleinstporig |
| Dowex-1 | 200–400 | 2,0 | X 2 |
| Dowex-1 | 200–400 | 10,0 | X 10 |
| Dowex-50 | 20–50 | 7,5 | X 7,5 |

*) (20–50 mesh: 0,85–0,29 mm \varnothing ; 200–400 mesh: 0,08–0,04 mm \varnothing).

Tabelle 1

Das Kieselsäuregel wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von *Anderson*²⁰⁾ dargestellt. Das Chlorid wurde durch Filtrieren über ein Membranfilter entfernt. Die über H₂SO₄ konz. getrockneten Substanzen kamen 15 Tage in einen abgeschlossenen Raum mit durchschnittlich 92% relativer Luftfeuchtigkeit.

In Tabelle 2 sind die bei der Bewässerung der Harze des jeweiligen Beladungszustandes erhaltenen maximalen Wassergehalte (g_m) zusammengestellt. g_m wird bei gleichem Beladungszustand mit abnehmender Vernetzung und bei kleinerem Korn größer.

| Austauscher: | Vernetzungsgrad (ca. %) | Korngröße: (mesh) | Beladungszustand: | g_m (%) |
|--------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-----------|
| Permutit-ES | 17,5 | ~ 20–50 | –NO ₃ | 16,65 |
| Permutit-ES | 17,5 | ~ 20–50 | –Cl | 20,23 |
| Permutit-ES | 8,0 | ~ 20–50 | –Cl | 27,40 |
| Permutit-ES | 2,0 | ~ 20–50 | –Cl | 55,70 |
| Dowex-1 | 10,0 | 200–400 | –Cl | 38,60 |
| Dowex-1 ... | 2,0 | 200–400 | –Cl | 57,05 |
| Dowex-50 ... | 7,5 | 20–50 | –H | 85,40 |
| Dowex-50 ... | 7,5 | 20–50 | –Na | 61,70 |

Tabelle 2

Be- und Entwässerungsisothermen

Für die erste Versuchsreihe wurden Harze in der Chlorid-Form verwendet. Be- und Entwässerungsisothermen für die Kieselsäure und die unterschiedlich stark vernetzten Permutit-ES-Harze zeigt Bild 5.

Die SiO₂-Isothermen haben den bekannten S-förmigen Verlauf. Bei den Harzen ist zwar auch eine ausgesprochene Hysteresis, jedoch mit einigen Unterschieden zur Kieselsäure zu bemerken. Die Entwässerungskurve mündet nicht wie bei der Kieselsäure in den Aufweichungsast ein, was z. B. bei Aluminium-Seifen einer Quellerscheinung zugeschrieben wird²⁶⁾. Außerdem zeigen die Harze bei niedrigen Dampfdrücken höhere g/g_m -Werte. Der geradlinige Ast des Entwässerungsastes (p/p_s angenähert gleich-

²⁶⁾ J. H. Gross u. W. H. Bauer, J. physic. Chem. 58, 877 [1954].

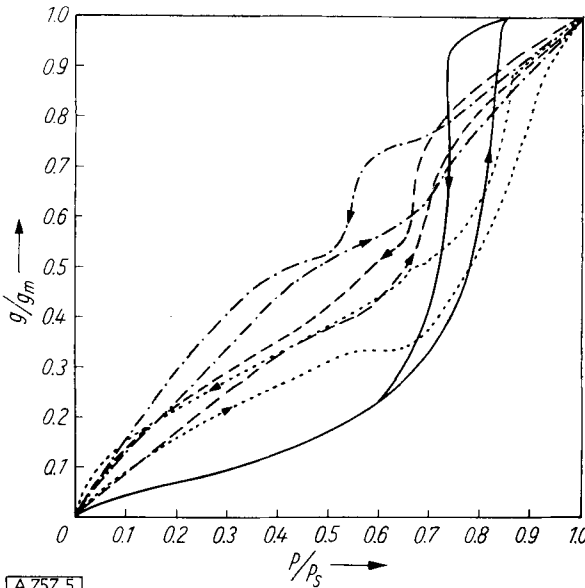


Bild 5
— SiO₂-Gel; Permutit-ES, großporig, Cl-Form; — — — Permutit-ES, normalporig, Cl-Form; Permutit-ES, kleinporig, Cl-Form

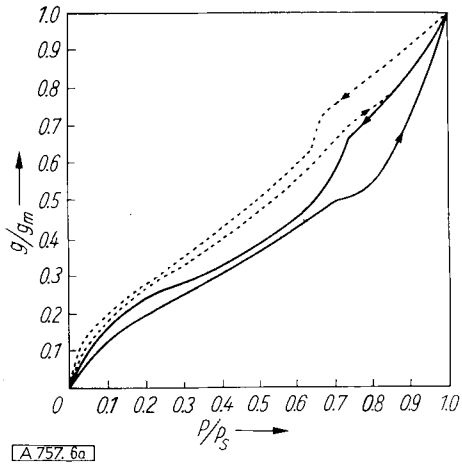


Bild 6a
..... Dowex-1 x 10, 200–400 mesh, Cl-Form; — Dowex-1 x 2, 200–400 mesh, Cl-Form

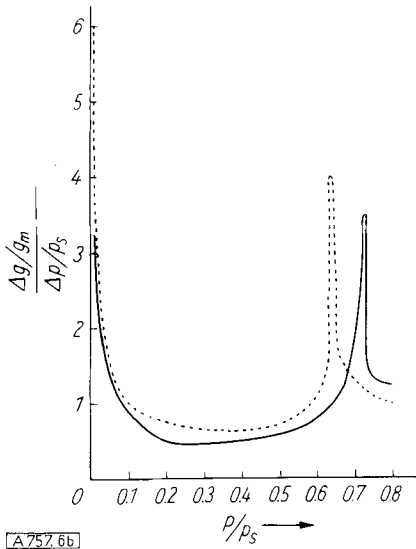


Bild 6b
Verteilungskurven des Wassergehaltes
..... Dowex-1 x 10, 200–400 mesh, Cl-Form; — Dowex-1 x 2, 200–400 mesh, Cl-Form

bleibend) ist bei den Austauschern zwar angedeutet, jedoch bei weitem nicht so stark ausgeprägt, wie bei dem SiO_2 -Gel und verschiebt sich mit steigendem Vernetzungsgrad zu kleineren Werten von p/p_s .

Mit Erhöhung des Vernetzungsgrades bei gleicher Korngröße verschieben sich die Kurvenzüge. Die Kurvenschleife des höher vernetzten Harzes ist stärker gestreckt (Bild 6a, s. auch Bild 6b).

Bei den zugehörigen „Verteilungskurven des Wassergehaltes“ verschiebt sich das Maximum zu kleineren p/p_s -Werten (Bild 6b). In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Beladungszustand variiert. Bild 7a und 7b zeigen die Ergebnisse bei dem Anionenaustauscher Permutit-ES, kleinstporig, in Chlorid- bzw. Nitrat-Form.

Während bei dem System Cl/NO_3 die Lage der Maxima der „Verteilungskurven des Wassergehaltes“ zueinander parallel mit dem maximalen Wasseraufnahmevermögen g_m geht (Tabelle 2), ist dies bei dem System H^+/Na^+ nicht der Fall.

Die „Verteilungskurven des Wassergehaltes“ aller untersuchten Austauscher steigen im Unterschied zur Kieselsäure nach einem Minimum nochmals an, was durch die Lage der Entwässerungsisothermen der Austauscher (relativ hoher Wassergehalt bei kleinen Dampfdrücken) bedingt ist. Betrachtet man früher veröffentlichte Kurven

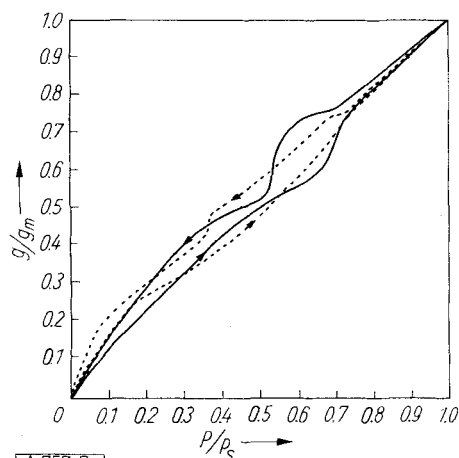


Bild 7a
Permutit-ES, kleinstporig, Cl^- -Form; Permutit-ES, kleinstporig, NO_3^- -Form

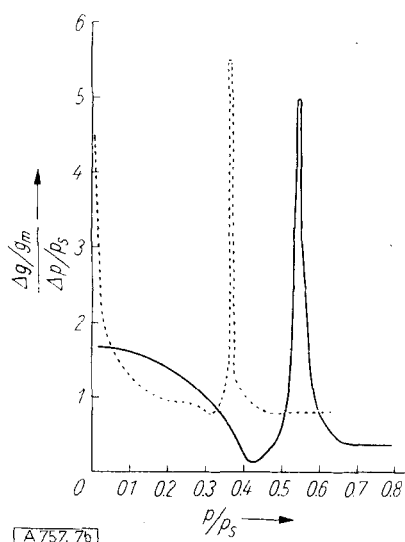


Bild 7b
Verteilungskurven des Wassergehaltes
Permutit-ES, kleinstporig, Cl^- -Form; Permutit-ES, kleinstporig, NO_3^- -Form

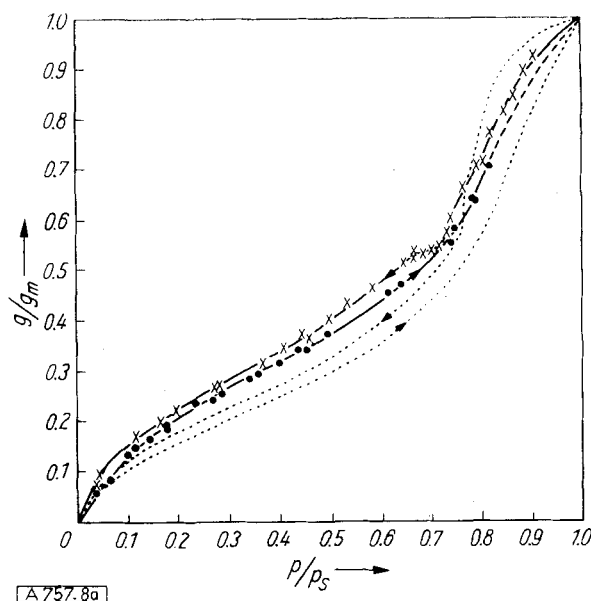


Bild 8a
Dowex-50, H^+ -Form; Dowex-50, Na^+ -Form

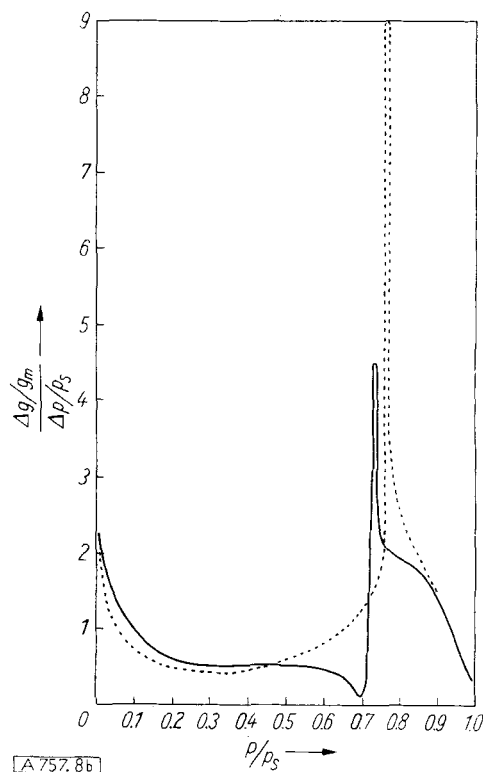


Bild 8b
Verteilungskurven des Wassergehaltes
Dowex-50, H^+ -Form; Dowex-50, Na^+ -Form

von Silicaten mit Austauscher-Eigenschaften, so kann man einen ähnlichen Verlauf feststellen^{18, 21}). Es ist anzunehmen, daß nach Freigabe des Porenwassers ab Minimum das Hydratwasser der Ionen, die den aktiven Gruppen zugehören, abgebaut wird.

Die Anzahl wirksamer aktiver Gruppen im Austauscher wurde aus Kapazitätsbestimmungen mit je 1 g feuchten Harzes ermittelt. Hierzu wurden in Filtersäulen die Beladungen quantitativ ersetzt und anschließend bestimmt. Der Feuchtigkeitsgehalt des Harzes wurde mit einer analogen Probe nach vollständiger Entwässerung durch Evakuieren festgestellt.

Aus den auf Trockensubstanz umgerechneten Kapazitätswerten wurden mit Hilfe der *Loschmidtschen* Zahl die Anzahl der aktiven Gruppen berechnet und in Beziehung zu dem am Minimum vorhandenen Wassergehalt des Harzes gesetzt.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

| Bela- dungs- zustd.: | Austauscher: | Ein- waage ge- trochn. | i. Minimum p/p _s | g/g _m | Austauschkap. mval/lg Tr. H. | Molek. H ₂ O/l akt. Gruppe |
|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------|--|--|
| -Cl | Permutit-ES großporig | 1,1268 | 0,685 | 0,52 | 3,8 ₈ bez. auf Cl ⁻ -Form | 3,2 ₃ |
| -Cl | Permutit-ES normalporig | 1,9471 | 0,62 | 0,53 | 2,9 ₈ bez. auf Cl ⁻ -Form | 2,3 ₈ |
| -Cl | Permutit-ES kleinstporig | 1,2094 | 0,42 | 0,50 | 2,3 ₄ bez. auf Cl ⁻ -Form | 2,2 ₆ |
| -NO ₃ | | 1,3809 | 0,31 | 0,39 | | 1,4 ₅ |
| -H | Dowex-50 X 7,5 | 1,4991 | 0,695 | 0,54 | 5,0 ₃ bez. auf H ⁺ -Form | 3,4 ₈ |
| -Na | | 1,7228 | 0,345 | 0,25 | | 1,4 ₈ |

Tabelle 3

Die Werte für die Anzahl der Wassermolekeln pro aktive Gruppe einschließlich Gegenion stimmen mit den Angaben anderer Autoren gut überein. So schreiben *Pepper* und *Reichenberg*²⁷⁾ dem H⁺-Ion an der SO₃H-Gruppe 4 bzw. 5 Molekeln Wasser als Hydratwasser gebunden, zu. In neuester Zeit geben *Glueckauf* und *Kitt*²⁸⁾ die Hydrationszahlen für eine Reihe von Kationen auf Grund thermodynamischer Berechnungen an. Sie erhielten für H⁺: ~3,9 und für Na⁺: 1,5. Hydrationszahlen von Anionen in Austauscherharzen sind unseres Wissens nicht veröffentlicht. Unsere Werte stimmen jedoch größenordnungsmäßig und in ihrer Abstufung mit den im *Eucken-Wolf*²⁹⁾ tabellierten Hydrationszahlen für Cl⁻ = 3 und NO₃⁻ = 2 überein. Quantitative Aussagen, ob und inwieweit ein Teil des Hydratwassers der eigentlichen austauschaktiven Gruppe (Kationenaustauscher -SO₃⁻; Anionenaustauscher: -N(R)₃⁺) zugeschrieben werden kann, lassen sich auf Grund des vorliegenden Materials nicht machen. Einigermaßen sicher ist jedoch, daß „tetraalkylierte Ammonium-Ionen wenig oder garnicht solvatisiert sind“²⁹⁾. Desgleichen nehmen *Glueckauf* und *Kitt*²⁸⁾ die Hydrationszahlen des tetramethylierten bzw. -äthylierten Ammoniumions zu O an.

Wie Tabelle 3 zeigt, sind sowohl die Austauscherkapazität wie auch die Anzahl der H₂O-Molekeln/aktive Gruppe bei schwächerer Vernetzung des Austauschers größer. Daß bei unterschiedlichem Vernetzungsgrad eine Änderung der Hydratation der Ionen zu erwarten ist, betont *Griessbach*³⁰⁾.

Die Porengröße der Austauscherharze wurde anhand der *Kelvin-Gleichung* (Formulierung nach *McBain*³¹⁾ abgeschätzt. Nach *McBain* ist die genannte Beziehung im allgemeinen für Poren mit Radien von 20 Å bis zu sichtbaren Dimensionen anwendbar. Für Wasser als Prüf- flüssigkeit soll die untere Begrenzung niedriger liegen^{32, 33)}. Die Bestimmung der Porendurchmesser wurde von *Ku-*

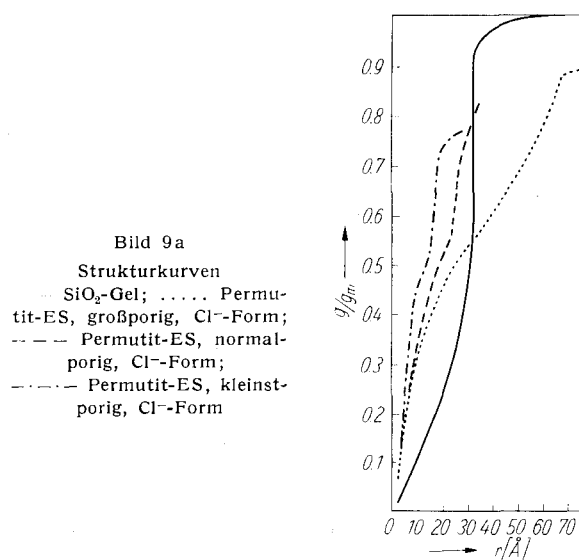
*belka*³⁴⁾ auf das gesamte Gebiet der Isothermen ausge- dehnt und Struktur- und Verteilungskurven abgeleitet.

Die Anwendung der *Kelvin-Gleichung* zur quantitativen Auswertung unserer Ergebnisse gestattet für den vorlie- genden Fall nur bedingte Aussagen. Einerseits ist bei den Ionenaustauschern ein Teil des Wassers als Ionenhydrat- wasser erheblich stärker gebunden als das eigentliche Kapillarwasser. Andererseits sind die Volumenbewegungen der Harzgerüste bei Änderung des Wassergehalts stärker als bei Kieselgelen. Doch kann mit Hilfe der *Kelvin-* Gleichung wenigstens ein Bild der relativen Verteilung der Porenmaxima erhalten werden. Bei den untersuchten Materialien wird die gesamte Entwässerungskurve aus- gewertet und für den jeweiligen Kapillarradius

$$r = \frac{2 \cdot \sigma \cdot v \cdot 0,4343}{R \cdot T \cdot \log p_s/p}$$

angesetzt, wobei σ die Oberflächenspannung, v das Volum- en ausdrückt. Alle für die Berechnung verwendeten Ta- bellenwerte sind dem *D'Ans Lax*^{25 a, b)} entnommen.

Durch Darstellung der g/g_m -Werte auf der Ordinate gegen die zugehörigen berechneten Kapillarradien, r in Å auf der Abszisse werden die „Strukturkurven“ erhalten (Bild 9a).



Durch graphische Auswertung der „Strukturkurven“ ge- langt man zu den „Porenradien-Verteilungsfunktionen“ (am Beispiel der Kieselsäure angedeutet) (Bild 9b).

Bei den Verteilungsfunktionen sind auf der Ordinate die Werte $\frac{\Delta g/g_m}{\Delta r}$, auf der Abszisse die Radien, r in Å auf- getragen.

Die Quotienten ergeben sich aus der Differenz der g/g_m -Größen im Diagramm, wenn der Verlauf der „Struk- turkurve“ bei Vorgehen um je 1 Å verfolgt wird. Trägt man die ermittelten Quotienten gegen r in Form einzelner Stufen auf und zieht eine integrierende Kurve durch die Treppen, so entstehen die dargestellten „Porenradien- Verteilungsfunktionen“.

Das Maximum der Kurve für die Kieselsäure (Bild 9b) ist entschieden schärfer ausgeprägt als jedes der gezeigten Kurven für die Austauscher, was die überwiegende Homo- kapillarität des SiO₂-Gels einerseits und die weitgehende Heterokapillarität des Austauschers auf Kunstharzbasis andererseits zum Ausdruck bringt.

²⁷⁾ K. W. Pepper u. D. Reichenberg, Z. Elektrochem., Ber. Bunsen- ges. physik. Chem. 57, 183 [1953].

²⁸⁾ E. Glueckauf u. G. P. Kitt, Proc. Roy. Soc. [London] 228, 322 [1955].

²⁹⁾ A. Eucken u. K. L. Wolf: Hand- u. Jahrbuch der chem. Physik. Bd. 6, Leipzig 1933.

³⁰⁾ R. Griessbach, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 913 [1955].

³¹⁾ J. W. McBain, J. Amer. chem. Soc. 57, 699 [1935]; W. Thomson, Philos. Mag. (4) 42, 448 [1871].

³²⁾ M. B. Coelinh, Kolloid-Z. 87, 251 [1939].

³³⁾ B. R. Puri, M. L. Lakhanpal u. B. Varma, J. Indian chem. Soc., Ind. News Edit, 29, 841 [1952].

³⁴⁾ P. Kubelka, Kolloid-Z. 55, 129 [1931]; P. Kubelka u. M. Müller, ebenda 53, 189 [1932].

Die formal errechneten Porendurchmesser der Harze im Maximum betragen:

Permutit-ES, großporig: 130 Å
Permutit-ES, normalporig: 51 Å
Permutit-ES, kleinstporig: 34 Å

Sie sind zu groß, da nur ein Teil des zur Ermittlung der Kapillardimensionen angesetzten Wassergehaltes als eigentliches „Porenwasser“ angesprochen werden kann. Sowohl

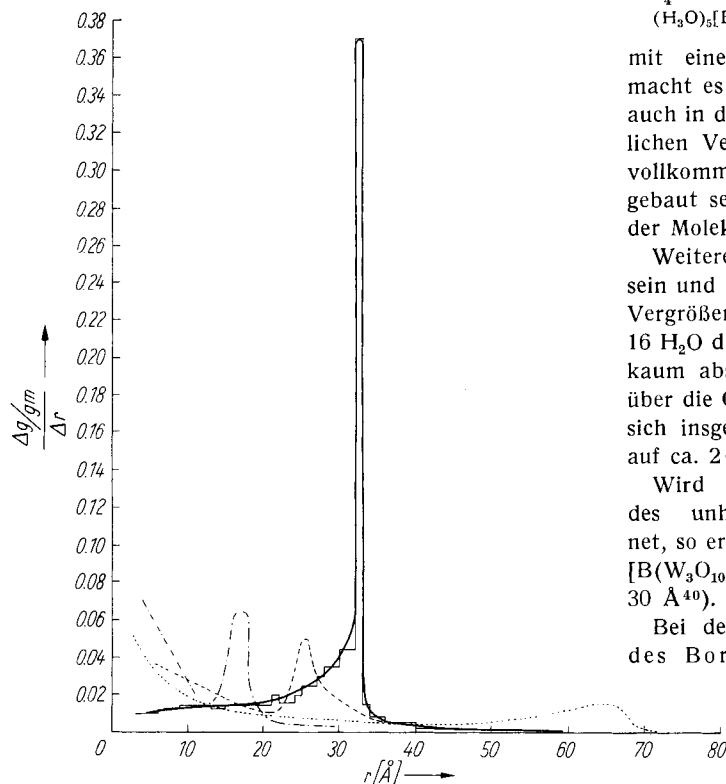


Bild 9b
Porenradien-Verteilungsfunktionen
— SiO₂-Gel; Permutit-ES, großporig, Cl⁻-Form;
- - - Permutit-ES, normalporig, Cl⁻-Form; - · - · Permutit-ES, kleinstporig, Cl⁻-Form

die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Bild 1, 2 und 3) als auch die Ergebnisse des folgenden Kapitels über die Trennung von Wolfram und Molybdän auf Grund unterschiedlicher Ionengröße zeigen, daß die durchschnittliche Porengröße eines normal vernetzten Austauschers zwischen 20 und 30 Å liegt.

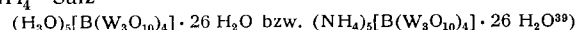
Trennung Wolfram/Molybdän

Zur Trennung von Wolfram und Molybdän wurde das Wolfram in das große komplexe Borwolframat-Ion überführt. Eine analoge Molybdän-Verbindung ist nicht bekannt³⁵). Auf Grund röntgenographischer Untersuchungen wird der Borwolframsäure die Formel H₃[B(W₃O₁₀)₄]·aq zugeschrieben³⁶).

Hierbei wird angenommen, daß den Stammsäuren als Koordinationszentren vier Sauerstoff-Atome regulär tetraedrisch zugeordnet sind. Diese gehören wiederum je vier W₃O₁₀-Gruppen an.

Die Größenordnung des Anionendurchmessers der Borwolframsäure läßt sich nach der Formel von Zachariasen^{25b}) berechnen. Sie arbeitet mit den sog. univalen-

ten Ionenradien, die Angaben von Kordes³⁷) entnommen wurden. Der Durchmesser des Borwolframat-Anions setzt sich aus den Abständen O—W—O—B—O—W—O zusammen. Der Gesamtdurchmesser ergibt sich demnach aus viermal dem Abstand Wolfram—Sauerstoff, zweimal dem Abstand Bor—Sauerstoff und zweimal dem Radius des Sauerstoffatoms = 1,40 Å³⁸), und beträgt dann 13 bis 15 Å. Die Tatsache, daß die freie Säure und das isomorphe NH₄⁺-Salz



mit einer beträchtlichen Menge Wasser kristallisiert, macht es wahrscheinlich, daß das freie Borwolframat-Ion auch in der Lösung stark hydratisiert ist. Bei einer räumlichen Verteilung von insgesamt 24 H₂O dürften 4 H₂O vollkommen in die „Flächen“ des Komplextetraeders eingebaut sein. Sie geben keinen Beitrag zur Vergrößerung der Molekel.

Weitere 4 H₂O sollten in den „Eckenflächen“ angelagert sein und mit ihrem halben Durchmesser von ca. 1,4 Å zur Vergrößerung der Komplexmolekel beitragen. Die weiteren 16 H₂O dürften sich in einer relativ fest gebundenen (d. h. kaum abscherbaren) H₂O-Doppelschicht von ca. 5,60 Å über die Oberfläche der Komplexmolekel verteilen, so daß sich insgesamt durch die Hydratation der Durchmesser auf ca. 2 · (5,60 + 1,40) = 14 Å vergrößert.

Wird diese erste Hydrat-Hülle dem Durchmesser des unhydratisierten Borwolframat-Ions hinzugerechnet, so ergeben sich für den wirksamen Durchmesser des [B(W₃O₁₀)₄]⁵⁻ einschließlich erste Hydrat-Hülle 27 bis 30 Å⁴⁰).

Bei den folgenden Vorversuchen über die Bindung des Borwolframat-Ions wurden jeweils 70 ml der Austauscher in der Nitrat-Form in eine Säule von ca. 20 mm Ø gegeben.

Die Versuchsbedingungen wurden im Hinblick auf den Einfluß der Durchflußgeschwindigkeit und der Dauer der Vorbehandlung des Harzes mit Salpetersäure auf die Nichtbindung des Borwolframats variiert.

Die Borwolframat-Lösung wurde etwas abgeändert nach Souchay⁴¹) hergestellt. Es wurde mit 2 g Borsäure (pro analysi), also mit einem sehr großen Überschuß gearbeitet, damit auch nach dem Einkochen der Lösung bis zur Trockne stets alles Wolfram als Borwolframat vorlag. Für die Versuche in neutraler Lösung wurde die Analysensubstanz in 150 ml dest. Wasser gelöst und in der jeweils angegebenen Durchflußgeschwindigkeit über die Ionenaustauschersäule gegeben. Nachgespült wurde mit 3 mal 50 ml dest. Wasser. Für die Versuche in salzsaurer Lösung wurde der Kristallbrei in 50 ml Wasser gelöst und dann mit Salzsäure auf 150 ml der angegebenen Konzentration gebracht. Zum Nachspülen wurden 3 mal 50 ml der entsprechenden Salzsäure verwendet.

Die quantitative Bestimmung des Wolframs aus dem Borwolframat bereitet Schwierigkeiten. Es gelang jedoch eine schnelle und genaue Bestimmungsmethode mit 8-Oxychinolin als Fällungsreagens auszuarbeiten⁴²).

Die annähernd neutrale Borwolframat enthaltende Analysenlösung wird mit 10 ml 2 n Natronlauge alkalisch gemacht und das Borwolframat durch 15 min Kochen quantitativ zerstört. Die Lösung wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und anschließend mit 10 %iger Essigsäure neutralisiert. Hierbei muß durch ständiges Kühlen eine Erwärmung verhindert werden. Die neutralisierte

³⁷) E. Kordes, Z. physik. Chem., Abt. B. 43, 213 [1939]; 44, 249 [1939].

³⁸) L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 49, 765 [1927].

³⁹) F. Hein: Chem. Koordinationslehre, Leipzig 1950, S. 563.

⁴⁰) G. Gottschalk, Privatmitteilung.

⁴¹) P. Souchay, Ann. Chimie, 11. Sr. 20, 96 [1945].

⁴²) R. Berg: Das Oxin, Stuttgart 1938, S. 73.

³⁵) W. C. Schumb u. W. H. Hartford, J. Amer. chem. Soc. 56, 2613 [1934].

³⁶) J. F. Keggin, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 144, 75 [1934]; Nature [London] 137, 909 [1933]; 132, 351 [1933].

Lösung wird mit der zur Fällung notwendigen Menge (ca. 10 ml) methylalkoholischer 2%iger 8-Oxychinolin-Lösung versetzt, jetzt erst die Lösung zum Sieden erhitzt und heiß über eine Glasfritte G 4 filtriert.

| Harzart: | Durchfluß- geschwin- digk. ml/min | Vorbehandlg. d. Harzes mit mit 2 n HNO ₃ in h | gege- ben mg W | Im Fil- trat mg W | % der Einw. |
|-----------------------------|--|---|----------------------|-------------------------|----------------|
| Permutit-ES großporig | 2 | 48 | 65,5 | 0,0 | 0,0 |
| Permutit-ES normalporig | 2 | 24 | 73,4 | 38,7 | 52,7 |
| | 2 | 48 | 73,4 | 48,6 | 66,3 |
| | 4 | 48 | 65,6 | 47,3 | 72,2 |
| | 2 | 144 | 73,4 | 61,9 | 84,4 |
| Permutit-ES kleinporig | 2 | 168 | 73,4 | 68,2 | 92,9 |
| | 2 | 48 | 65,5 | 59,2 | 90,4 |
| | 4 | 48 | 65,5 | 62,8 | 95,9 |
| Permutit-ES kleinstporig | 2 | 48 | 65,1 | 62,2 | 95,6 |
| | 4 | 48 | 65,1 | 64,3 | 98,8 |

Tabelle 4. Versuche in neutraler Lösung

Diese Analysen zeigen, daß bei dem großporigen Permutit-ES das Borwolframat quantitativ an das Harz gebunden wird. Mit steigender Vernetzung nimmt unter gleichen Bedingungen die gebundene Menge ab und verschwindet bei dem kleinstporigen Permutit-ES fast vollkommen. Die Bindungsverhältnisse ändern sich, wenn die Harze zwischendurch mit OH⁻ beladen wurden. Der ursprüngliche Zustand wird auch bei längerer Behandlung mit Salpetersäure nicht wieder vollkommen hergestellt. Vermutlich erleiden die äußeren Konturen des Harzes eine Veränderung.

| Harzart in Cl ⁻ -Form: | HCl-Konz. | Durchfluß- geschwindigk. ml/min | gege- ben mg W | Im Fil- trat mg W | % der Einw. |
|--------------------------------------|-----------|---------------------------------------|----------------------|-------------------------|----------------|
| Permutit-ES normalporig | 4 n | 2 | 67,7 | 63,2 | 93,5 |
| | 5 n | 2 | 61,5 | 57,3 | 93,2 |
| Permutit-ES kleinporig | 5 n | 2 | 66,4 | 66,7 | 100,4 |

Tabelle 5.

Tabelle 5 zeigt, daß das Borwolframat in 5 n HCl Permutit-ES, kleinporig, quantitativ durchläuft. Durch Erhöhung der Säurekonzentration kann die Bindung des Borwolframats an die Austauscher herabgesetzt werden, weil einerseits die Borwolframsäure eine immerhin mittelstarke Säure ist⁴³⁾, andererseits durch die hohe Säurekonzentration eine Entquellung und damit eine Porenverkleinerung der Harze erfolgt.

In salzsaurem Medium liegt das 6-wertige Molybdän als wesentlich kleinerer Oxychloro-Komplex vor. Dieser wird im Gegensatz zum Borwolframat quantitativ gebunden (s. Tabelle 6).

| HCl-Konz. | Gegeben mg Mo | Im Filtrat gef. mg Mo | % der Ein- waage |
|-----------|------------------|--------------------------|---------------------|
| 3,0 n | 44,5 | 5,56 | 12,5 |
| 3,5 n | 44,5 | 1,64 | 3,7 |
| 4,0 n | 44,5 | 0,64 | 1,4 |
| 5,0 n | 44,5 | 0,00 | 0,0 |

Tabelle 6.

⁴³⁾ E. Brauer, Dissert. Berlin 1918, S. 30.

Verwendet wurde 65 ml Permutit-ES, kleinporig, Cl⁻-Form. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug 2,5–3,0 ml/min. Wurden Wolframat und Molybdat zum Zwecke der Bildung der Borwolframsäure mit Borsäure zusammen eingekocht und anschließend in salzsaurer Lösung über die Säule mit Permutit-ES, kleinporig, gegeben, so fanden sich im Gegensatz zu den Versuchen, bei denen Molybdän allein mit Borsäure eingedampft wurde, jeweils ca. 2% des Molybdäns beim Borwolframat im Filtrat. Diese Verschlechterung der Bindung des Molybdäns beruht vermutlich auf der Bildung ebenfalls großioniger, bereits bekannter Wolfram-molybdän-aquosäuren⁴⁴⁾.

Dieser Effekt ließ sich auf 1% Molybdän-Bindung heruntersetzen, wenn die Analysenlösung mit Na-Acetat auf p_H 5,8 abgepuffert wurde. Dabei durchlief das Borwolframat den Austauscher noch quantitativ, nicht mehr jedoch bei Abpufferung auf p_H 6,0 und höher.

Die vollständige Elution des gebundenen Molybdäns ist selbst in verdünnter Salzsäure (0,5 n) schwierig und geht auch in einer Gegenstromsäule nur langsam und unvollkommen vor sich.

Eine Elution mit NaOH kommt infolge der sich ändernden Oberflächenverhältnisse der Austauscher nicht in Frage; man bestimmt zunächst die Gesamtmenge an Wolfram und Molybdän und errechnet die Molybdän-Menge aus der Differenz der Gesamtmenge und der gebundenen Wolfram-Menge.

| Gegeben mg W | Gegeben mg Mo | Gefunden mg Mo + W | Im Fil- trat mg W | % der Einwaage | % Molyb- dän im Wolfram |
|-----------------|------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------------|
| 67,9 | 63,45 | 131,2 | 68,7 | 101,1 | 1,1 |
| 67,9 | 63,45 | 131,45 | 68,9 | 101,3 | 1,15 |

Tabelle 7.

Zur Regeneration wird nur die Hauptmenge des gebundenen Molybdäns mit 0,5 n HCl eluiert.

Bei den Trennversuchen enthielt die zur umgekehrten Elution eingerichtete Säule 60–65 ml Permutit-ES kleinporig in der Chlorid-Form. Vor den Analysen wurde die Säule jeweils mit 5,0 n Salzsäure vorgewaschen.

Durch starkes Einengen der ca. 50 ml Analysenlösung mit 2,0 g Borsäure und 0,5 g Na-Acetat bei einem p_H von 5,8 wurde das Wolframat in Gegenwart von Molybdat kondensiert. Nach dem Abkühlen wurde der gebildete Kristallbrei in 50 ml Wasser gelöst und hierzu 50 ml 10 n Salzsäure gegeben, so daß 100 ml einer 5 n salzsauren Analysenlösung erhalten werden. Diese Lösung wurde mit weiteren 50 ml 5 n Salzsäure quantitativ auf die Säule gespült und mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 2 ml/min durch die Säule gegeben. Es wurde mit 3 mal 50 ml 5 n Salzsäure nachgewaschen. Die Elution des gebundenen Molybdäns geschah durch Waschen der Säule mit ca. 2 l 0,5 n Salzsäure bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1,5–2,0 ml/min. Die Gesamtbestimmung des Wolfram- und Molybdän-Gehaltes wurde als Oxinat⁴²⁾ vorgenommen.

Die vorliegende Arbeit ist im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität ausgeführt worden. Dem Direktor des Instituts, Prof. Dr. G. Jander, schulden wir herzlichen Dank für Diskussion und freundliche Unterstützung. Für die bereitgestellten Austauscher danken wir der Firma Permutit AG, besonders Dr. H. Corte. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Eingegangen am 7. Dezember 1955 [A 757]

⁴⁴⁾ L. Fernandes, Gazz. chim. ital. 56, 655, 668, 677 [1926].