

Damit läßt sich der Schluß ziehen, daß für die Verwendung von Alkyl-benzolsulfonaten als Waschmittel eine lange Alkylkette vorteilhaft ist. Die Schwerlöslichkeit dieser langkettigen Verbindungen kann in gewissem Maße durch die bei der technischen Darstellung zwangsläufig mit auftretenden Isomeren behoben werden.

Für die Verwendung der Alkylbenzolsulfonate als Netzmittel oder Emulgatoren unterhalb 60 °C ergaben unsere Messungen eine optimale Alkyl-Kettenlänge von 12–14 C-Atomen.

Gemische von n-Alkyl-benzolsulfonaten zeigen keine besonderen Eigenschaften. Ihre Wirksamkeit liegt im all-

gemeinen zwischen der ihrer Einzelkomponenten. Dies stimmt mit der Beobachtung Stüpels<sup>41)</sup> überein, daß neue Eigenschaften bei Gemischen nur dann auftreten, wenn die Komponenten des Gemisches in ihrer Konstitution ähnlich sind.

*Dr. K. R. Durin und Dipl.-Ing. K. Hörig sei für wesentliche Mitwirkung an dieser Arbeit freundlich gedankt.*

Eingegangen am 24. November 1958 [A 924]

<sup>41)</sup> H. Stüpel, Fette u. Seifen 53, 627 [1951].

## Elektrostatische Wechselwirkung zwischen gegensinnig geladenen Ionenaustauscher-Teilchen

Von Dr. N. GRUBHOFER

Institut für Physiologie im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg

Gegensinnig geladene Ionenaustauscher können sich elektrostatisch anziehen, was zu Verklumpung und stark vergrößertem Volumen des Harzgemisches führt. Es wird beschrieben, unter welchen Bedingungen diese Anziehung stattfindet. Um sie zu unterdrücken, sind geringe Zusätze feinst gemahlener Ionenaustauscher besonders wirksam.

Mit Mischungen von Anionen- und Kationen-Austauschern in der OH<sup>-</sup>- bzw. H<sup>+</sup>-Form lassen sich Ionen aus Wasser und anderen Flüssigkeiten besonders wirksam entfernen. Zur Regeneration des Harzgemisches ist eine räumliche Trennung der Komponenten nötig, welche üblicherweise durch Flotation bewerkstelligt wird, da der Anionen-Austauscher spezifisch leichter ist als der Kationen-Austauscher, besonders wenn letzterer mit Metallionen beladen ist.

Gegensinnig geladene Ionen-Austauscher-Partikel haben die starke Tendenz, sich gegenseitig anzuziehen und zu verklumpen. Dadurch wird die freie gegenseitige Beweglichkeit der Harzpartikel aufgehoben, die Einstellung der räumlich dichtesten Packung verhindert und das Volumen der Harzmischung größer als das Volumen der beiden Komponenten.

Dieses Verhalten erschwert die Handhabung von Mischbettsäulen im Labor und vor allem in technischen Anlagen. Die im Harzbett entstehenden Hohlräume und Kanäle beeinträchtigen die Wirksamkeit der Säule und die Verklumpung macht es fast unmöglich, die Harze für die Regeneration ohne Hilfsmaßnahmen zu trennen und anschließend wieder zu vermischen.

### Die Ausdehnung des Harzbettes

$$A = \frac{\text{Volumen nach dem Mischen}}{\text{Summe der Volumina vor dem Mischen}}$$

ist ein für die Untersuchung der Aggregation geeignetes quantitatives Maß.

Für einen Mischversuch wurden je 10 ml der Komponenten in einen 100-ml-Mischzylinder gegeben, mit entionisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und kräftig geschüttelt. Jeder Mischversuch wurde dreifach ausgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurden aus den Handelsprodukten die Korngrößen zwischen 14 und 28 US-mesh herausgesiebt, was einem durchschnittlichen Korndurchmesser von 0,8 mm entspricht. Wir machten folgende Beobachtungen:

### 1. Einfluß der austauschenden Gruppen

Nur Harze mit sehr weitgehend dissoziierten ionischen Gruppen wie Sulfonsäure- und quaternären Ammonium-Gruppen ziehen sich gegenseitig an. Haben eine oder beide Komponenten der Harzmischung schwach dissozierte Gruppen (Carboxyl-, Phosphinsäure-, tert. Amino-Gruppen) so bleiben die Teilchen frei gegeneinander beweglich, keine Ausdehnung des Harzbettes erfolgt. Es ist dabei gleichgültig, mit welchem Gegenion die Harze kombiniert sind.

### 2. Einfluß des Gegenions

Die Assoziation ist am stärksten, wenn die Harze in der H<sup>+</sup>- bzw. OH<sup>-</sup>-Form vorliegen. Die Natur des Gegenions beeinflußt den Grad der Assoziation. Sie ist am geringsten bei Ionen, die zur Ionenpaarbildung<sup>1)</sup> mit dem Austauscher neigen (Tabelle 1).

Saure Komponente	Basische Komponente	Ausdehnung
Amberlite IR-120, 0,8 mm H <sup>+</sup> -Form	Amberlite IRA-400, 0,8 mm OH <sup>-</sup> -Form	2,3
H <sup>+</sup> -Form	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> -Form	1,6
Na <sup>+</sup> -Form	OH <sup>-</sup> -Form	1,8
Na <sup>+</sup> -Form	Cl <sup>-</sup> -Form	1,8
Dowex 50 X 8; 50–100 mesh H <sup>+</sup> -Form	Dowex 1 X 10; 50–100 mesh OH <sup>-</sup> -Form	6,7
Dowex 50 X 8; 100–200 mesh H <sup>+</sup> -Form	Dowex 1 X 10; 100–200 mesh OH <sup>-</sup> -Form	7,9

Tabelle 1  
Ausdehnung beim Vermischen gleicher Volumina verschiedener Ionenaustauscher

Absättigung der Austauscher durch irreversibel gebundene Farbstoffe<sup>2)</sup> verhindert die Ausdehnung, dies jedoch erst bei einer so starken Belegung des Austauschers, daß dessen nutzbare Kapazität beträchtlich herabgesetzt ist. Leichte Anfärbung für Indikatorzwecke ist ohne Einfluß.

<sup>1)</sup> H. P. Gregor, J. Belle u. R. A. Marcus, J. Amer. chem. Soc. 77, 2713 [1955].

<sup>2)</sup> N. Grubhofer, Naturwissenschaften 42, 557 [1955].

### 3. Einfluß der Partikelgröße

Die Ausdehnung wird umso beträchtlicher, je kleiner die Teilchen sind (Tabelle 1). Bei Durchmessern unter 0,1 mm werden die Mischungen so flockig, daß eindeutige Volumenbestimmungen nicht mehr möglich sind. Haben beide Komponenten gleiche Partikelgröße, so liegt das Maximum der Ausdehnung beim Mischungsverhältnis 1:1. Sind die Partikelgrößen der Komponenten verschieden, so wird die maximale Ausdehnung schon durch einen viel geringeren Anteil der feinkörnigen Komponente hervorgerufen (vgl. Abb. 1).

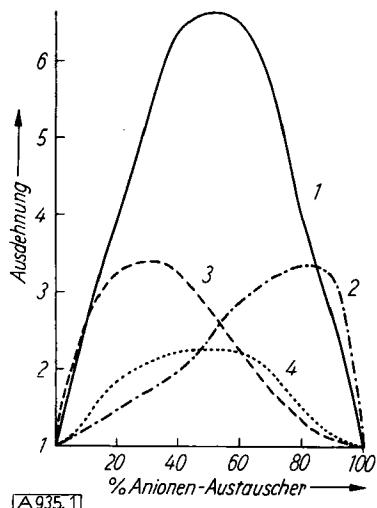


Abb. 1. Ausdehnung von Mischharzen in Abhängigkeit von der Korngröße und dem Mischungsverhältnis

Kurve	Anionen-Austauscher OH <sup>-</sup>	Kationen-Austauscher H <sup>+</sup>
1	50 – 100 mesh	50 – 100 mesh
2	50 – 100 mesh	14 – 28 mesh
3	14 – 28 mesh	50 – 100 mesh
4	14 – 28 mesh	14 – 28 mesh

### 4. Einfluß der umgebenden Flüssigkeit

Die Ausdehnung des Harzbettes ist am stärksten in reinem Wasser und nimmt bei Zugabe von Salzen rasch ab. Die Wertigkeit der zugesetzten Ionen ist ohne ersichtlichen Einfluß (Tabelle 2). Ionische Netzmittel haben keinen über-

Salz	Normalität			
	0,0	0,01	0,03	0,10
NaCl	1,8	1,68	1,43	1,30
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,8	1,77	1,67	1,30
MgCl <sub>2</sub>	1,8	1,75	1,66	1,28
MgSO <sub>4</sub>	1,8	1,64	1,60	1,28

Tabelle 2

Ausdehnung nach Zusatz von Salzen zu einer Mischung von Amberlite IR-120 und Amberlite IRA-400, 0,8 mm Körngr., Na<sup>+</sup>- bzw. Cl<sup>-</sup>-Form

die Ionenwirkung hinausgehenden Effekt, neutrale Netzmittel sind wirkungslos. In organischen Lösungsmitteln (Pyridin, Eisessig, Methanol, Petroläther) beobachtet man keine Ausdehnung.

### 5. Mechanische Behandlung der Harze

Wird die Harzmischung längere Zeit kräftig gerührt oder geschüttelt, so verschwindet die Ausdehnung. Die Partikel werden wieder frei gegeneinander beweglich (Abb. 2a und 2b). Trennt man die Komponenten danach durch Flotation und bringt sie mit noch nicht mechanisch behandelten Harzen erneut zusammen, so findet man, daß der Kationen-

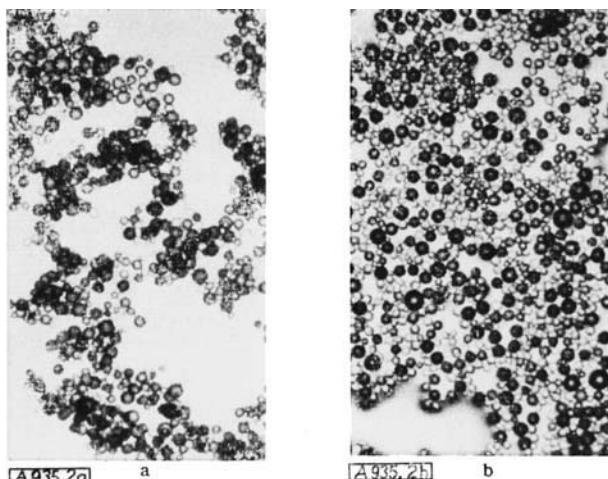


Abb. 2. Dowex 50X8, 200–400 mesh, H<sup>+</sup>-Form mit Dowex 1X10, 200–400 mesh, OH<sup>-</sup>-Form, 25× vergrößert, unter Wasser. Anionen-Austauscher zur Kontrastierung angefärbt. a) unbehandeltes Gemisch mit Klumperbildung, b) dasselbe Gemisch 60 min geschüttelt. Die Körnchen liegen gleichmäßig am Boden des Gefäßes ohne sich gegenseitig zu beeinflussen

Austauscher sich an die vorhergehende Behandlung „erinnert“ und keinerlei Ausdehnung zeigt, während der Anionen-Austauscher mit frischem Kationen-Austauscher erneut expandiert. Dieser Befund führt zu dem Schluß, daß der mechanisch härtere Kationen-Austauscher sich beim Schütteln mit Abrieb vom weicheren Anionen-Austauscher so umhüllt, daß er nach außen wie ein Anionen-Austauscher wirkt und bei Zugabe von frischem Anionen-Austauscher keine elektrostatische Anziehung zwischen den Teilchen mehr möglich ist. Diese Annahme konnte durch folgende Versuche bestätigt werden:

Die Harzmischung schrumpfte in umso kürzerer Zeit, je weicher der mitgeschüttelte Anionen-Austauscher war. So ging die Ausdehnung von Amberlite IR-120 mit dem sehr weichen Dowex 1X1 schon nach fünf Minuten auf 1,1 zurück, während sie mit dem härteren Dowex 1X10 noch nach einer Stunde 1,6 betrug.

Wird der Kationen-Austauscher mit der sehr feinen Emulsion eines Anionen-Austauschers versetzt, so tritt keine Volumenvergrößerung auf, wenn man nachträglich gewöhnlichen Anionen-Austauscher zumischt. Einen gleichartigen Effekt beobachtet man nach Zugabe von Kationen-Austauscher-Emulsion zum Anionen-Austauscher (Tabelle 3). Die Dicke des Films, die ausreicht, um die Aggregation zu unterdrücken, scheint mit der Größenordnung der in der Emulsion vorhandenen Teilchen zusammenzufallen. Ihre Berechnung war auf Grund folgender Daten möglich: Der verwendete Kationen-Austauscher hatte einen durchschnittlichen Korndurchmesser von 0,8 mm (Mittel aus 25 Messungen unter dem Mikroskop), ein Kugelchen somit eine Oberfläche von 2,0 mm<sup>2</sup> und ein Volumen von 0,268 mm<sup>3</sup>. Bei Annahme einer Raumfüllung von 60% befinden sich in einem Liter Harz  $2,24 \times 10^6$  Partikel mit einer Gesamtoberfläche von 4,48 m<sup>2</sup>. Auf dieser Fläche verteilt sich der feindisperse Anionen-Austauscher. Wäre der Film homogen, so ergäbe sich mit 1 ml Anionen-Austauscher/1Kationen-Austauscher seine Dicke zu  $d = \frac{1}{4,48} \cdot 10^{-6}$  mm. In Wirklichkeit ist der Film nicht homogen, sondern besteht aus einzelnen Partikeln, für die Kugelform angenommen werden kann. Sind diese tetragonal um das große Korn gepackt, so ergibt sich für ihren Radius  $d = \frac{3}{\pi} \cdot \frac{d}{4} \cong d$ . Die Dicke der umhüllenden Kugeln und damit des ganzen Films ist also etwa 2 d. Bei diesem Aufbau des umhüllenden Films bleiben 100  $(1 - \frac{\pi}{4}) = 21\%$

des Kationen-Austauscher-Korns unbedeckt. Hier haben die Ionen der umgebenden Flüssigkeit freien Durchtritt.

Die Anionen-Austauscher-Emulsion wurde durch 76-stündiges Vermahlen von 1 Teil Dowex 1X1 mit 2 Teilen Wasser in der Kugelmühle hergestellt. Für die in Tabelle 3 wiedergegebenen Versuche wurde die Emulsion auf das Zehnfache verdünnt und 10 min bei 2000 g zentrifugiert.

mg Anionen-Austauscher-Emulsion pro Liter Kationen-Austauscher	Durchschnittl. Dicke der Anionen-Austauscher-Hülle	Ausdehnung
feine Emulsion:		
28	128	1,6
56	256	1,5
84	383	1,4
112	511	1,1
grobe Emulsion:		
60	250	1,5
120	500	1,4
180	750	1,3
240	1000	1,1

Tabelle 3

Ausdehnung einer Mischung von Amberlite IR-120 und Amberlite IRA-400, 0,8 mm Korngr., Na<sup>+</sup>- bzw. OH<sup>-</sup>-Form nach Vorbehandlung des Kationen-Austauschers mit einer Emulsion von Anionen-Austauscher

Was sich abgesetzt hatte, war die grobe Emulsion, in der unter dem Phasenkontrastmikroskop einzelne Partikel noch gut zu erkennen waren. Deren Größe (etwa 800 mμ) ließ sich wegen der unsicheren Konturen nur schätzen. Der Überstand war eine feine Emulsion, die lichtmikroskopisch kaum noch sichtbare Teilchen enthielt.

Der Anionen-Austauscher-Film scheint sehr fest am Kationen-Austauscher zu haften, trotzdem aber die Diffusion von Kationen in das Korn des Kationen-Austauschers nicht zu beeinträchtigen. Folgende Versuche zeigen die Eigenschaften des Anionen-Austauscher-Films:

#### 6. Abriebfestigkeit des Anionen-Austauscher-Films

Etwa 10 gr des mit Anionen-Austauscher-Emulsion behandelten Kationen-Austauschers wurden zwischen zwei grobe Glasfritten eingeschlossen und durch einen Wasserstrom 24 h in kräftiger Bewegung gehalten. Trotz der starken Beanspruchung durch die scharfkantigen Fritten zeigte der Kationen-Austauscher keine Ausdehnung beim Schütteln mit Anionen-Austauscher während gleichartig behandelter, nicht mit einem Anionen-Austauscher-Film bedeckter Kationen-Austauscher die normale Ausdehnung gab.

#### 7. Diffusion durch den Anionen-Austauscher-Film

In zwei Plexiglas-Säulen von 140 mm Innendurchmesser wurden je 5 l unbehandelten bzw. mit Emulsion behandelten Kationen-Austauschers mit 2nSalzsäure in die H<sup>+</sup>-Form übergeführt und neutral gewaschen. Dann wurden die Harze mit je 8 l Anionen-Austauscher in der OH<sup>-</sup>-Form vermischt. Beim unbehandelten Kationen-Austauscher dauerte das Vermischen etwa fünf min, das Volumen ver-

größerte sich auf das 1,3-fache. Die vorher mit Anionen-Austauscher-Emulsion behandelte Mischung war schon nach 30 sec homogen und wies keinerlei Ausdehnung auf. Beide Säulen wurden von oben mit einem Strom von Leitungswasser (Salzgehalt 4,8 mäqu/l) durchspült. Die Leitfähigkeit des austretenden Wassers zeigte innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 5 % keine Unterschiede bei Durchfluß-Geschwindigkeiten von 10 l/h und 200 l/h.

#### Zusammenfassung

Die beim Vermischen gegensinnig geladener Austauscher auftretende Ausdehnung beruht auf elektrostatischer Anziehung und hängt von der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums ab. Der sowohl im Labor als auch besonders in der Technik sehr störende Effekt kann am besten dadurch aufgehoben werden, daß man den Kationen-Austauscher mit einer dünnen Schicht des Anionen-Austauschers umhüllt (es genügen z. B. 2 ml einer 30-proz. Anionen-Austauscher-Emulsion/1Kationen-Austauscher). Diese Behandlung stellt eine künstliche Alterung des Harzgemisches dar, denn auch in technischen Anlagen wird die Verklumpung nach mehreren Betriebszyklen schwächer und verschwindet schließlich ganz. Der Kationen-Austauscher hat sich dann durch Abrieb von selbst mit Anionen-Austauscher umgeben. Denkt man sich die Hülle aus einer Schicht kleinster Partikel aufgebaut, so kann man ihre Dicke abschätzen. Bei zwei verschiedenen feinen Vermahlungen eines Anionen-Austauschers führte diese Methode zu einer durchaus annehmbaren Abschätzung der Hüllendicke und damit des Partikeldurchmessers.

Es liegt nahe, auf diese Weise auch die Abschätzung des Durchmessers von Makromolekülen zu versuchen. Beladung von Anionen-Austauschern mit Desoxyribonucleinsäuren oder hochmolekularer Tabakmosaikvirus-Nucleinsäure zeigte aber auch bei Harzgemischen mit kleinem Korn durchmesser keine reproduzierbare Erniedrigung der Ausdehnung. Ebensowenig ließ sich die Ausdehnung durch Proteine wie Protamin oder Lysozym unterdrücken. Da die Oberfläche der Ionenaustauscher-Kugel nicht glatt sondern stark zerklüftet ist, scheint eine Mindestgröße der umhüllenden Partikel nötig, um den wirksamen Überzug herzustellen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen<sup>3)</sup> zeigen eine durchschnittliche Porengröße an der Oberfläche von 20 bis 30 Å, doch sieht man auch erheblich größere Vertiefungen, in die kleinere Protein-Moleküle eingebettet werden können, während an den scharfkantigen Rändern weiterhin die Berührung und Anziehung gegensinnig geladener Harzpartikel möglich ist.

Ich danke Professor W. Stanley für seine Gastfreundschaft im Virus Laboratory der University of California, Berkeley, USA.

Eingegangen am 30. Oktober 1958 [A 935]

<sup>3)</sup> E. Blasius, H. Pittak u. M. Negwer, diese Ztschr. 68, 671 [1956].