

matographieren, ohne es anzufärben, ausgemessen werden. Man konnte dann den der Aktivität entsprechenden Fleck ausschneiden und eluieren.

Zur Herstellung einfacher Azo-Farbstoffe, wie z. B. im Kern des Azobenzols markiertes Chrysoidin⁷⁾ oder Buttergelb⁸⁾, ließ sich das Anilin nach dem Chromatographieren direkt auf dem Papierstreifen diazotieren und kuppeln. Durch mehrfaches Besprühen mit einer eisgekühlten 2-proz. Natriumnitrit-Lösung wurden die auf dem Chromatogramm befindlichen Amine diazotiert und anschließend im kalten Luftstrom getrocknet. Vorhandenes m-Phenylendiamin zeigt dabei als Bismarckbraun deutlich gelbbraune Färbung. Um Chrysoidin herzustellen, besprüht man die Anilin enthaltende Zone mit einer sehr verdünnten Lösung von m-Phenylendiamin. Nach dem Trocknen wurde mit verdünnter Na-Acetat-Lösung behandelt, um die überschüssige Mineralsäure abzustumpfen. Der Fleck wurde ausgeschnitten und eluiert. Ein aliquoter Teil des aufgefüllten

Eluats diente, auf Filterpapier eingetrocknet, der Ausbeutebestimmung.

Durch Kupplung mit Dimethylanilin erhält man in analoger Weise markiertes Buttergelb.

mg Anilin-hydrochlorid	% Anilin als Chrysoidin im Eluat	% Anilin als Buttergelb im Eluat
4,69		12,3
2,11	14,6	
1,58	13,2	
2,63	13,3	
2,63		15,5
1,58		12,4
0,31		20,6
0,31		19,7
0,31		24,2

Tabelle 2. Ausbeuten an markierten Farbstoffen

Die Ausbeuten an radioaktivem Farbstoff lagen bei etwa 15%, bezogen auf Anilin (Tabelle 2). Dies ist verständlich, da darauf verzichtet wurde, die zur quantitativen Diazotierung erforderlichen niedrigen Temperaturen einzuhalten.

Eingegangen am 29. April 1959 [A 963]

Ionensiebe II

Kapillar- und Ionensieb-Eigenschaften von Austauschern¹⁾

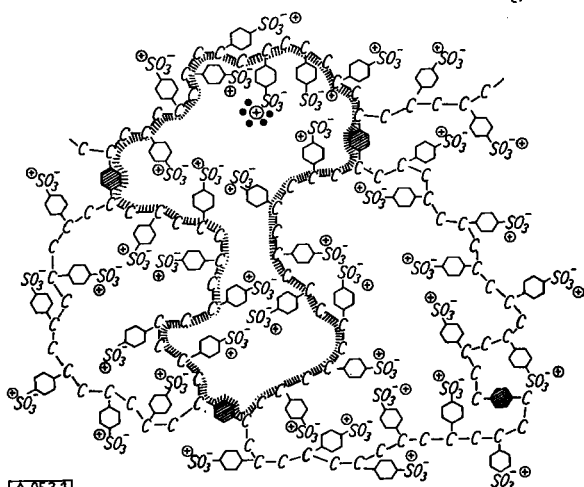
Von Priv.-Doz. Dr. E. BLASIUS und Dr. H. PITTACK

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Quellvolumina, De- und Adsorptions-Isothermen sowie die Kapazitäten mehrerer Kationen- und Anionen-Austauscher wurden bestimmt. Aus den Ergebnissen lassen sich die optimalen Bedingungen für eine Mo-W-Trennung ableiten, bei der die Ionensiebwirkung der Austauscher ausgenutzt wird und die darauf beruht, daß das Borowolframat-Ion wesentlich größer als der Oxychloro-Komplex des Molybdäns ist.

Ionensiebe in Form von Ionen-Austauschern auf Harzbasis dienen zur Trennung von Ionen stark unterschiedlicher Größe. Für dieses Verfahren ist die Kenntnis der allgemeinen Kapillareigenschaften der Adsorbentien und ihrer effektiven Porendurchmesser von erheblicher Bedeutung¹⁾.

Die als Austauscher-Harze vorwiegend verwendeten Styrol-Divinylbenzol-Polymerisate bestehen aus vernetzten Knäuelmolekülen²⁾. Abbildung 1 zeigt schematisch den Bau³⁾ eines solchen Kationen-Austauschers. Sinngemäß ist dieses Bild auf andere Austauscher zu übertragen.



[A 952.1]

Abb. 1. Bau eines Kationen-Austauschers (schematisch)

¹⁾ Teil I: E. Blasius, H. Pittack u. M. Negwer, diese Ztschr. 68, 671 [1956].

²⁾ R. Houwink: Chemie und Technologie der Kunststoffe. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1954.

³⁾ E. Blasius: Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Enke Verlag, Stuttgart 1958.

Die Kapillarstruktur des Harzes wird beeinflusst durch die Menge des Vernetzungsmittels Divinylbenzol (schrattierte Benzol-Ringe), das die Polystyrolketten untereinander verknüpft. Zu den Ankergruppen ($-\text{SO}_3^-$) gehören die von Solvatmolekülen (\bullet) umgebenen Gegenionen (\oplus).

Das die Kapillaren füllende Gesamtsolvat kann in Lumen-, Benetzung- und Ionensolvat unterteilt werden. Dabei füllt das locker gebundene Lumensolvat den freien Kapillarraum aus. Wesentlich stärker ist das an den Wänden haftende Benetzungssolvat und besonders fest das Ionensolvat gebunden. In verschiedenen Fällen dürfte jedoch eine Unterscheidung zwischen Ionen- und Benetzungssolvat nicht möglich sein.

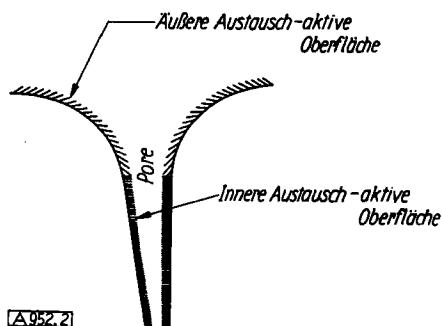
Als Modellschubstanz für die Untersuchung der Kapillareigenschaften kann Kieselsäuregel verwendet werden^{1, 4)}. Zwischen diesem und den Austauschern auf Kunstharzbasis stehen die silicatischen Austauscher. Während das Silicat-Gerüst ein weitgehend einheitliches Kapillarsystem bildet, liegt bei den Harzen eine mehr oder minder starke Heterokapillarität vor, doch bilden die Harze mit steigendem Vernetzungsgrad einheitlichere Kapillaren oder Poren bei gleichzeitiger Abnahme deren mittleren Durchmessers¹⁾.

Die Ankergruppen haben ihren Sitz sowohl in den Poren des Austauschers (innere austauschaktive Oberfläche) als auch an den äußeren Konturen der Harzpartikel (äußere austauschaktive Oberfläche). Eine schematische Darstellung gibt Abbildung 2 (s. S. 446).

Relativ kleine (solvatisierte) Ionen können in die Poren normal vernetzter Austauscher praktisch ungehindert eindringen. In diesem Fall wird die gesamte austauschaktive Oberfläche wirksam. Ionen, die größer als die mittleren Porendurchmesser sind, können weitgehend nur an der

⁴⁾ H. Pittack, Dissertation D 83, T.U. Berlin, 1958.

äußeren austauschaktiven Oberfläche gebunden werden. Um die äußere austauschaktive Oberfläche zu blockieren, muß man also fest haftende Ionen verwenden, deren effek-



[A952.2]

Abb. 2. Schematische Darstellung einer Pore

tiver Querschnitt größer als der mittlere Porendurchmesser ist⁵⁾. Der gleiche Effekt kann durch Überziehen des Austauscherkorns mit einer dünnen Polyvinylchlorid-Schicht erreicht werden.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Bestimmung der Quellvolumina, des Verlaufes von De- und Adsorptions-Isothermen und der Austauschkapazitäten. Aus den Er-

gebnissen werden die optimalen Bedingungen für eine Mo-W-Trennung abgeleitet, bei der die Ionensiebwirkung der Austauscher ausgenutzt wird, und die darauf beruht, daß das Borowolframat-Ion wesentlich größer als der unter gleichen Bedingungen entstehende Oxychloro-Komplex des Molybdäns ist.

Eine Zusammenstellung der verwendeten Austauscher bringt Tabelle 1. Gelpermutit ist ein synthetisches Na-Al-Silicat der Fa. Permutit A.G., Berlin. Der Chabasit, $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Rüben-dörfl, Leitmeritz/Böhmen), ist ein natürlicher Zeolith. Linde 4 A bzw. 13 X sind synthetische, kristallisierte Zeolithe⁶⁾, die freundlicherweise von der Firma Union Carbide Carbon Corporation, USA, zur Verfügung gestellt wurden. Sie besitzen Faujasit-Struktur⁷⁾. Dowex 50 und die Permutitharze sind Styrol-Polymerisate. Ersteres besitzt Sulfosäure-Ankergruppen. Amberlite IRC-50 enthält als Polyaerylsäure-Derivat Carboxyl-Ankergruppen. Für die Herstellung der stark basischen Anionen-Austauscher (quartäre Ammoniumgruppen) mit unterschiedlichem Vernetzungsgrad sowie das Aufbringen der Polyvinylchlorid-Hülle auf die Harzkörner haben wir der Firma Permutit A.G., Berlin, zu danken.

Die in einem Mörser zerkleinerten silicatischen Materialien wurden ebenso wie die in Kugelform vorliegenden Anionen-Austauscher und Amberlite IRC-50 durch Aussieben auf eine einheitliche Korngröße von 0,75 bis 0,3 mm Durchmesser gebracht. Von Dowex 50 wurde die handelsübliche Siebfraction mit 0,85 bis

⁶⁾ D. W. Breck, G. W. Eversole u. R. M. Milton, J. Amer. chem. Soc. 78, 2338 [1956].

⁷⁾ H. Strunz, Naturwissenschaften 42, 485 [1955].

Austauscher	Gerüst	Vernetzungsgrad (% Di-vinylbenzol)	Ankergruppe	Beladungsform	Aussehen	Vom Herst. angegeb.	
						Feuchtigk.	Kapazität
Gelpermutit	Silicat	—	—	Na^+	gelbl.-weiß, granuliert	—	—
Chabasit	Silicat	—	—	Na^+	weiß, krist.	—	—
Linde 4 A	Silicat	—	—	Na^+	gelbl.-weiße Preßkörper	—	—
Linde 13 X	Silicat	—	—	(Na^+) wie gelief.	gelbl.-weiße Preßkörper	—	—
Dowex 50	Harz	7,5	$-\text{SO}_3^-$	Na^+ K^+ H^+ Mg^{2+}	braune Kugeln	Na ⁺ -Form ca. 40 % 3,5 mval/ml Naßvolumen	
Amberlite IRC-50	Harz	4-6	$-\text{COO}^-$	H^+	weiße Kugeln	45-55 %	10 mval/g Trockenharz
Permutit/8	Harz	8	Quart. Ammonium-Gruppe	Cl^-	hellgelbe Kugeln, glänzd.	ca. 50 %	3,2 mval/g Trockenharz
Permutit/8/Ü	Harz	8		Cl^-	hellgelbe Kugeln, matt	—	—
Permutit/13,5	Harz	13,5		Cl^-	gelbe Kugeln, glänzd.	—	—
Permutit/15	Harz	15		Cl^-	dunkelgelbe Kugeln, glänzd.	—	—
Permutit/15/Ü	Harz	15		Cl^-	dunkelgelbe Kugeln, matt	—	—

Tabelle 1. Eigenschaften der verwendeten Austauscher

0,29 mm Durchmesser (entsprechend 20 bis 50 amerikanischen Siebmaschen) verwendet.

Zur Herstellung der mit Polyvinylchlorid überzogenen Harze wurden die lufttrockenen Austauscher-Körner in eine Lösung von 10 % Polyvinylchlorid in Tetrahydrofuran gebracht und einige Zeit gerührt. Nach scharfem Absaugen, Zerbröckeln, gutem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum (Wasserstrahlpumpe) sind die Austauscher einsatzbereit. Der ursprüngliche, schimmernde Glanz geht beim Überziehen mit Polyvinylchlorid in einen matten, etwas helleren Farbton über (Tabelle 1).

Zur Kennzeichnung der Austauscher wird (soweit vorhanden), der Vernetzungsgrad durch den Prozentgehalt an Divinylbenzol, ein Polyvinylchlorid-Überzug durch den Buchstaben Ü und die Beladung durch das entsprechende Elementsymbol angegeben, z. B.: Permutit/8/Ü/Cl = Permutit mit 8 % Divinylbenzol, einem Polyvinylchlorid-Überzug und Cl⁻ als Gegen-Ion. Für Linde molecular sieves steht Linde. Permutit/8 entspricht Permutit ES normalporig¹⁾. Unter Adsorbat oder Solvat wird das aus der Dampfphase adsorbierte bzw. am Adsorbens gebundene Wasser oder CCl₄ verstanden.

1. Volumenänderung bei Beladung mit verschiedenen Ionen

Die Quellvolumina wurden in einer früher beschriebenen Apparatur^{3, 4)} mit 5 g Austauscher (in definiertem Ausgangszustand) gemessen.

Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, zeigen die starren Gerüstsilicate im Unterschied zu den Austauschern auf Harzbasis nur ein sehr begrenztes Quellvermögen.

Austauscher	Reihenf. d. Quellvolumina bei versch. Beladung	maximale Vol.-Änd. [ml]
Gelpermütit	Mg > K > Na	0,1
Linde 13X	Na > K = Mg	0,1
Dowex 50	H > Mg > Na > K	1,1 ₅
Amberlite IRC-50..	K > Na > Mg > H	8,8

Tabelle 2. Quellvermögen verschiedener Austauscher

Der gleichsinnige Verlauf von Bindungsfestigkeit und Quellvolumen⁸⁾ führt zu entgegengesetzten Reihenfolgen bei Dowex 50 und Amberlite IRC-50. Eine entsprechende Umkehrung zeigt sich bei Gelpermütit und Linde 13X. Während beim großporigen Gelpermütit die Bindungsfestigkeit den lyotropen Reihen⁹⁾ parallel geht, dürfte sich bei Linde 13X schon ein Siebeffekt überlagern.

Bei den Permutit-Anionen-Austauschern nehmen die Volumenunterschiede zwischen extremen Beladungszu-

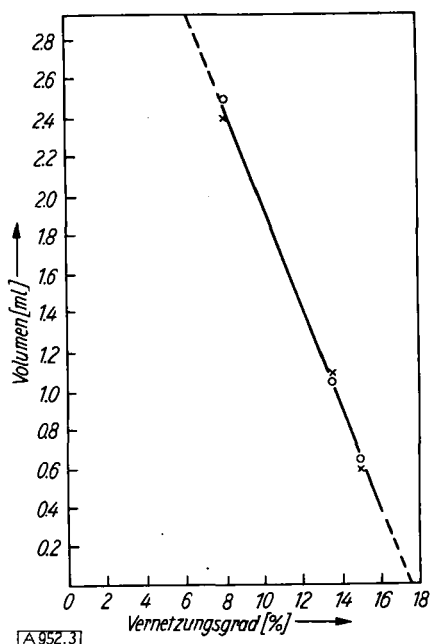


Abb. 3. Abhängigkeit der maximalen Volumenänderung vom Vernetzungsgrad der Austauscher

$$o = (v_{CH_3CO_2^-}) - (v_{NO_3^-}); \quad x = (v_{CH_3CO_2^-}) - (v_{[Fe(CN)_6]^{4-}})$$

ständen mit steigendem Vernetzungsgrad linear ab (Abbildung 3; siehe auch⁸⁾).

Die CH₃COO⁻-Form hat das größte, die NO₃⁻ bzw. [Fe(CN)₆]⁴⁻-Form das kleinste Quellvolumen. Die Extrapolation der Geraden auf die Abszisse (Abb. 3) zeigt, daß bei einem Harz mit einem Vernetzungsgrad von ca. 18 % die Volumenänderung Null ist. Die das Gerüst zusammenhaltenden Kräfte werden mit zunehmendem Vernetzungsgrad also so groß, daß die Harze in Bezug auf strukturelle Eigenschaften den silicatischen Austauschern ähnlicher werden.

2. Die Ad- und Desorptions-Isothermen

Die im Verlauf von SiO₂-Desorptions-Isothermen auftretenden Sprünge entsprechen der Freigabe des Lumen-solvates und werden zur Berechnung der Porenradien herangezogen^{1, 9)}. Unterschiede in der Stärke der Bindung des Adsorbates an Adsorbentien mit Austauscher-Eigenschaften machen sich als Knicke bzw. Wendepunkte bemerkbar und werden bei Wasser als Adsorbat als Hydratwasser (Ionensolvat) interpretiert^{1, 4)}.

Die Be- und Entwässerungs-Isothermen der Austauscher-Harze unterscheiden sich von den entsprechenden Kurven für SiO₂: Die Entwässerungskurve vereinigt sich nicht oberhalb des Koordinatenanfangspunktes mit dem Aufweichungssast. Die Harze zeigen bei niedrigen Dampfdrücken höhere Feuchtigkeits-Gehalte, wodurch die Entwässerungs-Isotherme von oben in den Nullpunkt des Koordinatensystems einmündet. Im Unterschied dazu zeigt die Isotherme für SiO₂ einen flachen Verlauf. Der geradlinige Abschnitt der Kurve (angenähert gleichbleibender Dampfdruck) ist bei den Austauschern durch Auftreten eines Sprunges oder Knickes zwar angedeutet, jedoch bei weitem nicht so stark ausgeprägt wie beim SiO₂-Gel, und verschiebt sich mit steigendem Vernetzungsgrad zu kleineren Dampfdrücken. Für diese Unterschiede werden das erhöhte Quellvermögen, die Anwesenheit von Beladungsionen, sowie die Heterokapillarität von Austauschern auf Harzbasis verantwortlich gemacht¹⁾.

Aus den Entwässerungs-Isothermen lassen sich Verteilungskurven des Wasser-Gehaltes ermitteln¹⁾. Die Kurve des SiO₂-Gels zeigt ein ausgeprägtes Maximum. Jedoch fehlt ein Minimum, da keine austauschbaren Ionen vorhanden sind. Demgegenüber treten bei Austauschern Minima auf, deren Werte für den Feuchtigkeits-Gehalt zusammen mit der Austauschkapazität zur Berechnung von Hydratations-Zahlen dienen. Wieviel Wasser den Gegenionen und wieviel den Ankergruppen zuzuordnen ist, läßt sich jedoch nicht sagen¹⁾. Wenn also im folgenden von einer Hydratation der Ionen gesprochen wird, so ist unter „Ion“ der Komplex aus Gegenion und austauschaktiver Gruppe gemeint.

Die Hydratation der Ionen hängt von der Beschaffenheit der Austauscher ab. Dabei stehen der Raumbedarf der hydratisierten Ionen und die vom Vernetzungsgrad abhängigen Porendimensionen in Wechselwirkung miteinander^{1, 5)}. Weiterhin beeinflussen die Eigenschaften der austauschaktiven Gruppen die Hydratation¹⁰⁾. Die vergleichende Gegenüberstellung der H₂O- mit den CCl₄-Isothermen hat das Ziel, Aussagen über eine Abgrenzung des Lumensolvates vom Ionensolvat für verschiedene Austauscher zu erhalten. Dabei kann es sich nur um Aussagen über Größenordnungen handeln, da die Untersuchungen mit CCl₄ als Adsorbat keine brauchbaren Desorptions-Isothermen lieferten. So werden die CCl₄-Adsorptions-Isothermen zur Auswertung der H₂O-Desorptions-Isothermen herangezogen.

Die Messungen mit H₂O als Adsorbat wurden mit einer schon beschriebenen Apparatur¹⁾ vorgenommen. Für die Untersuchun-

⁸⁾ H. P. Gregor, J. Amer. chem. Soc. 73, 642 [1951]; H. P. Gregor, M. J. Hamilton, J. Becher u. F. Bernstein, J. phys. Chem. 59, 874 [1955].

⁹⁾ J. S. Anderson, Z. physik. Chem. 88, 191 [1914].

¹⁰⁾ A. K. Ganguly, Soil Sci. 71, 239 [1951]; T. Matsuura, Bull. chem. Soc. Japan 27, 281 [1954].

gen mit CCl_4 als Adsorbat wurde sie etwas abgeändert⁴⁾. Die Messungen wurden bei 29 °C durchgeführt. Der Sättigungs-Dampfdruck des Wassers beträgt bei dieser Temperatur $p = 30,043 \text{ mm Hg}$ ¹¹⁾. Zur Errechnung des Verhältnisses p/p_s genügt $p_s = 30,0$. Als Sättigungsdampfdruck des Tetrachlorkohlenstoffs bei 29 °C ergab sich $p_s = 132,5 \text{ mm Hg}$.

Eine Zusammenstellung der Entwässerungs-Isothermen für die silicatischen Austauscher bringt Abbildung 4.

Die vom Austauscher bei p_s aufgenommene (maximale) Wassermenge g_m (in % der Trockensubstanz des Austauschers) ist bei Gelpermutit/Na ca. 5,5-mal so groß wie bei Chabasit/Na. Den Hauptanteil liefert das locker gebundene Lumenadsorbat (geradliniger Abschnitt bei angenähert gleichbleibendem p/p_s). Dies entspricht wie beim Kieselgel¹⁾ einer einheitlichen Struktur mit großen Poren. Anders liegen die Verhältnisse bei den übrigen Silicaten. Während die Isotherme für Linde 13 X/Na noch auf einen geringen Anteil an Lumenadsorbat hinweist, deutet der fast waagerechte Verlauf besonders bei Chabasit/Na auf fest gebundenes Adsorbat. In diesem Fall ist nur mit Benetzungsbzw. Ionensolvat zu rechnen, das bei sehr kleinen Werten von p/p_s (d. h. kleinen Porendurchmessern) abgebaut wird.

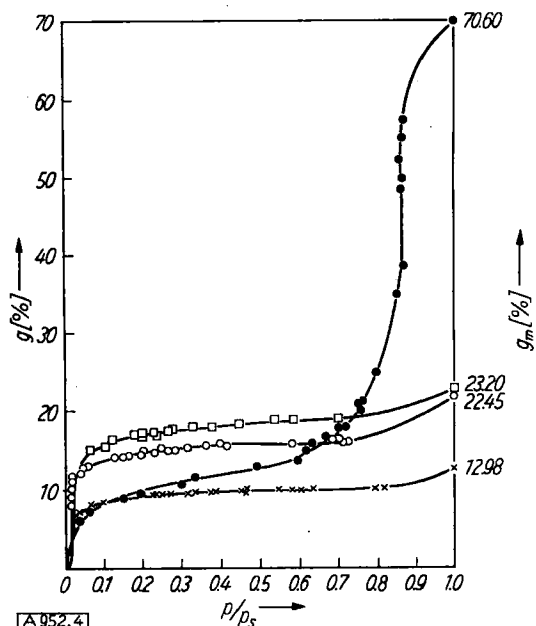


Abb. 4. Entwässerungs-Isothermen silicatischer Austauscher g = Prozentgehalt des Austauschers an Adsorbat bezogen auf das Nettogewicht der Trockensubstanz; $g_m = g$ bei p_s ; ● = Gelpermutit/Na; ○ = Linde 4A/Na; □ = Linde 13X/Na; x = Chabasit/Na

An den Entwässerungs-Isothermen von Dowex 50/7,5 (Abbildung 5) ist bei Gegenionen mit großer Haftfestigkeit (Mg^{2+} und K^+) das Auftreten von zwei Sprüngen zu beobachten. Demgegenüber zeigen die Kurven der H^+ - und Na^+ -Formen nur einen Sprung. Das Gesamtwasser g_m ist bei Dowex 50/7,5/H₂4-mal so groß wie bei Dowex 50/7,5/K. Daher verläuft die Kurve für die K^+ -Form wesentlich flacher und ähnelt der für Chabasit/Na (Abbildung 4).

Die große Haftfestigkeit des K^+ bzw. Mg^{2+} an Dowex 50 bewirkt eine Volumenkontraktion des Harzes. Die Verminderung des Lumenadsorbates ist an der wenig deutlichen Markierung des oberen Knickes bei Dowex 50/7,5/K zu erkennen. Die Freigabe des Lumensolvates erfolgt fast kontinuierlich bis zum Auftreten des unteren Knickes, der dem Abbau des festgebundenen Solvates entspricht. Der untere Knick liegt bei kleineren p/p_s -Werten, wenn das Gegenion fester haftet.

Die Mg^{2+} -Form steht zwischen der K^+ - und der H^+ - bzw. Na^+ -Form. Bei den letzten zwei Beladungsformen

dürfte der Abgabe des Lumensolvates nach deutlich ausgeprägtem Knick die Freigabe des Ionen- und Benetzungssolvates folgen. Analog ist an den Entwässerungs-Isothermen eines stark vernetzten Anionen-Austauschers (Vernetzungsgrad = 17,5) mit den unterschiedlich fest haftenden Gegenionen Cl^- und NO_3^- nur noch ein Sprung zu beobachten⁷⁾. Er liegt für die NO_3^- -Form (größere Haftfestigkeit) bei kleinerem p/p_s -Werten (geringerer mittlerer

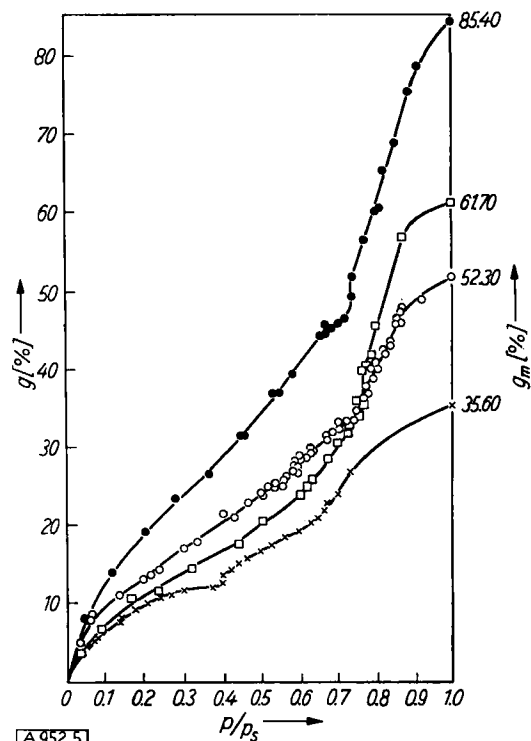


Abb. 5. Entwässerungs-Isothermen von Dowex 50/7,5 bei verschiedener Beladung

● = H^+ -Form; □ = Na^+ -Form; ○ = Mg^{2+} -Form; x = K^+ -Form

Porendurchmesser) als für die Cl^- -Form, bei der die porenverkleinernde Wirkung des Vernetzungsgrades die geringere Hydratation des fester gebundenen Gegenions vollständig überlagert.

Die Entwässerungs-Isothermen der Anionen-Austauscher einschließlich des bereits früher¹⁾ untersuchten Permutit/8 sind in Abbildung 6 zusammengestellt. Der höhere Vernetzungsgrad bewirkt die Ausbildung fast waagerechter

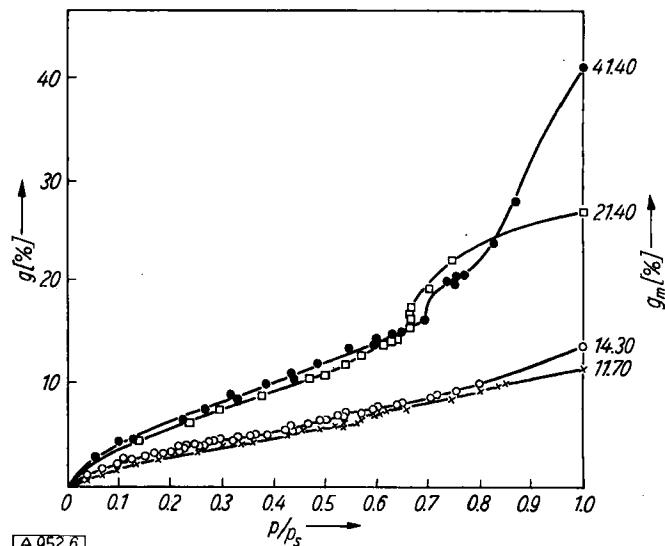


Abb. 6. Entwässerungs-Isothermen von Anionen-Austauschern (Cl^- -Form)

● = Permutit/8/Ü; □ = Permutit/8; ○ = Permutit/15/Ü; x = Permutit/15

Kurven. In Analogie besonders zu Chabasit/Na (Abbildung 4) dürfte auch in diesem Fall hauptsächlich Benetzungsbzw. Ionensolvat vorliegen. Der Anteil des Lumenadsorbates ist gering, da die Kurven bei höheren Werten von p/p_s nur wenig ansteigen.

Die Knicke im Verlauf der Entwässerungs-Isothermen verschieben sich mit steigenden Vernetzungsgraden zu kleineren Werten von p/p_s , entsprechend geringeren mittleren Porendurchmessern. Die Kurven für gleich vernetzte Anionen-Austauscher mit und ohne Polyvinylchlorid-Hülle liegen nahe zusammen und unterscheiden sich nur wenig.

Aus den Verteilungskurven des Wassergehaltes¹⁾ der Anionen-Austauscher (Abbildung 7) wurden die p/p_s -Werte für die Minima und Maxima ermittelt. Die den Minima zugehörigen Feuchtigkeits-Gehalte dienen zur Berechnung von Hydratations-Zahlen. Für die p/p_s -Werte der Maxima wurden mit Hilfe der Kelvin-Gleichung^{1, 12)} die mittleren Porenradien berechnet (Tabelle 4).

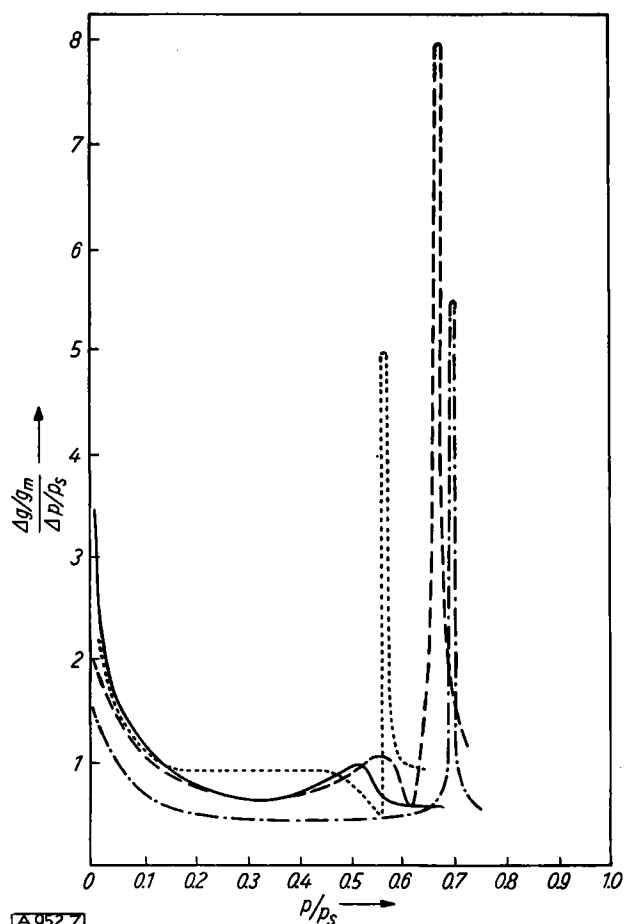


Abb. 7. Verteilungskurven des Wassergehaltes in Anionen-Austauschern (Cl⁻-Form)
— = Permutit/8; - - - = Permutit/8/Ü; ····· = Permutit/15; — · — = Permutit/15/Ü

Die den Maxima entsprechenden p/p_s -Werte liegen für gleich stark vernetzte Harze mit und ohne Polyvinylchlorid-Hülle so nahe beieinander, daß sie innerhalb der Fehlergrenze als übereinstimmend angesehen werden können. Damit ergibt sich, daß durch den Überzug das Porensystem der Austauscher nicht verändert wird. Auf Grund der Volumenänderung der Harzkörner in Wasser zerreißt wahrscheinlich der Polyvinylchlorid-Film an den Porenhälsen.

Bei Verwendung von CCl₄ als Adsorbat tritt bei keinem der untersuchten Austauscher⁴⁾ eine ausgeprägte Hysteresis-Schleife auf. Eine meßbar verzögerte Desorption ist teil-

weise und dann nur im unteren Abschnitt der Isothermen angedeutet.

Eine vergleichende Gegenüberstellung der Adsorptions-Isothermen von Permutit/8/Cl und Permutit/15/Cl ist nicht möglich, da es bei dem stärker vernetzten Harz nicht gelingt, reproduzierbare Kurven zu erhalten. Die maximale CCl₄-Adsorption liegt bei 1,5% und somit der weitaus größte Teil der Meßpunkte unter diesem Wert. Dadurch rücken die Meßwerte in den Bereich der Meß-Genauigkeit. Die CCl₄-Adsorption setzt erst bei p/p_s -Werten zwischen 0,5 und 0,6 ein. Demgegenüber zeigten Permutit/8/Cl und Permutit/8/Ü/Cl meßbare CCl₄-Adsorptions-Isothermen; sie liegen nahe beieinander und unterscheiden sich nur wenig.

Im Gegensatz zum stark unterschiedlichen maximalen Feuchtigkeitsgehalt (Abbildung 5) ist der maximale CCl₄-Gehalt bei Dowex 50/7,5/H und Dowex 50/7,5/K kaum verschieden (Abbildung 8). Auch zeigt sich bei keinem der untersuchten Austauscher das für die H₂O-Isothermen charakteristische Einmünden der Kurven von oben her in den Nullpunkt des Koordinatensystems. Eine Solvation der Ionen durch CCl₄ tritt demnach nicht auf.

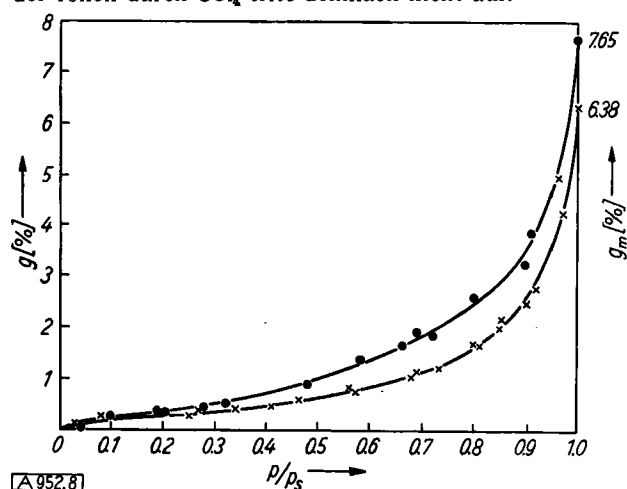


Abb. 8. CCl₄-Adsorptions-Isothermen für Dowex 50/7,5
● = H⁺-Form; x = K⁺-Form

Die großen Unterschiede der maximalen H₂O-Gehalte eines Harzes in verschiedenen Beladungszuständen sind weitgehend durch das Hydratations-Bestreben des jeweiligen Gegen-Ions bedingt. Der Verlauf der CCl₄-Adsorptionskurven läßt nur eine geringe Aufnahme von Benetzungssolvat bei kleinen p/p_s -Werten erkennen. Die Hauptmenge an CCl₄ wird entsprechend der Aufnahme von Lumen-solvat erst oberhalb $p/p_s = 0,7$ bis 0,8 adsorbiert.

Zur weiteren Auswertung⁴⁾ wurden die Adsorbatmengen für p und p_s am Ende des Knickes in den Entwässerungs-Isothermen auf Volumina umgerechnet. Die Differenz ergibt das Volumen der in den Kapillaren locker gebundenen Flüssigkeit (bezeichnet als Lumen).

Der Quotient $Q = (\text{Lumen}_{\text{H}_2\text{O}}) : (\text{Lumen}_{\text{CCl}_4})$ gibt an, in welchem Verhältnis die Aufweitung des Harzgerüsts eines Austauschers mit Wasser als Adsorbat zur Aufweitung mit CCl₄ als Adsorbat steht (Tabelle 3).

	Dowex 50/7,5/		Permutit/		
	H	K	8/Cl	8/Ü/Cl	15/Cl
Q =	4,5	4,9	4,1	4,9	4,8

Tabelle 3. Verhältnis der Aufweitung des Austauschers mit H₂O als Adsorbat zur Aufweitung mit CCl₄

Die mit Hilfe der Kelvin-Gleichung berechneten mittleren Porendurchmesser der untersuchten Austauscher wurden durch den zugehörigen Q-Wert dividiert. Es ergaben sich dadurch die mittleren Porendurchmesser der

¹²⁾ W. Thomson, Philos. Mag. J. Sci. 42, 448 [1871]; J. W. McBain, J. Amer. chem. Soc. 57, 699 [1935].

durch völlige Entwässerung geschrumpften Austauscher (in Tabelle 4 als „reduziert“ bezeichnet), die effektiven Porendurchmesser dürften innerhalb des so abgegrenzten Bereiches liegen.

Austauscher	mittl. Porendurchm.	
	Kelvin-Gl.	reduziert
Gelpermutit/Na	142	—
Kieselgel	50 bis 70	—
Dowex 50/7,5/H(Na) .	71	16
Dowex 50/7,5/K	59	12
Dowex 50/7,5/Mg	73	—
Permutit/8/Cl	51	12,5
Permutit/8/Ü/Cl	56	11,5
Permutit/15/Cl	36	7,5
Permutit/15/Ü/Cl	31	—

Tabelle 4. Mittlere Porendurchmesser

Das Volumen des fest gebundenen Wassers beträgt bei Permutit/8/Ü 82% des vergleichbaren Wertes für Permutit/8. Bei Ansatz des fest gebundenen Adsorbates als Ionensolvat ergibt sich damit die äußere austauschaktive Oberfläche, die durch die Polyvinylchlorid-Hülle abgeschirmt wird, zu ca. 18% der gesamten austauschaktiven Oberfläche.

3. Die Austauschkapazitäten

Die Kapazität ist von der Art des Austauschers, bei Harzen insbesondere vom Vernetzungsgrad und von der Größe der auszutauschenden Ionen abhängig^{1, 13, 14}). Silicatische Austauscher zeigen durchweg niedrigere Kapazitätswerte als vergleichbare Austauscher auf Harzbasis¹⁵).

Für die Kapazitätsuntersuchungen waren zwei Gesichtspunkte maßgebend. Einmal erhält man durch Bestimmung maximaler Kapazitäten für kleine Ionen die Grundlagen zur Berechnung von Hydratations-Zahlen der Ionen. Zum zweiten wurde die Ermittlung optimaler Bedingungen für eine Mo-W-Trennung auf Grund unterschiedlicher Ionen-größen fortgesetzt. Kapazitäten und Feuchtigkeits-Gehalte der Austauscher wurden dabei wie schon beschrieben¹) bestimmt.

Die Kapazitäten nehmen bei den Anionenaustauschern sowohl mit als auch ohne Polyvinylchlorid-Hülle mit steigendem Vernetzungsgrad ab. Werden die Werte für die nicht überzogenen Harze = 100% gesetzt, so ergibt sich die durch den Polyvinylchlorid-Überzug abgeschirmte äußere austauschaktive Oberfläche zu ca. 20% der Gesamtkapazität in weitgehender Übereinstimmung mit den oben genannten Ergebnissen. Ein entsprechender Wert konnte auch aus kinetischen Untersuchungen⁵) erhalten werden.

Die in Tabelle 5 aufgeführten unkorrigierten Hydratations-Zahlen wurden nach dem schon beschriebenen^{1, 4}) Verfahren ermittelt. Die als „korrigiert“ bezeichneten Werte ergeben sich nach rechnerischer Berücksichtigung der bei den normal vernetzten Austauschern zu beobachtenden CCl₄-Adsorption bei $p/p_s < 0,5$ bis 0,6. Das Volumen dieses fest gebundenen Benetzungssolvates beträgt ca. 0,01 cm³. Durch Abzug des Benetzungssolvates vom fest gebundenen H₂O werden die korrigierten Hydratations-Zahlen erhalten.

Als Modellsustanzen für die Kapazitätsbestimmung mit großen Anionen dienten das Borowolframat - Ion [B(W₃O₁₀)₄]⁵⁻ und ein in salzsaurem Medium vorliegender Oxychloro-Komplex des Molybdäns der wahrscheinlichen Zusammensetzung [MoO₂Cl₄]²⁻ bzw. [MoO₂Cl₄·(H₂O)₂].

¹³) H. P. Gregor, J. I. Bregman, F. Gutoff, R. D. Broadley, D. E. Baldwin u. C. G. Overberger, J. Colloid Sci. 6, 20 [1951]; D. Reichenberg, K. W. Pepper u. D. J. McCauley, J. chem. Soc. [London] 1951, 493.

¹⁴) H. Deuel u. K. Hutschneker, Chimia [Zürich] 9, 49 [1955]; B. Soldano u. Q. V. Larson, J. Amer. chem. Soc. 77, 1331 [1955].

¹⁵) W. P. Kelley u. H. Jenny, Soil Sci. 41, 367 [1936]; W. C. Bauman u. J. Eichhorn, J. Amer. chem. Soc. 69, 2830 [1947]; T. R. E. Kressman u. J. A. Kitchener, J. chem. Soc. [London] 1949, 1190.

Gegen-ion	Austauscher	Trocken-substanz [g]	im Minimum		Molek. H ₂ O/Ion + akt. Gruppe	
			p/p _s	g/g _m	unkorr.	corr.
H ⁺	Amberlite IRC-50	0,7834	0,18	0,25	0,4 ₁	—
	Dowex 50	1,4991	0,695	0,54	3,4 ₈	3,4 ₄
Na ⁺	Gelpermutit	0,8322	0,40	0,175	2,2 ₀	—
	Dowex 50	1,7228	0,345	0,25	1,4 ₈	—
K ⁺	Dowex 50	1,6241	0,365	0,347	1,2 ₁	1,1 ₇
Mg ²⁺	Dowex 50	1,2240	0,585	0,515	5,1 ₂	—
	Permutit/8	1,9471	0,62	0,53	2,3 ₈	2,1 ₇
Cl ⁻	Permutit/8/Ü	1,1155	0,40	0,255	2,2 ₆	2,0 ₂
	Permutit/15	1,5712	0,555	0,555	1,9 ₂	1,9 ₂
	Permutit/15/Ü	5,3255	0,33	0,35	1,8 ₄	1,8 ₁

Tabelle 5. Hydratations-Zahlen für Ionen in verschiedenen Austauschern

Der Durchmesser des Borowolframat - Ions beträgt 13 bis 15 Å, im hydratisierten Zustand 27 bis 30 Å¹). Die Breite des [MoO₂Cl₄·(H₂O)₂] wird mit 8,5 Å und seine Länge mit 13 bis 14 Å angegeben¹⁶). Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der Ermittlung optimaler Arbeitsbedingungen für eine quantitative Bindung des Molybdän-Chloro-Komplexes bei gleichzeitiger Nichtbindung des Borowolframat-Ions und der Erfassung des Molybdäns und Wolframs nach der Trennung. Die Versuche wurden nach dem üblichen Säulenverfahren⁴) durchgeführt.

Als Elutionsreihe der mit dem Molybdän-Komplex beladenen Anionen - Austauscher wurde erhalten: HCl < H₂O = NH₄Cl < CH₃COOH < CH₃COONa ≈ NH₄OH ≪ NaOH. Wasser und NH₄Cl-Lösung eluieren nur geringe Mengen, dagegen wird sowohl Mo als auch W mit NaOH quantitativ von der Säule entfernt. Der Molybdän-Chloro-Komplex wird durch konzentrierte HCl (3 bis 4n) nicht eluiert. Nach der Elution des Borowolframats mit NaOH läßt sich, wie schon beschrieben¹), der Anionen-Austauscher nicht mehr in einen Zustand überführen, der einen erneuten quantitativen Durchlauf des Borowolframats gestattet. Wie eingehende Versuche zeigten, dürfte die Bindung kleiner Borowolframat-Mengen, selbst an Permutit/15/Ü, ihre Ursache in dem geringen Anteil an überdurchschnittlich großen Poren der Anionen-Austauscher haben. Werden diese durch große Ionen blockiert, wie z. B. durch das Borowolframat-Ion selbst, so läuft dieses quantitativ durch den Austauscher. Dementsprechend spielt die Vorbeladung der Anionen-Austauscher eine erhebliche Rolle. Am günstigsten⁴) erwies sich das [Fe(CN)₆]⁴⁻-Ion. Dieses wird irreversibel an den Anionen-Austauscher gebunden. Wird mit konz. bzw. rauchender Salzsäure gearbeitet, so ist nach einiger Zeit ein Herauswaschen selbst geringer Mengen nicht mehr zu bemerken. Die erhöhte Bindung des Mo an den mit [Fe(CN)₆]⁴⁻ vorbeladenen Austauschern dürfte auf eine chemische Reaktion, die sich an der Ausbildung einer braunroten Zone in den oberen Harzschichten anzeigt, zurückzuführen sein. Die schwächer vernetzten Anionen-Austauscher Permutit/8 und -8/Ü zeigen diese Erscheinung deutlicher als die entsprechenden höher vernetzten Harze. Gleichzeitig ist durch die [Fe(CN)₆]⁴⁻-Beladung eine weitgehend irreversible Blockierung der großen Poren der Austauscher zu erreichen. So vorbeladenes Permutit/15/Ü ist demnach für eine quantitative Trennung kleinerer Mo- von größeren W-Mengen bis zum Mischungsverhältnis Mo:W = 1:1 brauchbar.

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität durchgeführt. Dem Direktor des Instituts, Prof. Dr. G. Jander, danken wir herzlich für Diskussionen und freundliche Unterstützung. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Eingegangen am 31. März 1959 [A 952]

¹⁶) G. Gottschalk, Privatmitteilung.