

Prom. Nr. 2842

**Beitrag
zur Kenntnis des Ionenaustausches
in Säulen**

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

MARCEL BETSCHART

dipl. Ing.-Chem. E. T. H.
von Steinerberg (Kt. Schwyz)

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer
Korreferent: Herr Prof. Dr. G. Trümpler

Juris-Verlag Zürich
1959

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit**

Leer - Vide - Empty

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung von

Herrn Prof. Dr. A. Guyer

im Institut für anorganisch-chemische Technologie der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

Herrn Prof. Dr. A. Guyer sowie Herrn Dr. A. Guyer danke ich für die mir geleistete Unterstützung.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

EINLEITUNG	9
THEORETISCHER TEIL	10
I. Anwendungsgebiete des Ionenaustausches	10
II. Der stufenweise Austausch	12
III. Das Verhalten einer Lösung in einer Säule	14
IV. Die Einflüsse auf die Zonenhöhe	18
1. Die Kinetik des Ionenaustausches	18
2. Das Gleichgewicht zweier Ionen	22
3. Der Temperaturverlauf in der Säule	29
4. Der Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit auf die Zonenhöhe	31
5. Der Einfluss der Lösungskonzentration auf die Zonenhöhe	31
6. Der Einfluss der Korngrösse auf die Zonenhöhe	31
7. Der Einfluss der Säulenhöhe auf die Zonenhöhe	32
V. Die Vorausberechnung der Durchbruchskurven	33
1. Allgemeines	33
2. Die Methode von Beaton und Furnas	33
3. Die Methode von Hiester und Vermeulen	35
4. Die Methode von Klammer und van Krevelen	37
5. Die Berechnung mit Hilfe der Bodenzahl	40
EXPERIMENTELLER TEIL	42
I. Versuchsmaterial	42
II. Quellungsmessungen	46
III. Gleichgewichtsmessungen	49
IV. Messungen der Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung	52
V. Durchbruchmessungen	55
1. Die Versuchsanlage	55
2. Die Messungen	57

3. Die Kurvenformen	71
4. Die Kapazitäten einer Säule	72
5. Sättigungskapazität und Blindkapazität	73
6. Die Durchbruchskapazität	74
A. Berechnung nach Beaton und Furnas	75
B. Berechnung nach Klamer und van Krevelen	77
C. Kurze Säulen	82
7. Berechnung der rationellsten Säulendimensionen	91
8. Die Durchbruchs- und Sättigungszeiten	92
9. Die Zonenhöhe	94
VI. Diffusion der Lösung zwischen den Körnern	97
ZUSAMMENFASSUNG	102
NOMENKLATUR	103
LITERATURVERZEICHNIS	105

EINLEITUNG

Ionenaustauschvorgänge finden in der Natur schon seit Urzeiten statt und eine erste Erwähnung einer Erscheinung, die vermutlich auf einer Ionenaustauschreaktion beruhte, findet sich in der Bibel, wo es im 2. Buch Moses heisst⁸³⁾:

Da kamen die Israeliten nach Mara, aber sie konnten das Wasser wegen seiner Bitterkeit nicht trinken, denn es war sehr bitter. Nun murrte das Volk wider Moses und sprach: Was sollen wir trinken? Er aber schrie zum Herrn und der Herr wies ihm ein Holz; das warf er ins Wasser und das Wasser wurde süß.

Auf die eigentliche Reaktion wurden erst Spence, Thompson¹¹⁴⁾ und Way¹²⁰⁾ aufmerksam, als sie feststellten, dass der Boden unlösliche Stoffe enthält, die Ionen aufzunehmen und eine gleiche Menge anderer Ionen abzugeben vermögen.

Die stürmische Entwicklung des Ionenaustauschs setzte aber ein, als Adams und Holmes¹⁾ zeigten, dass gewisse Kunstharze ebenfalls Ionenaustauschenschaften besitzen. Kunstharzaustauscher weisen gegenüber den früher verwendeten Austauschmaterialien eine höhere Austauschkapazität auf und sind sowohl chemisch wie auch physikalisch viel beständiger. Mit ihnen gelang es, eine grosse Zahl neuer Verfahren und Methoden zu entwickeln, die bis dahin unmöglich waren.

Trotz der riesigen Fortschritte, die auf allen Anwendungsgebieten der Ionenaustauschharze gemacht wurden, ist man doch bis heute noch zu keinem eindeutigen Bild über den Mechanismus des Austausches gelangt. Schon sehr früh wurden Gleichgewichtsmessungen an Ionenaustauschern vorgenommen, sodass es bereits möglich ist, die Gleichgewichtslage zweier Ionen an einem bestimmten Austauschmaterial ungefähr abzuschätzen. Die Austauschkinetik erfuhr jedoch erst vor wenigen Jahren intensivere Beachtung. Aus diesem Grund sind die vorhandenen Resultate sehr spärlich und unvollständig. Vor allem fehlt noch eine unter jeder vorkommenden Bedingung geltende, einfache Berechnungsmethode für Ionenaustauschsäulen. Mit dieser Arbeit soll ein weiterer Beitrag zur Lösung dieses Problems geleistet werden.

THEORETISCHER TEIL

Als Ionenaustausch im weitesten Sinn kann jede doppelte Umsetzung zweier Elektrolyte betrachtet werden. Im engeren Sinn bezeichnet man aber als Ionenaustausch nur einen Vorgang, bei dem Ionen zwischen einem unlöslichen, dissoziationsfähigen Polyion und einer Lösung ausgetauscht werden. Der Austausch erfolgt dabei stöchiometrisch und in den meisten Fällen reversibel und stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar. Je nachdem, ob das Polyion ein Anion oder ein Kation ist, vermag es Kationen oder Anionen auszutauschen. Die modernen Kunstharsaustauscher bestehen stets aus einem Netzwerk (Matrix), das viele dissoziationsfähige Gruppen (Wirkgruppen) trägt. Die Wirkgruppen sind bei Anionenaustauschern Amino- oder Ammoniumgruppen, bei Kationenaustauschern Phenol-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen. Diese wirken genau gleich wie die freien Basen oder Säuren, d. h., Austauscher mit Aminogruppen sind schwache Basen, solche mit Ammoniumgruppen sind starke Basen. Kationenaustauscher mit Phenol- oder Carboxylgruppen sind schwache Säuren, enthalten sie eine Sulfonsäuregruppe, so sind sie stark sauer. Neben den Kunstharsaustauschern werden aber auch heute noch natürliche und künstliche anorganische (Zeolite, Tonminerale) und Derivate natürlicher organischer Stoffe (sulfonierte Kohlen) als Austauscher verwendet³⁸⁾.

I. Anwendungsgebiete des Ionenaustausches

Ionenaustauscher werden in immer steigendem Masse in Laboratorien und in der Industrie verwendet. Die Hauptanwendungsgebiete lassen sich grob in folgende Gruppen einteilen⁹³⁾:

Ersatz von Ionen

- Ersatz unerwünschter Ionen durch erwünschte, z. B. Herstellung von Aetznatron aus Kalk und Kochsalz⁵⁾.
- Gewinnung von freien Säuren, freien Basen, Salzen, vor allem Anwendung in der Feinchemikalienindustrie für empfindliche Substanzen¹²²⁾.
- Enthärtung und totale Entsalzung von Wasser (Grösstes Anwendungsgebiet von Ionenaustauschern). Durch Hintereinanderschalten von Säulen mit Anionen- und Kationenaustauschern oder auch mit einem Gemischtbett lässt sich Wasser weitgehend entionisieren. Mit stark basischen Anionenaustauschern lassen sich heute auch Karbonat- und Silikationen entfernen^{74, 91)}.

- Entionisierung von Nichtelektrolytlösungen, z.B. Reinigung von Zucker⁴¹⁾ und Glycerin¹¹⁰⁾.
- Befreiung von Lösungen makromolekularer Stoffe von niedermolekularen Elektrolyten, z.B. Reinigung von Polygalakturonsäure von niedermolekularen Bruchstücken und anderen Ionen^{3, 33)}.
- Entfernung bestimmter Ionen aus Milch und anderen Getränken, z.B. Verwendung bei der Behandlung von Wein²⁾.
- Applikation von Ionenaustauschern zur Entfernung bestimmter Ionen aus dem Körper, z.B. zur Bindung überschüssiger Magensäure^{11, 12, 126)}.

Konzentrierung von Ionen

- Kationenrückgewinnung aus Abwässern oder Mutterlaugen, z.B. Kupferrückgewinnung⁴⁵⁾.

Trennung von Ionen

- Analytische Anwendung. Berend et al.¹⁰⁾ geben einen vollständigen Analysengang für die Kationen der 3. Gruppe. Weitere analytische Methoden^{99, 100)}.
- Isotopentrennung, z.B. zur Gewinnung von Uran-235¹²⁷⁾.
- Trennung verwandter Ionen, z.B. von Barium und Strontium.

Ion Exclusion (Elektrolyt-Vorlaufverfahren)

- Als Ion Exclusion bezeichnet man einen Prozess zur Trennung von niedermolekularen, nichtionischen Lösungen von ionisierten Substanzen. Es handelt sich dabei nicht um einen Ionenaustauschvorgang im eigentlichen Sinne, sondern um eine verschiedene Verteilung von nichtionischen und ionischen Bestandteilen im Austauscher. Wegen des hohen Ionisationsgrades des Harzes ist die Gleichgewichtskonzentration der Ionenlösung im Harz kleiner als in seiner Umgebung und so wird diese Komponente beim Wandern durch die Säule beschleunigt und tritt unten vor der nichtionischen Substanz aus. Z.B. Reinigung von Glycerin von Salzen¹⁰⁸⁾.

Chemische Reaktionen

- Lenkung der Reaktion, z.B. bei der Sulfonierung einer Seitenkette einer aromatischen Verbindung in γ -Stellung²⁴⁾.
- Katalyse, wichtig sind vor allem Säuren-Basen-Katalysen⁵⁶⁾, aber z.B. auch zur Anlagerung von Wasser an eine Dreifachbindung ein mit Hg-Ionen beladener Austauscher⁸⁷⁾.

Verschiedenes

Physikalisch-chemische Messungen, z. B. Altersbestimmung an Skelettresten, basierend auf dem Austausch von Fluor- gegen Hydroxylionen in den Hydroxylapatit der Knochensubstanz⁵⁵⁾.

Weitere zusammenfassende Darstellungen der Anwendungsgebiete von Ionenaustauschern: 4, 34, 37, 51, 52, 70, 93, 122.

II. Der stufenweise Austausch

Versetzt man eine bestimmte Menge Kationenaustauschharz, das mit dem Ion B^+ vollständig gesättigt wurde, mit einer bestimmten Menge einer Lösung des Ions A^+ , so geht ein Teil des Ions B^+ aus dem Harz in die Lösung und dafür eine äquivalente Menge des Ions A^+ aus der Lösung ins Harz. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein und die Anteile von A^+ und B^+ im Harz und in der Lösung bleiben konstant.

Wiederholt man dieses Verfahren mehrmals, indem man das Harz, das nun schon Ionen A^+ und B^+ enthält, wieder mit frischer Lösung des Ions A^+ versetzt, so verschiebt sich das Gleichgewicht langsam, bis das Harz praktisch vollständig mit dem Ion A^+ gesättigt ist und kein B^+ mehr enthält.

Gibt man andererseits die Lösung, die aus der ersten Harzprobe kommt und nun neben A^+ auch schon B^+ enthält, zu neuem, vollständig mit B^+ beladenem Harz, so geht wiederum eine gewisse Menge A^+ ins Harz und eine äquivalente Menge B^+ aus dem Harz in die Lösung. Bei öfterer Wiederholung dieses Schrittes gibt die Lösung alle Ionen A^+ ab und enthält am Schluss eine der Anfangsmenge von A^+ äquivalente Menge B^+ .

Die Anzahl Schritte, die bis zur vollständigen Sättigung des Harzes mit A^+ und bis zur vollständigen Entfernung von A^+ aus der Lösung notwendig sind, hängt ab von
der Art des Gleichgewichtes
der Menge der Ionen in der Lösung
der Kapazität des Harzes.

Sind diese drei Faktoren bekannt, so kann man die Zahl der erforderlichen Schritte graphisch ermitteln²⁷⁾. Zur Darstellung der Gleichgewichtskurve wird dabei das Funktionsfeld $X_R^A = f(X_L^A)$ verwendet.

X_R^A = Äquivalentbruch des Ions A im Harz.

X_L^A = Äquivalentbruch des Ions A in der Lösung.

Eine bekannte Menge Austauscher (G g) bekannter Kapazität (C maeq/g), der vollkommen mit dem Ion B⁺ beladen ist, wird mit einem bekannten Volumen (V cm³) Lösung bekannter Konzentration (c maeq/cm³) des Ions A⁺ versetzt. Daraus kann für das Ion A⁺ die Massenbilanz aufgestellt werden:

$$G \cdot [A]_{R_0} + V \cdot [A]_{L_0} = G \cdot [A]_{R_1} + V \cdot [A]_{L_1}$$

[A] = Konzentration des Ions A⁺ in maeq/g resp. maeq/cm³

Index 0 = Ausgangskonzentrationen

Index 1 = Konzentrationen nach der Gleichgewichtseinstellung.

Werden in obige Gleichung die Äquivalentbrüche

$$\frac{[A]_R}{C} = X_R^A \text{ und } \frac{[A]_L}{c} = X_L^A \text{ eingesetzt,}$$

so erhält man nach Umformung

$$X_{R_1}^A = X_{R_0}^A + \frac{V \cdot c}{G \cdot C} \cdot X_{L_0}^A - \frac{V \cdot c}{G \cdot C} X_{L_1}^A$$

Diese Gleichung stellt im $X_R - X_L$ -Diagramm eine Gerade durch den Punkt ($X_{R_0}^A$, $X_{L_0}^A$) dar, deren Steigung durch $\frac{V \cdot c}{G \cdot C}$ bestimmt ist. Auf dieser Geraden spielt sich der Konzentrationsverlauf bis zur Gleichgewichtseinstellung ab. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Gleichgewichtskurve ergibt die Zusammensetzung der Lösung und des Harzes nach der ersten Gleichgewichtseinstellung.

Trägt man dieselbe Steigung wiederholt von den Punkten

$$(X_{R_1}^A, X_{L_0}^A), (X_{R_2}^A, X_{L_0}^A) \text{ usw. und } (X_{R_0}^A, X_{L_1}^A), (X_{R_0}^A, X_{L_2}^A)$$

usw. aus auf, bis $X_{R_n}^A = 1$ und $X_{L_n}^A = 0$ ist, so hat man die Anzahl Schritte erhalten, die nötig sind, um aus dem Harz alles B⁺ zu entfernen, resp. in der Lösung alles A⁺ durch B⁺ zu ersetzen.

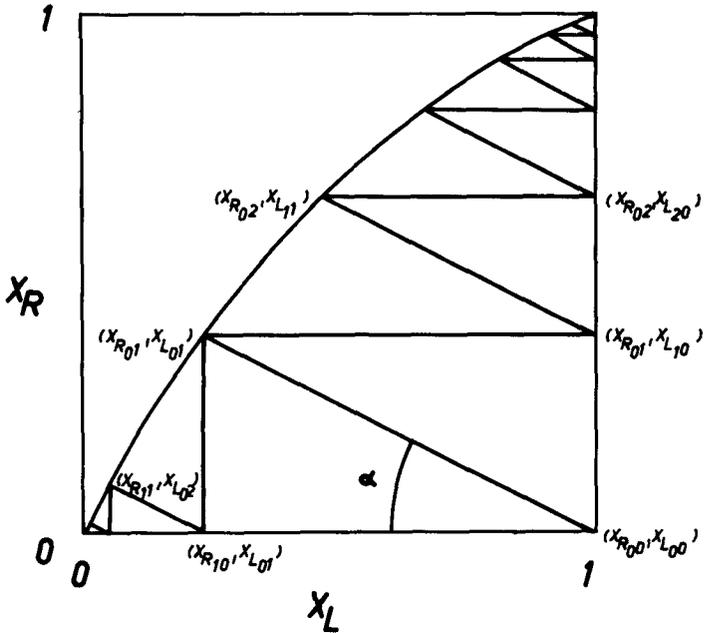


Fig. 1 Graphische Konstruktion der Schrittzahl, $\operatorname{tg} \alpha = \frac{G \cdot C}{V \cdot c}$

III. Das Verhalten einer Lösung in einer Säule

Lässt man eine Lösung des Ions A^+ durch eine Säule fließen, deren Harz vollkommen mit B^+ gesättigt ist, so kann der stufenweise Austausch auf folgende Weise betrachtet werden: Zur obersten Harzschicht fließt fortwährend frische Lösung und sättigt sie mit A^+ ab. Andererseits stößt die Front der Lösung stets auf frisches Harz und verliert alle Ionen A^+ . Die auf die Front folgenden Lösungsteile stoßen nun schon auf Harzteile, die auch bereits A^+ enthalten. Die Differenz zwischen X_R^A und X_L^A ist also nicht mehr so gross und das Harz kann deshalb weniger A^+ aus der Lösung entnehmen. Diese Differenz wird immer kleiner, je mehr Lösung einfließt. Zuletzt stellt sich ein konstanter Zustand ein, bei dem der Molenbruch der zum Harz gelangenden Lösung nur ganz wenig grösser ist als der dazugehörige des Harzes; es müssen also unendlich viele "Austauschschritte" vorgenommen werden, um in der Lösung alle Ionen A^+ durch B^+ zu ersetzen.

Dies lässt sich auch graphisch zeigen. Nimmt man an, dass das Harz der Zusammensetzung X_{R11}^A mit der Lösung der Zusammensetzung X_{L11}^A zusammenkommt, so lässt sich die daraus resultierende Gleichgewichtszusammensetzung (X_{R12}^A, X_{L12}^A) finden, indem man die Gerade mit der bekannten Steigung vom Punkte (X_{R11}^A, X_{L11}^A) aus einzeichnet.

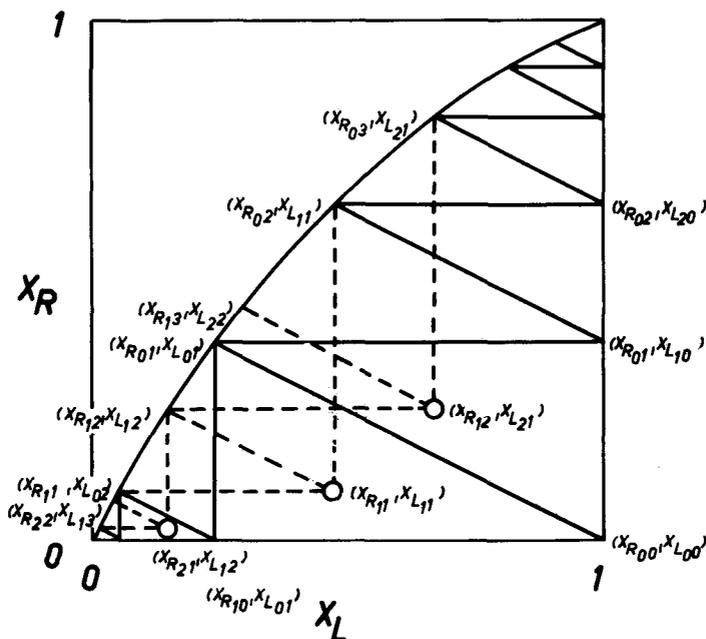


Fig. 2 Graphische Konstruktion der Schrittzahl

Wiederholt man dies, indem man immer die folgende Lösung zum folgenden Harz gelangen lässt, so kommen die Ausgangspunkte der Geraden (Harz- und Lösungszusammensetzung vor der Gleichgewichtseinstellung) der Gleichgewichtskurve immer näher, die Differenz zwischen ursprünglicher Zusammensetzung und Gleichgewichtszusammensetzung wird immer kleiner und es werden deshalb immer mehr Schritte bis zur vollkommenen Ersetzung des Ions A^+ durch das Ion B^+ notwendig.

Diese schrittweise Absättigung des Harzes bedingt, dass in der Säule der Austausch innerhalb einer gewissen Zone stattfindet, deren Höhe am Anfang langsam zunimmt, bis sie einen konstanten Zustand erreicht hat.

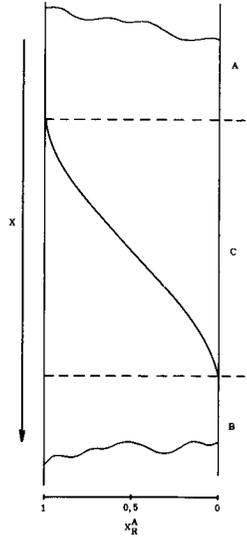


Fig. 3 Die Austauschzone in der Säule

Die Schicht, die über dieser Austauschzone liegt (A) ist vollkommen mit dem einfließenden Ion A^+ gesättigt, die Schicht unter der Austauschzone (B) enthält noch kein A^+ , in der Austauschzone selbst nimmt x_R^A von oben nach unten von 1 bis 0 ab.

Die Austauschzone wandert mit der Zeit durch die Säule hinunter (Fig. 4). Wenn ihr unteres Ende das Ende der Säule erreicht hat, können die Ionen A^+ der einfließenden Lösung nicht mehr vollständig ausgetauscht werden und erscheinen in der ausfließenden Lösung (Fig. 4 b). Der Durchbruchpunkt ist erreicht.

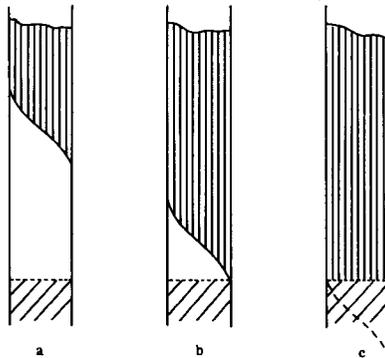


Fig. 4 Verschiebung der Austauschzone in Funktion der Zeit.

Die Äquivalentmenge der Ionen A^+ , die von der Säule bis zum Durchbruch aufgenommen werden kann, wird Durchbruchskapazität einer Säule genannt.

Von diesem Augenblick an nimmt der Anteil von A^+ in der ausfliessenden Lösung zu, bis das obere Ende der Austauschzone aus der Säule austritt (Fig. 4 c). Nun ist der Sättigungspunkt der Säule erreicht. Die Äquivalentmenge, die bis zur Sättigung aufgenommen worden ist, heisst Sättigungskapazität. Sie ist theoretisch gleich der Totalkapazität der Säule.

Trägt man die Zusammensetzung der ausfliessenden Lösung als Funktion der Zeit graphisch auf, so erhält man die sogenannte Durchbruchskurve.

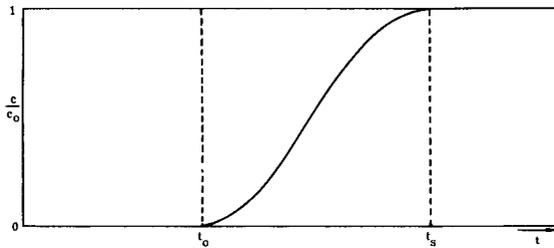


Fig. 5 Durchbruchskurve, Konzentration der ausfliessenden Lösung in Funktion der Zeit

Bis zum Zeitpunkt t_D , der Durchbruchszeit, fliesst reine Lösung des ursprünglich auf dem Harz gebundenen Ions aus; die Ionen, die in der einfliessenden Lösung vorhanden waren, wurden vollständig ausgetauscht.

Von t_D bis t_S , der Sättigungszeit, tritt eine Lösung aus, die steigende Mengen des einfliessenden Ions enthält. Von t_S an ist der Austauscher vollkommen verbraucht und die Lösung fliesst genau so aus, wie sie eingeführt worden ist.

Statt der Zeit kann man bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit auch die ausgeflossene Menge Lösung, oder noch besser die ausgeflossene Äquivalentmenge auftragen. Integriert man die auf diese Weise erhaltenen Durchbruchskurven, so erhält man die Sättigungskapazität der Säule. Für den industriellen Gebrauch von Ionenaustauschsäulen ist diese jedoch von untergeordneter Bedeutung. Wichtig ist vor allem die Durchbruchskapazität. Diese ist bei gegebenem Harz umso grösser, je geringer die Zonenhöhe ist.

Der Vollständigkeit halber soll hier noch die Elutionskurve erwähnt werden. Sie wird erhalten, wenn das mit Ion B^+ beladene Harz nicht vollständig mit A^+ gesättigt wird und dann der Anteil von A^+ in der Säule wieder mit B^+ (oder einem andern Ion C^+) ausgetrieben wird. Im Idealfall erhält man so im Konzentrations-Zeit-Diagramm eine Gauss'sche Glockenkurve (Fig. 6).

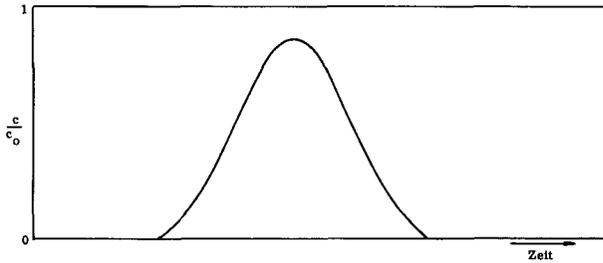


Fig. 6 Elutionskurve, Konzentration der ausfliessenden Lösung in Funktion der Zeit

IV. Die Einflüsse auf die Zonenhöhe

1. Die Kinetik des Ionenaustausches

Obschon über das Gebiet der Ionenaustauschgleichgewichte sehr viele Publikationen vorhanden sind, existieren doch über die Kinetik des Austauschs sehr wenige Arbeiten. Zwar hat bereits im Jahre 1915 Schulze¹⁰⁴⁾ Diffusionskoeffizienten an Permutit und Nathrolit bestimmt, doch steht seine Arbeit in der Anfangszeit des Ionenaustauschs einzig da.

Die wichtigsten und bisher massgebenden Arbeiten stammen von Boyd et al.²¹⁾. Bis jetzt steht fest, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Austausch nicht die chemische Reaktion als solche, sondern die Diffusion ist. Da in einer Säule die Lösung fortwährend erneuert wird, spielt die Diffusion innerhalb der Lösung eine vernachlässigbar kleine Rolle. Als eigentlich wichtige Faktoren werden die Diffusion durch den das Austauscherteilchen umgebenden Flüssigkeitsfilm (Film-Kinetik) und die Diffusion im Innern des Austauscherkorns (Gel-Kinetik) betrachtet. Beide Fälle können in der Praxis vorwiegend auftreten, ebenfalls der Grenzfall, in dem beide Vorgänge gleichzeitig die Geschwindigkeit bestimmen.

Bei der reinen Gel-Kinetik verläuft der Konzentrationsausgleich im Film nach Definition unendlich schnell gegenüber der Diffusion im Korn. Dabei treten Diffusionsgradienten nur im Korn auf.

In Fig. 7 ist die Konzentration der Ionen A und B im Korn als Funktion der Entfernung vom Mittelpunkt aufgetragen (nach 57).

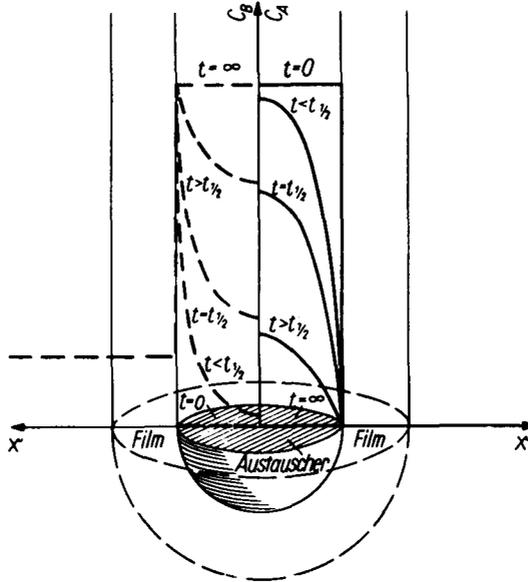


Fig. 7 Radiale Konzentrationsprofile für A—(ursprünglich auf dem Harz, auf der rechten Seite der Abbildung) und B-----(ursprünglich in der Lösung, auf der linken Seite der Abbildung) für den Fall reiner Gel-Kinetik. Nach Helfferich⁵⁷⁾

Fig. 8 zeigt dagegen die Konzentrationsprofile bei reiner Film-Kinetik. Hier erfolgt der Konzentrationsausgleich im Korn unendlich rasch gegenüber der Diffusion im Film. Die Geschwindigkeit des Austauschs wird vom jeweils langsameren Schritt bestimmt. Alle Faktoren, die auf einen grossen Austauschfluss im Korn und einen geringen Austauschfluss im Film hinwirken, begünstigen die Filmkinetik und umgekehrt.

Ob bei einem gegebenen System die Diffusion durch den Film oder durch das Korn massgebend ist, lässt sich grob abschätzen. Ist

$$\frac{C D_R d_F}{c D_L r} \ll 0,1, \text{ so liegt Gel-Kinetik vor,}$$

$$\frac{C D_R d_F}{c D_L r} \gg 0,1, \text{ so liegt Film-Kinetik vor.}$$

Dabei bedeuten:

- c Konzentration der Lösung (maeq/cm³)
- C Konzentration im Harz (maeq/cm³)
- d_F Filmdicke (cm)
- D_L Filmdiffusionskoeffizient (cm²/Tag)
- D_R Korndiffusionskoeffizient (cm²/Tag)
- r Kornradius (cm)

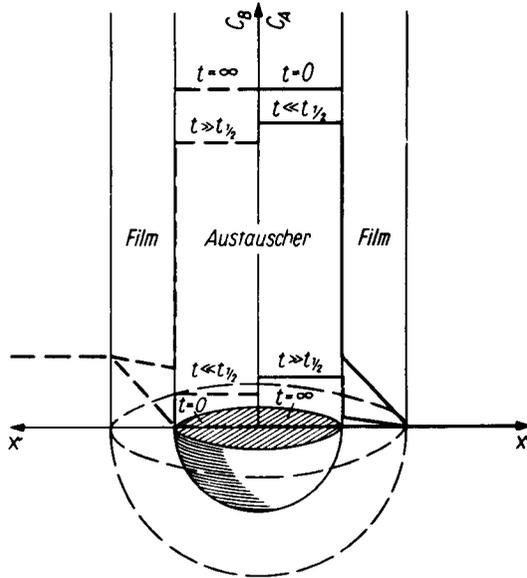


Fig. 8 Radiale Konzentrationsprofile für A—— (ursprünglich auf dem Harz, auf der rechten Seite der Abbildung) und B----- (ursprünglich in der Lösung, auf der linken Seite der Abbildung) für den Fall reiner Film-Kinetik (Nach Helfferich,⁵⁷).

C, c und r sind im allgemeinen bekannt. d_F liegt in der Größenordnung von 10⁻² bis 10⁻⁴ cm⁴⁰) und für D_L und D_R können Mittelwerte der beteiligten Ionen eingesetzt werden. Die Diffusionskoeffizienten im Harz sind dabei für einwertige Ionen 1/3 bis 1/10 der entsprechenden Werte in Wasser, für zweiwertige 1/5 bis 1/100 und für dreiwertige 1/10 bis 1/1000^{6, 23, 57, 86, 104, 115}). Die Grösse der Selbstdiffusionskoeffizienten im Harz wird hauptsächlich durch die Wertigkeit und das Volumen des hydratisierten Ions, durch die Porenweite und die Kapazität des Harzes und durch die Temperatur bestimmt^{39, 40, 94}). Wie im Wasser sind dabei auch im Austauscher

die in hydratisiertem Zustand kleineren Ionen die schnelleren. Bei sehr kleiner Porenweite (d. h. hohem Vernetzungsgrad des Harzes oder Ionen mit wenig Quellungswasser) nimmt die Beweglichkeit der Ionen ab^{40, 46)}. Dasselbe sollte eigentlich auch bei sehr konzentrierter Aussenlösung der Fall sein, da dann die Quellung des Harzes geringer ist. In Wirklichkeit zeigt sich aber, dass bei sehr hoher Aussenkonzentration der Selbstdiffusionskoeffizient steigt^{77, 96, 103, 112)}.

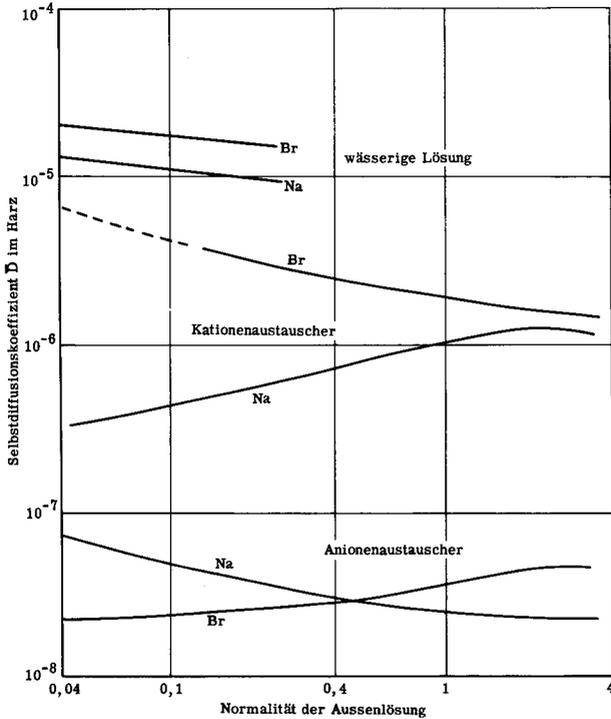


Fig. 9 Abhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten von der Konzentration der Aussenlösung. (Nach Schlögl¹⁰³⁾).

Da im ganzen System Elektroneutralität herrschen soll und für ein in den Austauscher eintretendes Aequivalent immer auch ein solches daraus freigesetzt wird, müssen die Diffusionsflüsse in Aequivalenten gleich sein. Ein schnelles Ion wird dabei von einem langsamen gebremst. Allerdings scheint es nach Beobachtungen von Soldano¹⁰⁹⁾ auch vorzukommen, dass ein schnelleres Ion den mittleren Diffusionskoeffizienten erhöht. Möglicherweise beruht diese Erscheinung aber nur auf der Quellungsänderung des Austauschharzes.

Auf die eigentliche Austauschgeschwindigkeit, d.h. die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung übt ausserdem noch die Korngrösse einen Einfluss aus, da bei grossem Kornradius die Ionen bis zur endgültigen Gleichgewichtseinstellung einen weiteren Weg zurückzulegen haben.

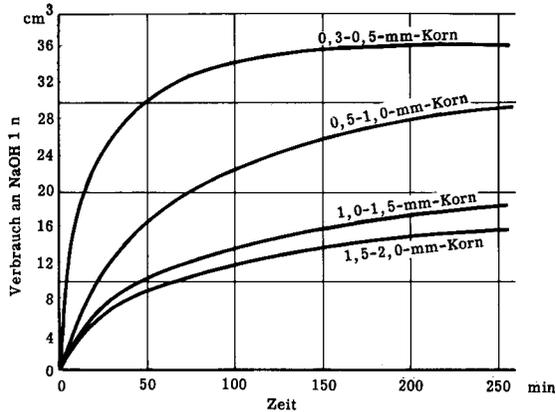


Fig. 10 Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Korngrösse (nach Haagen⁵³).

2. Das Gleichgewicht zweier Ionen

Einen sehr wesentlichen Einfluss auf die Höhe der Austauschzone übt die Gleichgewichtszusammensetzung der Ionen im Harz und in der Lösung aus. Wie bereits erwähnt wurde, ist es an Hand der vielen bis heute gemachten Messungen möglich, die Gleichgewichtslagen zweier Ionen abzuschätzen. Da aber die das Gleichgewicht beeinflussenden Faktoren sehr mannigfaltig sind und die gemachten Beobachtungen sich teilweise widersprechen, kann auch die Abschätzung nur grössenordnungsmässig richtig sein^{37, 38}).

A. Der Einfluss der Ioneneigenschaften auf das Gleichgewicht

Der Einfluss der Wertigkeit der Ionen auf das Gleichgewicht

Ganz allgemein hat sich gezeigt, dass Ionen mit steigender Valenz fester gebunden werden^{14, 15, 17, 118, 119}). Eine Ausnahme stellten Bonner und Livingston¹⁷) beim Ag^+ -Ion an Polystyrolsulfonsäure fest, wo es besser aufgenommen wird als Sr^{++} , Ca^{++} und Cu^{++} .

Der Einfluss der Atomnummer der Ionen auf das Gleichgewicht

Normalerweise wird ein Ion umso besser aufgenommen, je höher seine Atomnummer ist^{20, 118, 123}). Gable und Strobel⁴⁴) fanden diese Tatsache auch beim Austausch in methanolischer Lösung bestätigt. Bei den Schwermetallionen ist die Reihenfolge nicht eindeutig festgestellt. Walton^{68, 118}) gibt an, dass die Schwermetalle eine starke Affinität zeigen, doch dass unter ihnen keine eindeutige Reihe festzustellen sei. Zum selben Schluss kam auch Cornaz²⁷).

Bei der Isotopentrennung wird das seltenere Isotop stets mehr zurückgehalten, ohne Unterschied des Isotopengewichts³⁰).

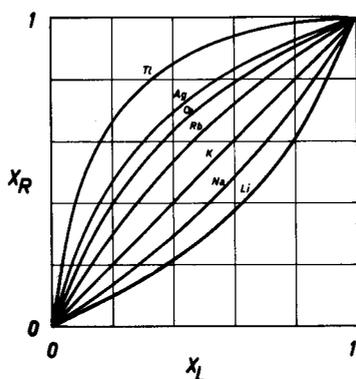


Fig. 11 Abhängigkeit der Selektivität von der Atomnummer. Metall-NH₄-Gleichgewichte an Zeo Carb 215 (Nach Deuel³⁸).

Der Einfluss der Hydratation der Ionen auf das Gleichgewicht

Die Gleichartigkeit der Affinitätsreihe mit der lyotropen Ionenreihe lässt darauf schließen, dass ein Ion gleicher Valenz umso stärker gehalten wird, je weniger es hydratisiert ist. Da der Grad der Hydratation mit steigendem Ionenradius sinkt, ist es verständlich, dass Ionen mit höherer Atomnummer besser aufgenommen werden. Eine Bestätigung dieser Auffassung liefern die Versuche von Russel und Pearce⁹⁷), die zeigten, dass bei den Lanthaniden die Bindungsstärke mit zunehmendem Atomgewicht, d. h. also in diesem Fall mit abnehmendem Ionenradius, abnimmt. Auch wurde gezeigt, dass die Affinität eines Harzes zu verschiedenen Ionen sich umgekehrt zum Quellvolumen und somit zur Wasseraufnahme verhält^{13, 14, 15, 17, 46, 47, 49, 85}). Nachod und Wood⁸⁵) versetzten gleiche Mengen Austauscher in der Wasserstoffform mit gleichen Äquivalentmengen verschiedener Alkali- und Erdalka-

limetallionen und bestimmten nach der Gleichgewichtseinstellung die vom Harz aufgenommene Metallionenmenge. Ihre Resultate sind in Fig. 12 aufgezeichnet.

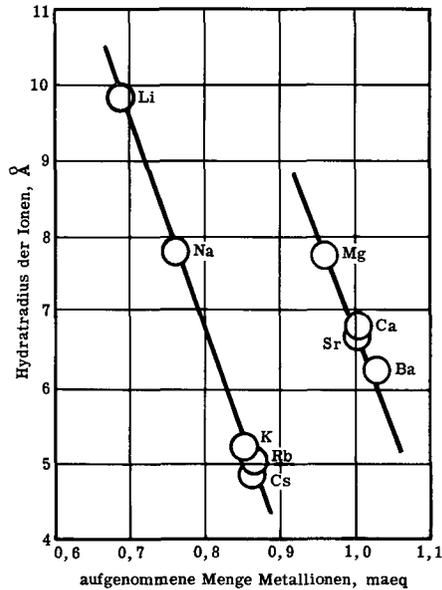


Fig. 12 Abhängigkeit der Affinität der Ionen von ihrem Hydratradius (nach Nachod und Wood⁸⁵) Alkali- und Erdalkalitionen gegen Wasserstoffion.

Der Einfluss der Ionengrösse auf das Gleichgewicht

Ionenaustauscher zeigen wegen ihrer Vernetzung einen Siebeffekt für grosse Ionen^{35, 89}). So gelang es, hochpolymere Elektrolyte von ihren niedermolekularen Bruchstücken zu trennen^{3, 33}). Allerdings kann die Trennung von kleinen Ionen nicht ganz vollständig sein, da ein minimaler Teil der grossen Ionen noch an der Oberfläche der Austauscher gebunden werden kann.

Ausserdem werden oft Ionen, speziell organische, umso selektiver aufgenommen, je grösser sie sind⁶⁹).

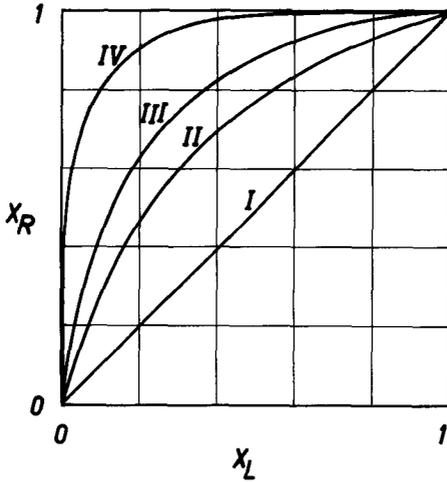


Fig. 13 Abhängigkeit der Selektivität von der Ionengrösse. Quaternäre Ammoniumbase-NH₄-Gleichgewichte an Zeo Carb 215 (nach Kressman⁶⁹).

I	Ammonium	2,4 Å
II	Tetramethyl-ammonium	4,6 Å
III	Trimethyl-n-amy-l-ammonium	9,5 Å
IV	Phenyl-benzyl-dimethyl-ammonium	11,2 Å

Der Einfluss der Ionenform auf das Gleichgewicht

Ueber den Einfluss der Ionenform ist wenig bekannt, doch berichten Brenner und Burckhardt²⁴), dass verzweigte Peptide besser aufgenommen werden als unverzweigte.

Der Einfluss des Anions auf das Kationengleichgewicht

Das Anion kann dann beim Kationenaustausch einen Einfluss auf das Gleichgewicht ausüben, wenn die zwei verschiedenen Salze des gleichen Kations verschieden stark dissoziiert sind. Der extremste Fall liegt vor, wenn ein mit Wasserstoff beladener Austauscher mit der Lösung eines Metallhydroxyds behandelt wird, da das entstehende Wasser ganz aus dem Gleichgewicht austritt und dieses auf die Seite des Metallions verschoben wird.

So haben Bonner und Livingstone¹⁷) festgestellt, dass an Dowex 50 Kupfernitrat gegen das Wasserstoffion besser ausgetauscht wird als Kupferchlorid. Bei neutralem Austausch an Kunstharzaustauschern scheint allerdings das Anion normaler-

weise keine Rolle zu spielen, wohl aber bei Silikataustauschern. Zwar widersprechen sich auch hier die Angaben, Ramann und Spengel⁹⁰⁾, sowie Patton und Ferguson⁸⁸⁾ geben an, dass das Anion beim Austausch an Permutit keinen Einfluss ausübt, währenddem Ungerer¹¹⁶⁾ eindeutig nachwies, dass der Austausch des Kations umso besser wird, je mehr das Anion hydratisiert ist und der Einfluss des Anions umso grösser, je mehr das Kation hydratisiert ist.

B. Der Einfluss der Eigenschaften der Lösung auf das Gleichgewicht

Der Einfluss der Totkonzentration der Aussenlösung auf das Gleichgewicht

Je konzentrierter die Lösung ist, desto geringer wird die Selektivität eines Harzes beim Austausch eines höherwertigen gegen ein niederwertiges Ion für das höherwertige. In gewissen Fällen kann die Reihenfolge der Bindungsstärke sogar umgekehrt werden. Bei gleichwertigem Austausch spielt die Totalionenkonzentration in der Lösung keine Tolle^{62, 64, 78, 90, 101, 111, 118, 123)}. Kakahana et al.⁶²⁾ führen dies in erster Linie auf die Abnahme des Hydratwassers, in zweiter Linie auf eine Veränderung der Aktivität der Ionen in der Lösung zurück.

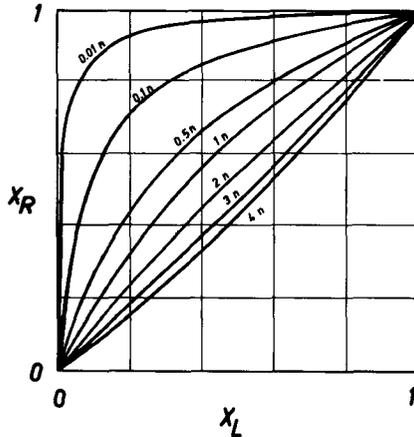


Fig. 14 Abhängigkeit der Selektivität von der Konzentration der Lösung. $\text{Cu}^{++} - \text{Na}^+$ an Dowex 50, x 8 (nach Subba Rao¹¹¹⁾).

Der Einfluss von nichtwässrigen Lösungsmitteln auf das Gleichgewicht

Einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der Hydrattheorie bilden auch die Versuche mit nichtwässrigen Lösungsmitteln. So wurde beobachtet¹²³⁾, dass beim

Ersatz von Wasser durch Alkohol die an Permutit ausgetauschten Mengen von Natrium und Caesium gleich werden. Gable und Strobel⁴⁴⁾ fanden beim Austausch von Silber- gegen Alkaliionen an Dowex 50, dass das Gleichgewicht in methanolischer Lösung viel stärker auf der Seite des Silbers liegt als in Wasser. Bei der stufenweisen Zugabe von Wasser verschiebt es sich dann auf die Seite von Natrium und geht bei über 50 Mol-% Wasser wieder auf die Silberseite zurück.

C. Der Einfluss der Austauschereigenschaften auf das Gleichgewicht

Der Einfluss der Wirkgruppe auf das Gleichgewicht

Die Gleichgewichte liegen nicht für alle Wirkgruppen der Austauscher gleich. Es ist zum Vorneherein klar, dass ein Austauscher mit schwach saurer phenolischer oder Carboxyl-Wirkgruppe das Wasserstoffion viel stärker bindet als ein stark saurer, da jener viel schwächer dissoziiert ist²⁶⁾. Daneben zeigt es sich aber, dass Carboxylharze gegenüber Sulfonsäureharzen eine viel ausgeprägtere Selektivität für mehrwertige Ionen aufweisen^{7, 72)}.

Das Wasserstoffion nimmt auch bei Permutiten eine Sonderstellung ein¹²⁴⁾. Walton¹¹⁸⁾ berichtet, dass es mindestens ebenso stark gebunden wird wie Barium. Die Aufnahme von gleichen Ionen an Pektinsäure und Polyacrylsäure ist ganz verschieden³⁶⁾ und Hydroxamsäurederivate zeigen eine ausgesprochene Selektivität speziell für das Eisen-III-ion²⁵⁾.

Der Einfluss des Vernetzungsgrades des Harzes auf das Gleichgewicht

Allgemein wurde festgestellt, dass bei steigendem Vernetzungsgrad der Harze auch die Selektivität für das an und für sich schon stärker gebundene Ion steigt^{13, 14, 15, 23, 73, 92, 98)}. Dies ist verbunden mit einer verminderten Quellung des Harzes bei Elektrolytzugabe⁷³⁾, wobei wiederum das Hydratwasser der Ionen eine Rolle spielt. Bei sehr hohem Vernetzungsgrad zeigt der Austauscher ein sehr unideales Verhalten⁴⁶⁾. Dies wurde vor allem am Silberion an Dowex 50 festgestellt^{17, 23)}. Dieses Ion wird bei kleinem Vernetzungsgrad des Harzes schlechter als Barium und viel besser als Wasserstoff aufgenommen. Bei starker Vernetzung wird es stärker als Barium gebunden, dagegen wird die Selektivität gegenüber Wasserstoff geringer.

Aehnliche Fälle, wo die Selektivität sogar umgekehrt wird, fanden Cornaz an Pektinsäure²⁷⁾ und Gregor et al. an Methacrylsäure⁵⁰⁾.

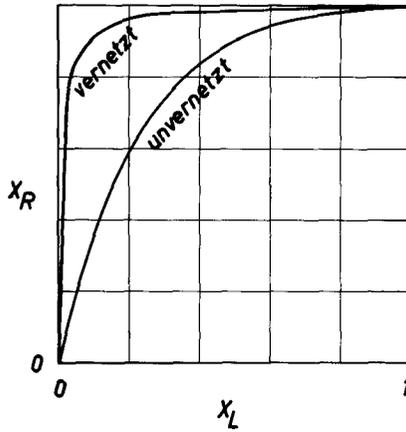


Fig. 15 Abhängigkeit der Selektivität vom Vernetzungsgrad des Austauschers. System Ca^{++} - NH_4^+ an Polyacrylat. (Nach Deuel³⁸).

Der Einfluss der Kapazität des Harzes auf das Gleichgewicht

Je mehr Ionen ein Harz aufnehmen kann, d.h. je grösser seine Kapazität ist, desto grösser ist seine Affinität für das an und für sich schon bevorzugte Ion^{36, 61}. Offenbar ist dies auch auf die Hydratation der Ionen zurückzuführen, da die Zunahme des totalen Ionenvolumens bei einer Kapazitätssteigerung bei wenig hydratisierten Ionen geringer ist als bei stark hydratisierten.

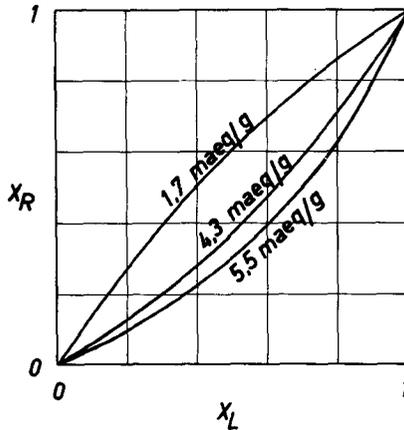


Fig. 16 Abhängigkeit der Selektivität von der Kapazität des Austauschers. System Li^+ - NH_4^+ an vernetzten Pektinsäuren (nach Hutschneker⁶⁰).

D. Der Einfluss der Aktivitätskoeffizienten auf das Gleichgewicht

Møller^{81, 82)} fand, dass die "Austauschkraft" der Ionen von ihren Aktivitätskoeffizienten in der Lösung und im Harz abhängt.

Währenddem es keine Schwierigkeiten bereitet, die Aktivitätskoeffizienten in der Lösung zu berechnen^{31, 32, 84)}, stellt ihre Bestimmung in der Harzphase doch ein Problem dar^{18, 125)}. Glueckauf⁴⁶⁾ gibt an, dass den verschiedenen Verbindungen R-Me mittlere Aktivitätskoeffizienten zugeschrieben werden können, die im Fall von Dowex 50 etwa halb so gross sind wie diejenigen der entsprechenden Nitrate. Bonner et al.¹⁶⁾ vergleichen die Aktivitäten im Harz mit denjenigen von Paratoluolsulfosäure.

E. Der Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht

Es scheint, dass der Einfluss der Temperatur bei Silikataustauschern und Harzaustauschern verschieden ist. Zwar wurde er an beiden festgestellt, doch ist er bei Silikataustauschern erheblich grösser^{88, 117)} als bei Harzaustauschern, wo er praktisch vernachlässigt werden kann^{20, 26, 51)}.

An Amberlite IRC-150 liegt das Gleichgewicht beim Austausch Kupfer-Wasserstoff bei hohen Temperaturen wahrnehmbar stärker auf der Seite des Kupfers als bei niedrigen Temperaturen²⁷⁾.

F. Die Hysterisis

Verschiedene Autoren berichten darüber, dass nicht von beiden Seiten die selbe Gleichgewichtseinstellung erreicht worden ist^{48, 54, 95, 101, 119)}. Diese Hysterisis tritt vor allem bei starren Systemen (Silikataustauschern) auf und nur selten bei flexiblen (Kunstharz). Sie ist umso stärker, je grösser die Differenz in der Wertigkeit der ausgetauschten Ionen ist^{20, 117)}.

3. Der Temperaturverlauf in der Säule

Wie aus den vorhergehenden Abschnitten zu sehen ist, beeinflusst die Temperatur das Gleichgewicht nicht merklich, die Reaktionsgeschwindigkeit dagegen sehr stark. Aus der Temperaturunabhängigkeit des Gleichgewichtes lässt sich schliessen, dass beim Austausch keine Reaktionswärme entsteht. Einzig bei einer Neutralisationsreaktion, wo das Harz in Wasserstoffform direkt mit einer Lauge in Kontakt kommt, tritt erhebliche Neutralisationswärme auf^{29, 106)}. In diesem Fall entsteht an der

Austauschfront besonders, allgemein aber in der ganzen Austauschzone eine Temperaturmaximum, das mit der Zone wandert. Unter bestimmten Umständen (kleine Wärmekapazität der Lösung, adiabatische Bedingungen, wie sie in der Mitte einer Säule mit grossem Querschnitt vorkommen können) kann dieses Maximum bis unendlich ansteigen. Short¹⁰⁶⁾ leitet dafür eine Beziehung ab, die für das System R-OH + H-Ac gut stimmt:

$$\theta = \frac{Q}{K_L/c - K_R/C} H\left(x - \frac{\alpha c}{\alpha c + (1 - \alpha)C} vt\right) - H\left(x - \frac{\alpha K_L}{\alpha K_L + (1 - \alpha)K_R} vt\right)$$

- θ theoretischer Temperaturanstieg ($^{\circ}\text{C}$)
- c Lösungskonzentration (Mol/cm^3)
- C Kapazität des Harzes (Mol/cm^3)
- $H(y)$ Heavyside-Einheitsfunktion
- K_L Wärmekapazität der Lösung ($\text{cal}/\text{cm}^3 \text{ } ^{\circ}\text{C}$)
- K_R Wärmekapazität des Harzes ($\text{cal}/\text{cm}^3 \text{ } ^{\circ}\text{C}$)
- Q Reaktionswärme (cal/Mol)
- v lineare Durchflussgeschwindigkeit (cm/min)
- x Distanz vom Säulenbeginn (cm)
- t Zeit (min)
- α Leerraum zwischen den Harzkörnern (dimensionslos)

Der Einfluss der Temperatur auf die Zonenhöhe

Infolge der mit steigender Temperatur zunehmenden Diffusion erfolgt der Austausch auch schneller. Die Zonenhöhe wird dadurch kleiner und die Kapazität einer Säule steigt.

Nach Becker-Boost⁹⁾ ändert sich der Diffusionskoeffizient in der Nähe von 20°C pro Grad um etwa 3% und der Anteil der Kapazität einer Säule, der pro Zeiteinheit verbraucht wird, steigt um ca. 1,7%.

4. Der Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit auf die Zonenhöhe

Da sich wegen der langsamen Diffusion der Gleichgewichtszustand nicht augenblicklich einstellen kann, findet bei einer Durchflussgeschwindigkeit grösser null am Anfang eine vollständige Gleichgewichtseinstellung in der Säule überhaupt nicht statt. Deshalb wird der Austausch auseinandergezogen und die Zonenhöhe wächst beim Hinunterwandern in der Säule. Sobald sich die Zusammensetzung des zu einem Harzteil zufließenden Lösungsteils soweit der Gleichgewichtszusammensetzung annähert hat, dass diese trotz der kurzen Kontaktzeit eingestellt werden kann, bleibt die Zonenhöhe konstant. Je schneller die Lösung durchfließt, desto grösser wird demzufolge die Austauschzone. Andererseits wird bei Systemen, bei denen die Filmkinetik für die Diffusionsvorgänge massgebend ist, durch die erhöhte Durchflussgeschwindigkeit die Filmdicke vermindert und somit der Diffusionsweg verkürzt.

5. Der Einfluss der Konzentration der Aussenlösung auf die Zonenhöhe

Änderungen der Konzentration der Aussenlösung können folgende Auswirkungen zeigen:

- die Gleichgewichtslagen werden verschoben.
- die Art der Kinetik kann ändern, wobei für hohe Konzentrationen eher Gel-Kinetik, für niedrige eher Film-Kinetik zu erwarten ist.
- die Diffusionsgeschwindigkeit ändert.
- bei höherer Konzentration müssen mehr Gleichgewichtseinstellungen durchschritten werden, bis die Lösung nichts mehr vom einflussenden Ion enthält.

Im allgemeinen kann gesagt werden, dass bei Erhöhung der Konzentration der Lösung auch die Zonenhöhe grösser wird.

6. Der Einfluss der Grösse der Austauscherpartikel auf die Zonenhöhe

Da der Diffusionsweg (besonders bei reiner Gel-Kinetik) der Ionen im Harz mit wachsendem Radius der Körner auch wächst, wird dadurch der vollständige Austausch verzögert und die Zonenhöhe verlängert. Dieser Einfluss konnte verschiedentlich sehr deutlich festgestellt werden^{40, 42}.

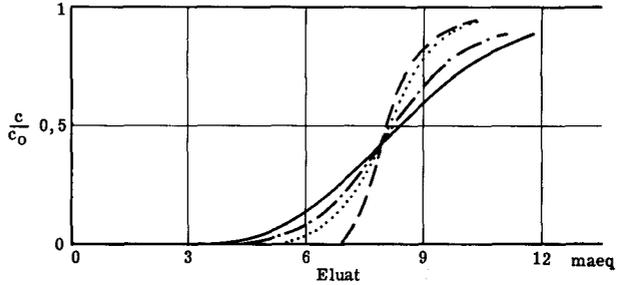


Fig. 17 Der Einfluss der Korngrösse auf den Durchbruch. System R-H + KNO_3 an Wofatit K

- Korngrösse kleiner als 0,25 mm ϕ
 - Korngrösse zwischen 0,25 und 0,5 mm ϕ
 - · - · - Korngrösse zwischen 0,5 und 1,0 mm ϕ
 - Korngrösse zwischen 1,0 und 2,0 mm ϕ
- (Nach Djurfeldt 42)

7. Der Einfluss der Säulenhöhe auf die Zonenhöhe

Da sich in einer Säule erst im Laufe der Zeit ein Arbeitsgleichgewicht einstellen kann, muss die Zonenhöhe bei kurzen Säulen stark, bei langen dagegen nicht mehr von der Säulenhöhe abhängen. Michaels⁸⁰⁾ zeigte experimentell auch, dass der Unterschied der Zonenhöhen bei verschiedenen Säulenhöhen bei niederen Durchflussgeschwindigkeiten grösser ist als bei hohen.

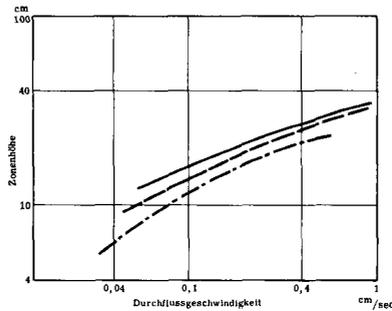


Fig. 18 Abhängigkeit der Zonenhöhe von der Durchflussgeschwindigkeit und der Säulenhöhe. System R-H + NaCl an Nacite HCR; $c_0 = 0,120$ normal NaCl Durchschnittliche Korngrösse 0,6 mm ϕ

- Säulenhöhe 23,6 cm
 - Säulenhöhe 35,1 cm
 - · - · - Säulenhöhe 45,6 cm
- (Nach Michaels⁸⁰⁾).

V. Die Vorausberechnung der Durchbruchskurven

1. Allgemeines

Es liegen bereits verschiedene Arbeiten vor, die sich mit der Vorausberechnung von Austauschersäulen⁹⁾ und besonders der Durchbruchskurven befassen. Die wenigsten sind aber so allgemein gehalten, dass sie alle oben erwähnten Einflüsse berücksichtigen. Trotzdem wurden die Verhältnisse schon so kompliziert, dass die Wege der Berechnung auch entsprechende Schwierigkeiten bieten. Vor allem wurden fünf verschiedene Möglichkeiten zur Berechnung der Durchbruchskurven untersucht:

- a) Vergleich mit der Wärmeübertragung^{8, 22)}
- b) Vergleich mit der Gasadsorption¹⁰⁷⁾
- c) Theorie der Chromatographie⁶⁷⁾
- d) Annahme eines dimolekularen Reaktionsmechanismus^{58, 59, 76, 85, 113)}
- e) Plattentheorie⁷⁹⁾

Die aufgestellten Beziehungen vermögen die Durchbruchs- oder Elutionskurven innerhalb eines kleinen Bereichs zu beschreiben. Allgemeine Gültigkeit hat aber keine. Da die meisten dieser Ableitungen mathematisch sehr kompliziert sind oder von Faktoren ausgehen, die nicht immer bekannt sind, sollen hier nur vier Arbeiten besprochen werden.

2. Die Methode von Beaton und Furnas⁸⁾

Die Autoren bauen auf den Arbeiten von Schumann¹⁰⁵⁾ und Furnas⁴³⁾ über die Wärmeübertragung von einem Gas- oder Flüssigkeitsstrom auf ein Festbett auf. Darin wird eine allgemeine Lösung für die Temperaturkurven des Gases, resp. der Flüssigkeit, das ein Festbett verlässt, gegeben.

Die Temperaturaustrittskurve ist eine Funktion der Kolonnenlänge, der Durchflusgeschwindigkeit, des Wärmeübergangskoeffizienten und der Wärmeeigenschaften des Gases und des Feststoffes.

Da bei Ionenaustauschvorgängen die Verhältnisse analog sind, wurde die Lösung auch auf diese angewendet. Es wird davon ausgegangen, dass

$$\frac{c}{c_0} = f(z, y) \text{ ist, wobei}$$

$$z = \frac{kt}{h_S(1-\alpha)} \quad \text{und}$$

$$y = \frac{kx}{h_L v}$$

- x Distanz vom Säulenbeginn (cm)
- t Zeit (sec)
- v lineare Durchflussgeschwindigkeit (cm/sec)
- k Uebergangskoeffizient (1/sec)
- h_S Kapazität des Harzes pro Einheit Konzentrationsdifferenz (dimensionslos)
- h_L Konzentration der Lösung pro Einheit Konzentrationsdifferenz (dimensionslos)
- α Leervolumen pro Volumeneinheit (dimensionslos)

Die Zusammensetzung der ausfliessenden Lösung wird als Funktion der Zeit aufgetragen und dann mit den theoretischen Schumann-Kurven verglichen. Diejenige Kurve, die die beste Uebereinstimmung zeigt, ergibt den Wert von y und z. Aus y wird nach den obigen Gleichungen k und $h_S(1-\alpha)$ berechnet.

Da nun nach Beaton und Furnas k von der Konzentration und $h_S(1-\alpha)$ von der Durchflussgeschwindigkeit und der Säulenhöhe unabhängig sind, kann man daraus wieder y und z für andere Bedingungen berechnen und aus diesen die zur Zeit t ausfliessende Lösungszusammensetzung $\frac{c}{c_0}$ bestimmen.

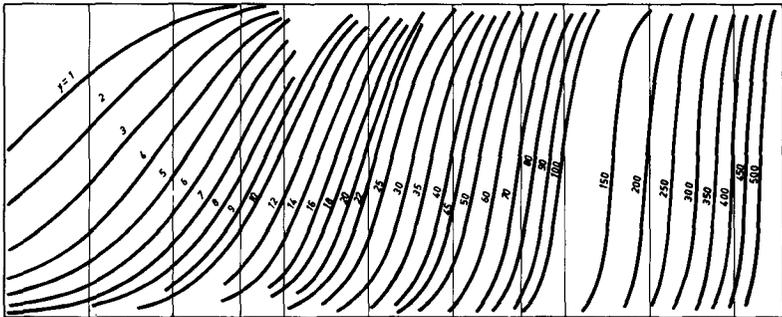


Fig. 19 Theoretische Kurven nach Schumann¹⁰⁵⁾ und Furnas⁴³⁾

3. Die Methode von Hiester und Vermeulen⁵⁸⁾

Eine ähnliche Methode wie die vorhergehende geben Hiester und Vermeulen an. Sie gehen von der Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung aus, für welche bereits Thomas¹¹³⁾ eine mathematische Beziehung abgeleitet hat. Danach ist

$$\frac{c_0}{c} - 1 = \frac{\sqrt{\pi} 1 - F(\sqrt{pn} - \sqrt{m}) e^{(\sqrt{pm} - \sqrt{m})^2} - 1/(\sqrt{pn} + \sqrt{4pmn})}{\sqrt{\pi} 1 - F(\sqrt{pm} - \sqrt{n}) e^{(\sqrt{pm} - \sqrt{n})^2} + 1/(\sqrt{n} + \sqrt{4pmn})}$$

F(y) Fehlerfunktion

m Kapazitätsparameter = S.x/v (dimensionslos)

n Konzentrationsparameter = $\frac{(\alpha/DG)(V-S.x.)}{v.S}$
(dimensionslos)

p Gleichgewichtsparameter = 1/K (dimensionslos)

D_G Verhältnis der Konzentrationen auf dem Harz und in der Lösung bei Gleichgewicht (dimensionslos)

v lineare Durchflussgeschwindigkeit (ft./min)

V Lösungsvolumen (cu.ft.)

x Säulenhöhe (ft.)

S Säulenquerschnitt (sq.ft.)

α Leervolumen pro Volumeneinheit des Betts (dimensionslos)

α Geschwindigkeitskoeffizient (1/min)

K Gleichgewichtskonstante (dimensionslos)

Diese Gleichung wurde von den Autoren für verschiedene Werte von m, n und p gelöst. Fig. 20 zeigt eine der von ihnen erhaltenen Kurvenscharen für p = 1. Auf der Abszisse ist n/m im logarithmischen, auf der Ordinate c/c₀ im Wahrscheinlichkeitsmasstab aufgetragen. Parameter ist m.

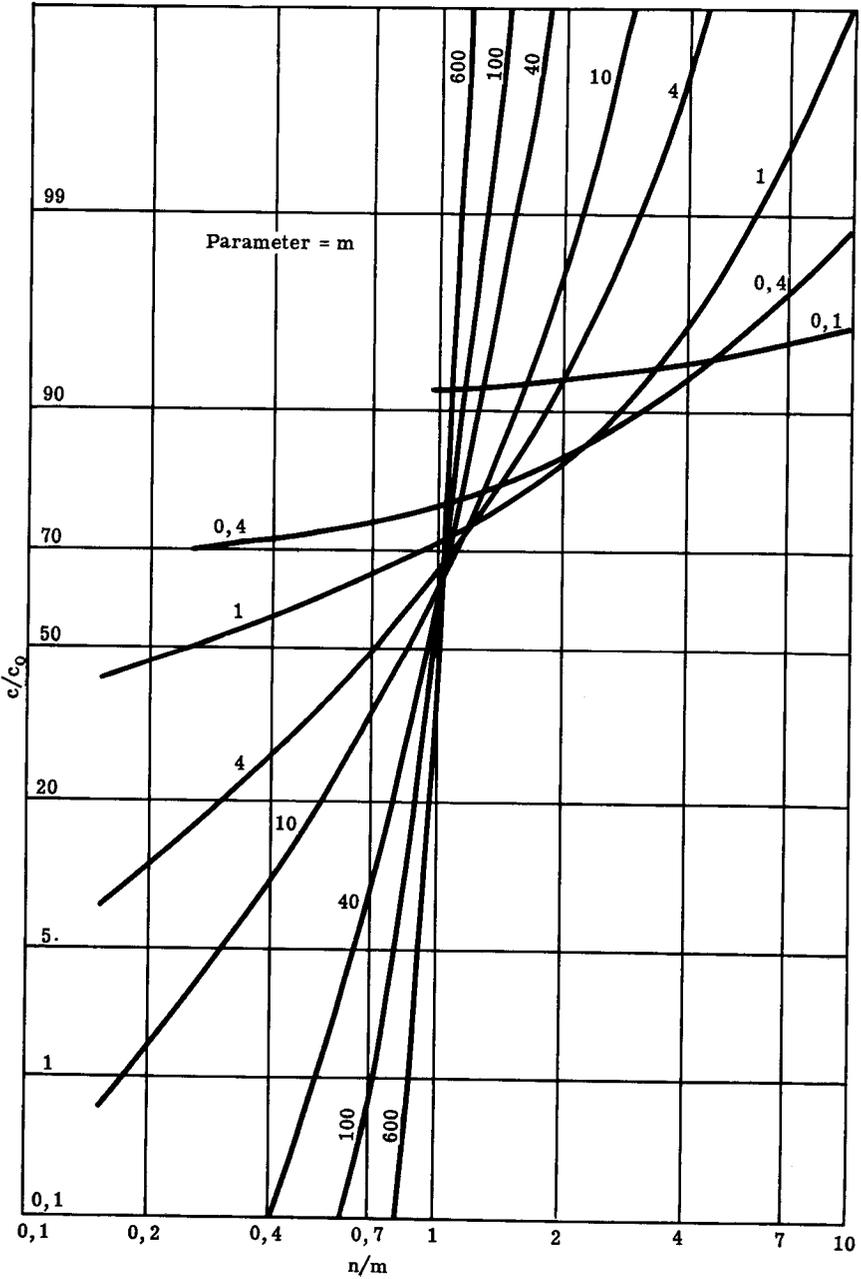


Fig. 20 Kurvenschar für $p = 1$ nach Hiester und Vermeulen⁵⁹⁾

4. Die Methode von Klammer und van Krevelen⁶⁷⁾

Diese Methode ist erst dann verwendbar, wenn sich in der Säule eine fest Zone mit konstanter Geschwindigkeit eingestellt hat. In diesem Augenblick kann die Form der Durchbruchskurve mit folgenden Gleichungen beschrieben werden:

für Gel-Kinetik

$$\left(\frac{\partial X_L}{\partial t}\right)_x = \frac{X_{L_0}}{X_{R_0} \cdot C} k_R a' (X_R \cdot C - C_s)$$

für Film-Kinetik

$$\left(\frac{\partial X_L}{\partial t}\right)_x = \frac{X_{L_0}}{X_{R_0} \cdot C} k_L a' c (X_L - X_{L_{eq}})$$

k_L und k_R sind die Massentransportkoeffizienten und können berechnet werden^{66, 71)}:

$$k_L = a' \cdot D_L \cdot 0,45 \left(\frac{v \cdot \eta}{a' \cdot \eta}\right)^{0,5} \left(\frac{\eta}{9D_L}\right)^{0,4}$$

$$k_R = \frac{\pi^2 D_R}{a' \cdot r^2}$$

Aus

$$N_A = \frac{X_{Lg} - C_s}{\frac{1}{k_R} + \frac{C}{k_L \cdot c}} \quad \text{folgt, dass bei}$$

$k_L \cdot \frac{C}{c} < k_R$ die Filmdiffusion, und im umgekehrten Fall die Diffusion im Korn für die Geschwindigkeit des Austauschs massgebend ist⁶⁵⁾.

Bezeichnungen:

- a' Kornoberfläche pro Einheit Säulenvolumen (cm^{-1})
- c Totalionenkonzentration in der Lösung (maeq/cm^3)
- C Anzahl der dissoziierten Gruppen im Harz (maeq/cm^3)
- C_s Konzentration eines Ions auf dem Harz (maeq/cm^3)
- D_L Diffusionskoeffizient in der Lösung (cm^2/sec)
- D_R Diffusionskoeffizient im Harz (cm^2/sec)
- k_L Massentransportkoeffizient im Film (cm/sec)
- k_R Massentransportkoeffizient im Harz (cm/sec)

- N_A total übergegangene Ionenmenge (maeq)
- r Kornradius (cm)
- v lineare Durchflussgeschwindigkeit (cm/sec)
- X_L Aequivalentbruch eines Ions in der Lösung
- X_R Aequivalentbruch eines Ions im Harz
- η Viskosität (g/cm.sec)
- ρ Dichte (g/cm³)

Aus der Beziehung für $\left(\frac{\partial X_L}{\partial t}\right)$ erhält man erst die Form der Durchbruchkurve, noch nicht aber ihren Standort im Konzentrations-Zeit-Diagramm. Um diesen zu bestimmen, nimmt man eine Zeit t_e an, bei der die Säule vollständig erschöpft wäre, wenn sämtliche einfließenden Ionen augenblicklich ausgetauscht würden, die Austauschzonenhöhe folglich null wäre.

$$t_e = \frac{c \cdot x \cdot \infty + x \frac{X_{R_0} \cdot C}{X_{L_0}}}{c \cdot v}$$

Da nun aber der Durchbruch nicht so plötzlich erfolgt, muss genau diejenige Ionenmenge, die zur Zeit t_e von der Säule schon durchgelassen, d.h. nicht mehr ausgetauscht worden ist, nachher noch aufgenommen werden. Dies bedeutet, dass diese Menge in der nach der Zeit t_e ausfließenden Lösung fehlen muss.

In Fig. 21 sind die Verhältnisse graphisch dargestellt. Die beiden schraffierten Flächen müssen gleich sein.

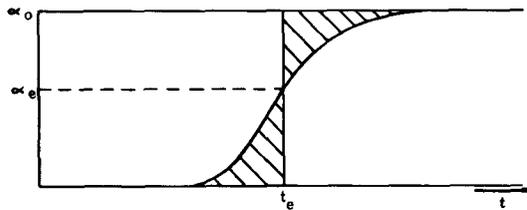


Fig. 21 Bestimmung von t_e und X_{L_e}

Aus diesem Zusammenhang ist es möglich, die zum Zeitpunkt t_e austretende Lösungszusammensetzung X_{L_e} zu berechnen, indem man die schraffierten Flächen sich gleich setzt, und zwar für Gel-Kinetik

$$\int_0^{X_{Le}} \frac{X_L dX_L}{X_R \cdot C - C_s} = \int_{X_{Le}}^{X_{Lo}} \frac{(X_{Lo} - X_L) dX_L}{X_R \cdot C - C_s}$$

und für Film-Kinetik

$$\int_0^{X_{Le}} \frac{X_L dX_L}{X_L - X_{Leq}} = \int_{X_{Le}}^{X_{Lo}} \frac{(X_{Lo} - X_L) dX_L}{X_L - X_{Leq}}$$

Die Integrationen werden graphisch ausgeführt.

Damit kennt man X_{Le} und t_e und kann die Durchbruchskurven einsetzen.

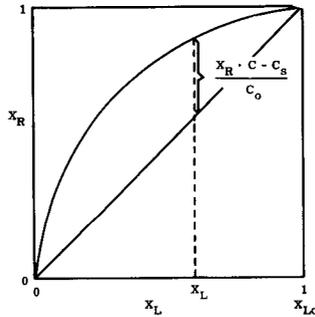


Fig. 22 Bestimmung von $X_R \cdot C - C_s$

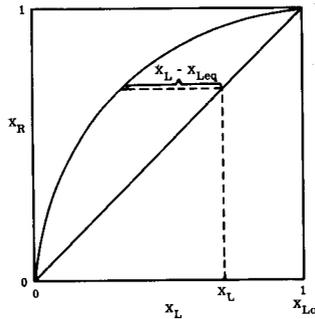


Fig. 23 Bestimmung von $X_L - X_{Leq}$

5. Die Berechnung mit Hilfe der Bodenzahl

Nach Becker-Boost⁹⁾ kann für die Regeneration die ausgetauschte Ionenmenge nach der folgenden Gleichung angenähert berechnet werden:

$$G = \varphi \cdot Q_M \cdot M \approx \frac{6,83 M \cdot \bar{c}}{K + \alpha} \cdot \sqrt{\frac{H_{\text{theor.}}}{\varphi_B \cdot x}}$$

- G Ausgetauschte Ionenmenge (kaeq)
- φ Wirkungsgrad der Säule, Q/Q_M (dimensionslos)
- φ_B Wirkungsgrad eines Bodens; $H_{\text{theor.}}/H_{\text{prakt.}}$ (dimensionslos)
- Q Normale Betriebskapazität (kaeq)
- Q_M Maximale Betriebskapazität (kaeq)
- M Schüttvolumen des Austauschers (m^3)
- \bar{c} Austretende Maximalkonzentration pro Totalvolumen (kaeq/m^3)
- x Säulenhöhe (cm)
- H Höhe eines Austauscherbodens (cm)
- α Leervolumen pro Volumeneinheit (dimensionslos)

Führt man statt des unter der Wurzel stehenden Ausdrucks die Anzahl der "theoretischen Böden" N_B ein, wobei

$$N_B = \varphi_B \cdot x/H_{\text{theor.}}$$

ist, so kann G für die Projektierung von Säulen berechnet werden.

N_B ist aus einer Elutionskurve (Regenerationskurve) zu bestimmen (Fig. 24). Angenähert ergibt sich

$$N_B \approx 8(V_{\text{max.}}/B)^2$$

Die Bedeutung der Buchstaben geht aus Fig. 24 hervor.

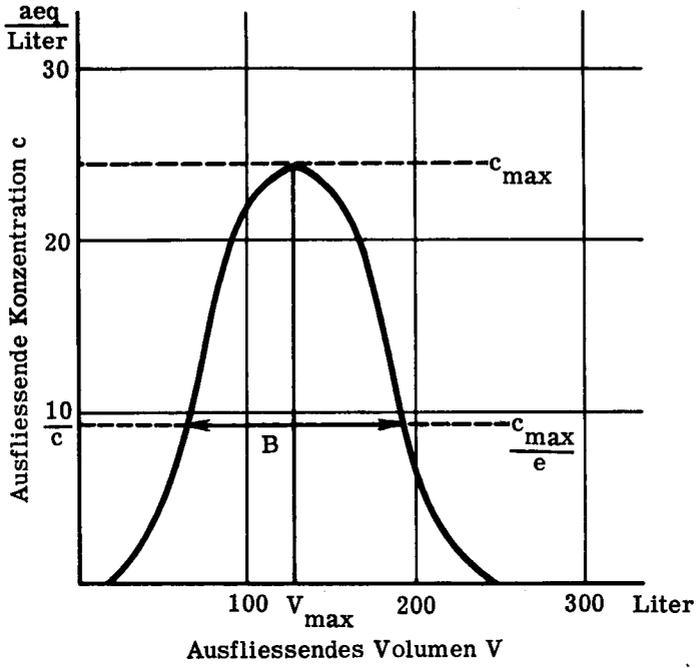


Fig. 24 Berechnung der Bodenzahl aus der Regenerierkurve

EXPERIMENTELLER TEIL

Das Studium der Literatur zeitigte als Ergebnis, dass schon verschiedene Möglichkeiten zur Berechnung von Ionenaustauschsäulen vorhanden sind. Die meisten davon sind theoretisch abgeleitet worden und verlangen zur Lösung der Aufgaben grosses mathematisches Wissen. Andere setzen Kenntnisse von Harz- und Lösungseigenschaften voraus, die nicht vorhanden sind oder nur durch mühsame Experimente ermittelt werden können, wie zum Beispiel diejenige der Diffusionskoeffizienten im Harz.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche dienten dazu, zwei einfache Methoden, nämlich die von Beaton und Furnas⁸⁾ und von Klamer und van Krevelen⁶⁷⁾ an Hand von Messungen auf ihre Anwendbarkeit zu prüfen. Da dazu auch Daten über das Austauschmaterial vorhanden sein mussten, die die Hersteller normalerweise nicht angeben, wurden in Vorversuchen die Korngrößenverteilung, die Kornoberfläche, die Quellung bei verschiedener Beladung und Lösungskonzentration und das Leervolumen im Harzbett bestimmt und die Gleichgewichtskurven für die bei den späteren Säulenversuchen verwendeten Ionenpaare aufgenommen.

Ausserdem ergab sich aus den Versuchen eine Berechnungsmöglichkeit für kurze Säulen, wie sie z. B. im Laboratorium Verwendung finden.

I. Versuchsmaterial

1. Das Harz

Sämtliche Austauschversuche in der vorliegenden Arbeit wurden an einem sulfonierten Polystyrolharz, DOWEX 50, ausgeführt. Es fand dabei die handelsübliche Korngrösse 20 - 50 mesh mit den Vernetzungsgraden x 4, x 8 und x 12, d. h. Harze, die mit 4, 8 und 12% Divinylbenzol vernetzt sind, Anwendung. Die spezifischen Eigenschaften des Harzes x 8 sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Wo nichts besonderes angegeben ist, beziehen sich die Zahlen auf die Wasserstoffform des Harzes.

Die Zahlen, welche Volumeneinheiten von gequollenen Harz betreffen, sind mit einiger Vorsicht aufzunehmen, da sie je nach Feuchtigkeitsgehalt und Packungsdichte variieren.

Tabelle 1

Zusammenstellung der spezifischen Daten von DOWEX 50, x 8, 20 - 50 mesh

	Angaben des Herstellers	Eigene Messungen
Korngrösse ϕ	0,297 - 0,84 mm	0,28 - 1,05 mm
Kapazität trocken H^+	5,0 \pm 0,3 maeq/g	5,1 maeq/g
gequollen H^+	--	2,35 maeq/cm ³
Na ⁺	--	2,45 maeq/cm ³
Cu ⁺⁺	--	2,45 maeq/cm ³
Ca ⁺⁺	--	2,58 maeq/cm ³
Wassergehalt	45 - 55%	48 - 54 %
Schüttgewicht trocken	0,80 g/cm ³	0,79 g/cm ³
gequollen	--	0,82 g/cm ³
Spez. Gewicht trocken	--	1,27 g/cm ³
gequollen	--	1,28 g/cm ³
Leervolumen	--	34 %
Durchschnittliche Kornoberfläche H^+	--	56,0 cm ⁻¹
Na ⁺ , Cu ⁺⁺	--	56,7 cm ⁻¹
Ca ⁺⁺	--	57,0 cm ⁻¹
1 g trockenes Harz entspricht 2,04 cm ³ feuchtem Harz		
1 cm ³ trockenes Harz entspricht 1,63 cm ³ feuchtem Harz		

Ausführung der Bestimmungen

Die Kapazitätsbestimmung erfolgte auf zwei verschiedene Arten. Die Kapazität des trockenen Harzes ergab sich aus der Neutralisation einer abgewogenen Harzmenge in der Wasserstoffform durch die Rücktitration der überschüssigen Lauge, diejenige des feuchten Harzes durch Verdrängen der Wasserstoffionen aus einem bestimmten Harzvolumen mit konzentrierter Kaliumchloridlösung und Bestimmung des Säuregehaltes im Eluat.

Das Schüttgewicht wurde durch Wägen eines bekannten Volumens von dicht gepacktem Harz bestimmt.

Zur Messung des spezifischen Gewichtes stellte man die Gewichts- und Volumenzunahme einer konzentrierten Salzsäurelösung bei der Zugabe einer kleinen Harzmenge fest.

Als Zwischenraumvolumen gilt nur der Raum zwischen den Körnern, nicht aber derjenige in den Poren. Die Bestimmung erfolgte durch Messen des Gewichtsverlustes beim Absaugen des in den Kornzwischenräumen enthaltenen Wassers auf der Nutsche.

Der Wassergehalt wurde durch vollständiges Trocknen einer gequollenen Harzprobe im Vakuumtrockenschrank ermittelt.

Siebanalyse

500 cm³ Harzkörner der Korngrösse 20 - 50 mesh, aus verschiedenen Lieferungen gemischt, wurden in einem Messzylinder in Wasser abgemessen und durch einen DIN-Siebsatz geschwemmt. Dabei konnte die folgende prozentuale Verteilung der einzelnen Fraktionen bestimmt werden.

Tabelle 2

Prozentuale Verteilung der einzelnen Fraktionen von
DOWEX 50, x 8, 20 - 50 mesh

Korndurchmesser mm	Volumen-%	% aller Körner
> 1,02	10	2,4
0,75 - 1,02	37	13,85
0,60 - 0,75	33,2	30,0
0,49 - 0,60	13,2	25,0
0,39 - 0,49	4,4	14,8
0,30 - 0,39	1,6	11,6
< 0,30	0,6	2,35

Die Berechnung der prozentualen Verteilung der Körner erfolgte durch Annahme der dichtesten Kugelpackung, wobei sich in einem Kubikzentimeter $\left(\frac{10}{r\sqrt{3}}\right)^3$ Kugeln befinden (r in mm). Da aber aus dem berechneten und dem experimentell bestimmten Zwischenraumvolumen hervorgeht, dass in einer Volumeinheit nur 82,5% der möglichen Kugeln vorhanden sind, muss die aus der Annahme der dichtesten Kugelpackung erhaltene Anzahl Körner mit 0,825 multipliziert werden.

Die durchschnittliche Oberfläche der Körner pro cm^3 ist in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 3

Kornoberfläche pro cm^3 bei verschiedenen Korndurchmessern

Korndurchmesser mm	Oberfläche/ cm^3 cm^{-1}
> 1,02	37
0,75 - 1,02	42,5
0,60 - 0,75	57,1
0,49 - 0,60	72,5
0,39 - 0,49	88
0,30 - 0,39	114
< 0,30	200

Da sich bei der Rückspülung die kleinsten Kugeln in der Säule zu oberst und die grössten zu unterst ansammeln, ist es interessant, die Flächenverteilung in der Säule aufzutragen.

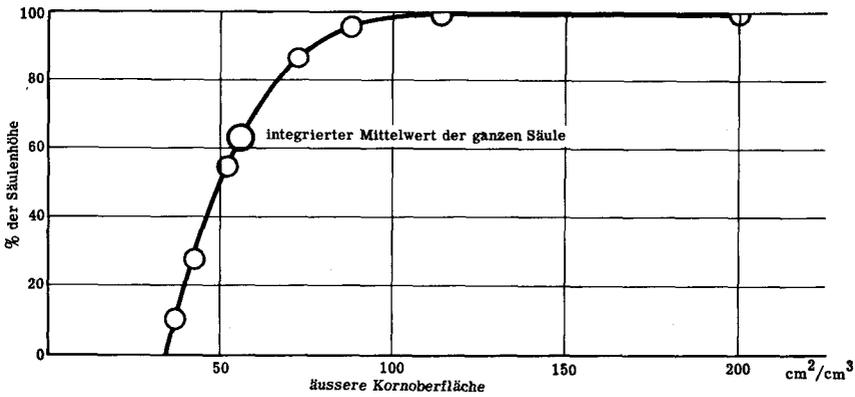


Fig. 25 Aeussere Kornoberfläche in Abhängigkeit vom Ort in der Säule

Integriert man diese Kurve, so erhält man für die ganze Säule einen Mittelwert von $56 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$.

2. Die Lösungen

Zur Herstellung der für die Untersuchungen notwendigen Lösungen fanden total-entsalztes Wasser mit einem spezifischen Widerstand von mindestens 1 Megohm, sowie Salze und Säuren der Qualität "chemisch rein" Verwendung. Nur für einige Gleichgewichtsmessungen wurden die Qualitäten "ad analysis" und für die Regeneration der Austauschersäule Natrium- und Kaliumchlorid "technisch" (maximal 2% Verunreinigungen) gebraucht.

II. Quellungsmessungen

Zur Messung des Quellvolumens in Abhängigkeit von der Beladungsart und der Konzentration der Lösung wurde ein Chromatographierrohr von etwa 7 cm^2 Querschnitt mit rund 200 cm^3 Harz gefüllt und ganz in die Wasserstoffform gebracht. Um die freie Säure im Harz zu entfernen, spülte man so lange von unten her ionenfreies Wasser durch das Bett, bis es oben wieder neutral austrat. Die Körner wurden absetzen gelassen und darauf von oben her während 15 Minuten Wasser durchgeleitet, um ein gut gepacktes Bett zu erhalten. Die so erreichte Betthöhe stellte das Ausgangsvolumen (100%) dar.

Anschliessend erfolgte die Beladung der Säule mit verschiedenen konzentrierten Säurelösungen, bis die Betthöhe jeweils konstant blieb. Normalerweise genügten für 200 cm^3 Harz 2 Liter Lösung, von denen der letzte Teil zur Auflockerung wieder von unten eingeführt wurde.

Für die Untersuchungen mit Lösungen anderer Salze wurde genau gleich verfahren. Die Menge des Harzes blieb dabei stets gleich, um aus den Resultaten auch die Quellungsunterschiede bei verschiedener Beladungsart und gleicher Lösungskonzentration zu erhalten.

Wie aus theoretischen Ueberlegungen zu erwarten war, sind die Quellungsunterschiede beim schwach vernetzten Harz x 4 am grössten und beim stark vernetzten Harz x 12 am kleinsten, und zwar sowohl bei verschiedenen konzentrierten Aussenlösungen, wie auch bei verschiedener Beladung. Die Abhängigkeit von Beladungsart und Vernetzungsgrad ist in Fig. 29 und 30 separat dargestellt.

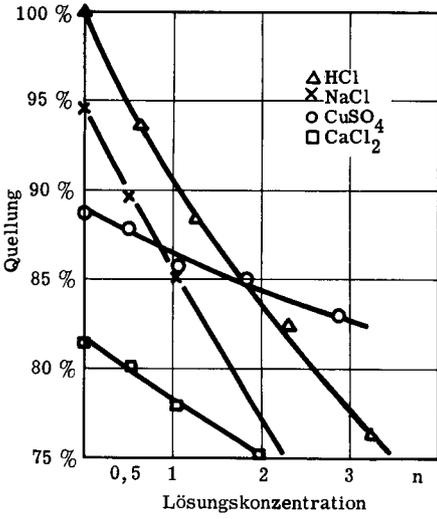


Fig. 26 Abhängigkeit der Quellung von der Beladungsart und der Konzentration. DOWEX 50, x 4.

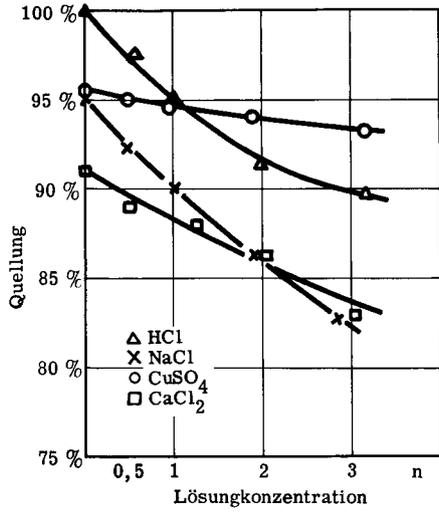


Fig. 27 Abhängigkeit der Quellung von der Beladungsart und der Konzentration. DOWEX 50, x 8.

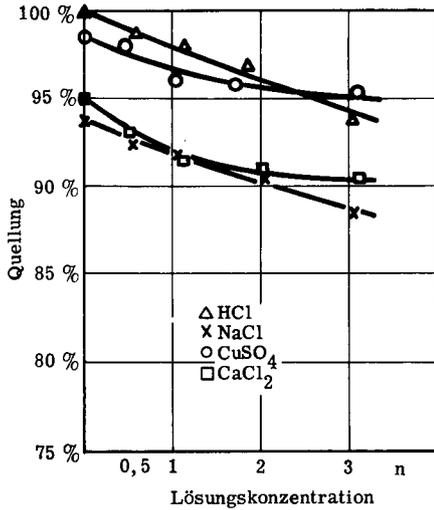


Fig. 28 Abhängigkeit der Quellung von der Beladungsart und der Konzentration. DOWEX 50, x 12.

Im Weiteren zeigen die graphischen Darstellungen, dass die verschiedene Grösse der Quellung bei unterschiedlicher Beladung von den Hydratradien der Ionen abhängt, währenddem sie bei verschieden konzentrierter Aussenlösung eine Funktion des osmotischen Drucks im Innern des Harzes ist. Dabei wirkt aber das Harz nicht als

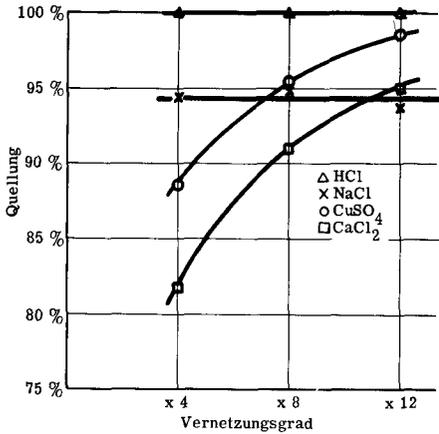


Fig. 29 Abhängigkeit der Quellung vom Vernetzungsgrad des Harzes und der Beladungsart, DOWEX 50 in reinem Wasser

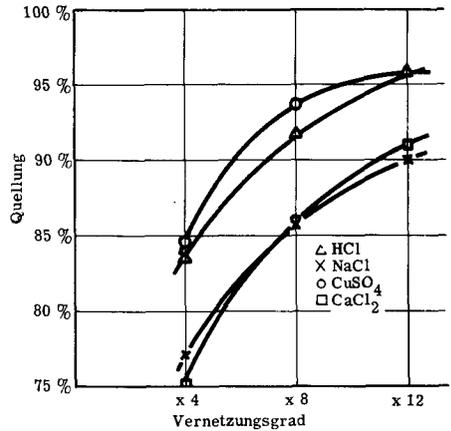


Fig. 30 Abhängigkeit der Quellung vom Vernetzungsgrad des Harzes und der Beladungsart, DOWEX 50 in 2 n Lösung des jeweiligen Salzes

semipermeable Membran, die nur eine bestimmte Ionengrösse durchtreten lässt, sondern ein Teil der Ionen ist elektrostatisch fixiert und kann deshalb nicht in die Lösung austreten.

Da nach $\pi = c \cdot RT$ der osmotische Druck von der molaren Konzentration auf beiden Seiten des osmotischen Systems abhängt, wurden in Fig. 31 die Quellvolumen als Funktion der Molarität der Aussenlösung aufgetragen. Die Steigungen der Kurven von H^+ , Na^+ und Ca^{++} sind ungefähr gleich, dagegen weicht diejenige von Cu^{++} ziemlich stark ab.

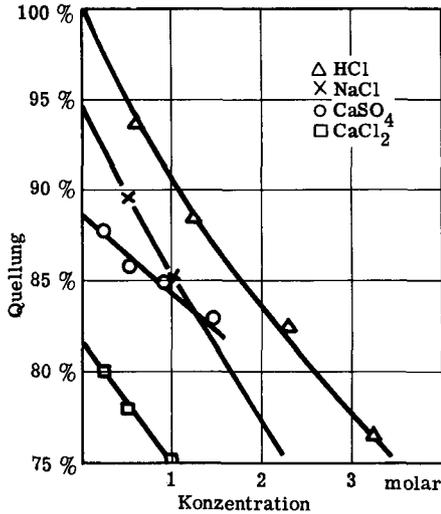


Fig. 31 Abhängigkeit der Quellung von der Molarität der Aussenlösung. DOWEX 50, x 4

III. Gleichgewichtsmessungen

Um einen Einblick in die Gleichgewichtsverhältnisse der für die späteren dynamischen Versuche verwendeten Systeme zu erhalten, wurden die Gleichgewichte von $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{++}$, $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ und $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+$ nach der Progressive-batch-Methode²⁸⁾ und von $\text{Ba}^{++} - \text{K}^+$ nach der Säulenmethode¹¹⁰⁾ ermittelt. Die Messungen nach der ersten Methode wurden bei 20°C mit zwei verschiedenen Lösungskonzentrationen an den Harzen x 4, x 8 und x 12 vorgenommen, diejenigen nach der zweiten Methode mit vier verschiedenen Lösungskonzentrationen am Harz x 8. In den Figures 32 - 35 sind die Ergebnisse im Funktionsfeld $X_R = f(X_L)$ graphisch dargestellt.

Die Progressive-batch-Methode

Die Methode soll am Beispiel $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{++}$ erläutert werden: Eine bestimmte Menge eines Austauschers in der Natriumform wird mit einer Lösung von bekanntem Kupfergehalt ins Gleichgewicht gebracht. Nach der Gleichgewichtseinstellung entnimmt man einen aliquoten Teil der Lösung, analysiert ihn auf den Kupfergehalt und

rechnet auf die gesamte Lösungsmenge um. Die Differenz zwischen dem Cu^{++} -Gehalt vor und nach der Gleichgewichtseinstellung entspricht dem Cu^{++} -Gehalt des Harzes nach der Gleichgewichtseinstellung.

Zur restlichen Lösung, in welcher sich das Harz befindet, wird eine neue Menge reiner Kupferlösung hinzugegeben und nach der erneuten Gleichgewichtseinstellung wiederum ein Teil analysiert.

Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Schritte kann das Konzentrationsverhältnis der Ionen in der Lösung und damit auch das Beladungsverhältnis auf dem Harz kontinuierlich verändert werden. Die Werte für das Beladungsverhältnis ergeben sich aus den Analysen der jeweils entnommenen Lösungsprobe.

Wichtig ist, dass die Totalionenkonzentration in der Lösung immer gleich bleibt, da sich sonst falsche Werte ergeben. Die Methode hat den Nachteil, dass ein allfällig begangener Fehler durch die ganze Versuchsreihe mitgezogen wird.

Ausführung: In ein doppelwandiges, durch einen Umwälzthermostaten auf konstanter Temperatur gehaltenes Gefäß von ca. 400 cm^3 Inhalt wurden 5 bis 10 cm^3 feuchtes Harz in der Natriumform und 50 cm^3 0,1 n Kupfersulfatlösung gefüllt, verschlossen und während etwa 100 Minuten mit einem Magnetrührer kräftig gerührt. Die nach dieser Einstellzeit analysierte Lösungsprobe ergab die Kupferaufnahme des Harzes. Darauf wurde frische Kupferlösung zur Restlösung gegeben und wieder gleich verfahren. Dieses Vorgehen wiederholte man so lange, bis der Gehalt an Na^+ in der Lösung so gering war, dass er nicht mehr festgestellt werden konnte. Die Addition der bei jedem Schritt aufgenommenen Kupfermenge ergab nun die Totkapazität des Harzes, mit der die Äquivalentbrüche der Kupferionen im Harz nach jeder Gleichgewichtseinstellung berechnet und gegen die entsprechenden Äquivalentbrüche in der Lösung aufgetragen werden konnten.

Berechnungsbeispiel Gleichgewicht Na/Cu

Harz: ca. 5 cm^3 in Na^+ -Form, Lösung: CuSO_4 0,1 normal

Lösungsmenge cm^3	Lösungsmenge meq	Total cm^3 Lösung	Total meq in Lösung	Cu in Lösung vor Gleichgewicht meq	Na in Lösung vor Gleichgewicht meq	Lösungsentnahme cm^3	Na in Lösung nach Gleichgewicht meq	Cu in Lösung nach Gleichgewicht meq	Na in Lösung nach Gleichgewicht meq	$\frac{\text{Cu}}{\text{Na}}$	Kapazität des Harzes meq	Cu im Harz vor Gleichgewicht meq	Na im Harz vor Gleichgewicht meq	Cu im Harz nach Gleichgewicht meq	Na im Harz nach Gleichgewicht meq	$\frac{\text{Cu}}{\text{Na}}$
50	5	50	5	5,00	0,00	40	4	0,15	4,85	0,03	12,4	0,00	12,4	4,85	7,55	0,391
50	5	60	6	5,03	0,97	40	4	1,1	4,9	0,183	*)	4,85	7,55	8,78	3,62	0,708
50	5	70	7	5,37	1,63	40	4	3,3	3,7	0,472		8,78	3,62	10,85	1,55	0,875
50	5	80	8	6,41	1,59	40	4	5,7	2,3	0,712		10,85	1,55	11,56	0,84	0,932
100	10	140	14	12,85	1,15	100	10	12,3	1,7	0,878		11,56	0,84	12,11	0,29	0,978
100	10	140	14	13,52	0,48	100	10	13,4	0,6	0,957		12,11	0,29	12,23	0,17	0,987
100	10	140	14	13,83	0,17	100	10	13,8	0,2	0,988		12,23	0,17	12,26	0,14	0,969
200	20	240	24	23,94	0,06	100	10	23,85	0,15	0,991		12,26	0,14	12,35	0,05	12,4*)

*) Am Schluss aus Kupferaufnahme berechnet

Die Bestimmung der übrigen Gleichgewichtskurven erfolgte in analoger Weise. Die Kupfertitrationen wurden iodometrisch ausgeführt, die Gleichgewichtszusammensetzungen der Lösungen bei den anderen Systemen ergaben sich aus der alkalimetrischen Titration des Wasserstoffionengehaltes auf Methylorange.

Die Säulenmethode

Zwei Harzproben von je ca. 4 cm³ wurden in Reagensgläser mit Hahn eingefüllt und ihre Kapazität nach der schon früher dargestellten Methode bestimmt. Um das Gleichgewicht von beiden Seiten erreichen zu können, brachte man eine der beiden Proben vollständig in die K⁺-form, die andere in die Ba⁺⁺-form. Durch die Perkolation mit einer genügend grossen Menge einer Lösung von BaCl₂ und KCl mit genau eingestellter Totalionenkonzentration und bekanntem Aequivalentbruch belud sich das Harz mit der diesem Aequivalentbruch entsprechenden Gleichgewichtszusammensetzung. Diese war dann erreicht, wenn die Lösung unten so austrat, wie sie oben einfluss. Nach gründlichem Auswaschen mit vollentsalztem Wasser konnte die vom Harz aufgenommene Bariummenge mit konzentrierter Kaliumchloridlösung eluiert und im Eluat gravimetrisch bestimmt werden.

Aus der Kapazität und der gemessenen Bariummenge liess sich der Aequivalentbruch im Harz ausrechnen und gegen denjenigen der Lösung auftragen.

Sowohl von der Barium- wie auch von der Kaliumseite her wurden die selben Gleichgewichtseinstellungen erreicht, Hysteresis trat nicht auf.

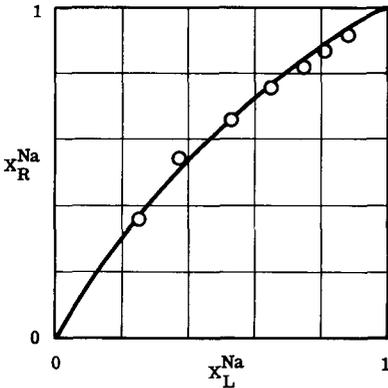


Fig. 32 Gleichgewichtskurve von Na⁺ - H⁺ an DOWEX 50

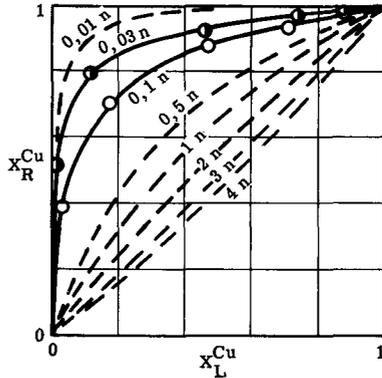


Fig. 33 Gleichgewichtskurven von Na⁺ - Cu⁺⁺ an DOWEX 50
----- nach Subba Rao (111)

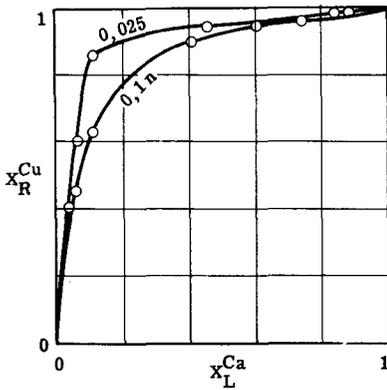


Fig. 34 Gleichgewichtskurven von $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+$ an DOWEX 50

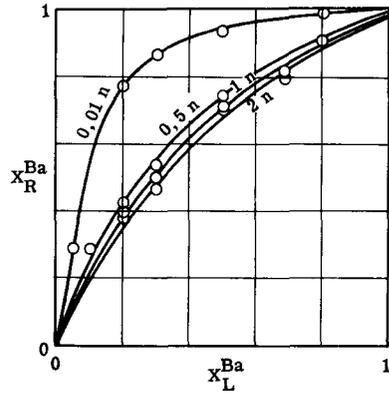


Fig. 35 Gleichgewichtskurven von $\text{Ba}^{++} - \text{K}^+$ an DOWEX 50

Ergebnisse

Die erhaltenen Gleichgewichtskurven sind in den Figuren 32 - 35 dargestellt. Die Ergebnisse stimmen mit der Theorie gut überein. Im System $\text{Cu}^{++} - \text{Na}^+$ wird Cu^{++} bedeutend besser als Na^+ aufgenommen. Das gleiche gilt für Ca^{++} und Ba^{++} in den Systemen $\text{Ca}^{++} - \text{H}^+$ und $\text{Ba}^{++} - \text{K}^+$. Na^+ wird nur unbedeutend stärker als H^+ gebunden. Beim Umtausch von zwei- gegen einwertige Ionen ist die Totalkonzentration der Lösung von Einfluss, während dies beim Umtausch einwertiger Ionen unter sich nicht der Fall ist. Erstaunlicherweise konnte bei den verschieden stark vernetzten Harzen kein ausserhalb der Fehlergrenze liegender Unterschied in der Selektivität festgestellt werden. Die Kurven sind demzufolge in der graphischen Darstellung nicht einzeln aufgeführt.

IV. Gleichgewichtseinstellungen

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sollen richtungsweisende Anhaltspunkte über die zur Gleichgewichtseinstellung benötigte Zeit geben.

Eine abgewogene, gequollene Harzmenge wurde in dem zu den Gleichgewichtsmessungen nach der Progressive-batch-Methode verwendeten Gefäss mit einer bestimmten Lösungsmenge von bekannter Konzentration und Zusammensetzung versetzt und kräftig gerührt. In bestimmten Zeitabständen (meist alle zwei Minuten) entnahm man von der Lösung mittels einer Pipette eine Probe von 1 cm^3 und analysierte sie

auf ihre Zusammensetzung. Die Interpolation der auf diese Weise erhaltenen Zeit-Zusammensetzungs-Kurve ergab den Zeitpunkt, von dem an die Lösungszusammensetzung nicht mehr änderte.

Die Methode weist folgende Fehler und Ungenauigkeiten auf, die bei genauen Messungen beachtet werden müssten:

1. Durch die sukzessive Entnahme wird die Lösungsmenge verändert, was, wie aus den Resultaten ersichtlich ist, einen Einfluss auf die Einstellzeit ausübt.
2. Bei grosser Ionenmenge ist die Veränderung der Lösungszusammensetzung gering und die Titration wird ungenau.
3. Durch die kräftige Rührung wird der das Korn umgebende Film verkleinert. Die erhaltenen Einstellzeiten beziehen sich daher praktisch nur auf die Diffusion im Korn.

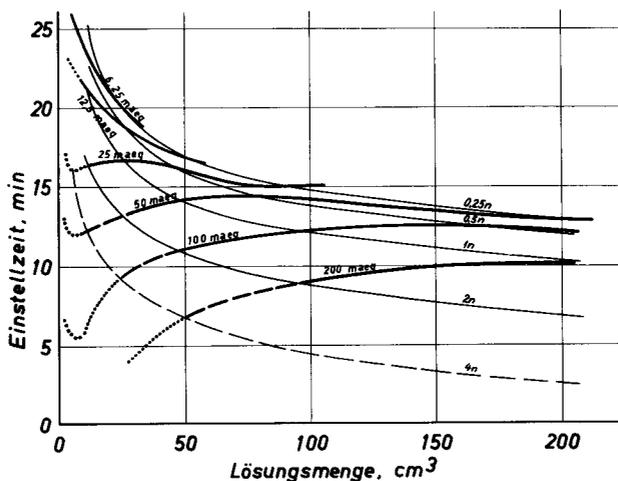


Fig. 36 Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung in Abhängigkeit von der Lösungsmenge. Parameter: ——— Konzentration, ——— Ionenmenge. ——— extrapolierter Verlauf, - - - - - geschätzter Verlauf. System: R-Na + CuSO₄, Harzmenge: 5 g gequollen, Na⁺-form.

Wie aus Fig. 36 hervorgeht, stellt sich das Gleichgewicht umso schneller ein, je grösser die Ionenmenge in der Lösung ist. Man muss dabei aber unterscheiden, dass sich einerseits die Einstellgeschwindigkeit bei erhöhter Lösungsmenge und andererseits bei erhöhter Konzentration vergrössert. Beide Tatsachen lassen sich aus dem ersten Fick'schen Gesetz erklären:

Untersucht man, in welcher Zeit und bei welchem Konzentrationsunterschied sich eine gegebene Ionenmenge mit einem bestimmten Diffusionskoeffizienten durch eine

Einheitsfläche um eine Einheitsstrecke fortbewegt, so lässt sich das Fick'sche Gesetz

$$dn = -D q \frac{dc}{dx} dt \quad \text{auf}$$

$$K = dc \cdot dt \quad \text{vereinfachen.}$$

Daraus geht für den Fall der Aenderung der Konzentration hervor:

- Je höher die Konzentration der Aussenlösung, desto kürzer wird die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung. Da allerdings bei grösserer Ionenmenge in der Aussenlösung vom Harz auch mehr Kupfer aufgenommen werden muss, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat, müssen sich diese beiden Faktoren überschneiden. Dies ist aus Fig. 36 ersichtlich, wo die Linien der gleichen Ionenmengen über ein schwaches Maximum verlaufen. Viel deutlicher wird dies noch aus Fig. 37, wo die zur Einstellung notwendigen Zeiten als Parameter im Diagramm $X_R = f(X_L)$ dargestellt sind.

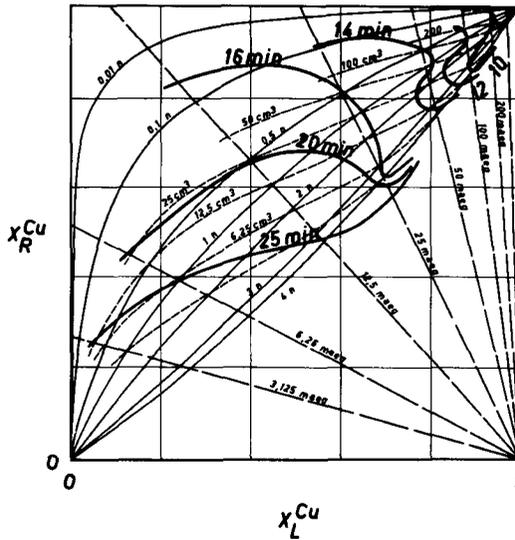


Fig. 37 Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung von der Konzentration, Lösungsmenge und dem Ionenverhältnis Harz zu Lösung. System R - Na + CuSO₄ an DOWEX 50, x 8, Harzmenge: 5 g gequollen in Na⁺-form, Temperatur: 20° C.

- | | | | |
|-------|---------------|-------|--------------------------|
| ————— | Einstellzeit | ----- | Lösungsvolumen |
| ————— | Konzentration | ————— | Ionenmenge in der Lösung |

Für den Fall der Aenderung der Lösungsmenge:

- Je mehr Lösung vorhanden ist, desto länger bleibt der Konzentrationsunterschied annähernd gleich hoch und desto schneller stellt sich das Gleichgewicht ein.

Diese Beobachtungen decken sich mit denen von Tetenbaum und Gregor¹⁰¹⁾, sowie anderen Autoren.

V. Durchbruchmessungen

1. Die Versuchsanlage

Das Prinzip der Versuchsanlage geht aus Fig. 38 hervor. Mit einer Schlauchquetschpumpe (metallfrei) wurde die Lösung aus einem Vorratsgefäß in ein Niveaugefäß (1) gefördert, von wo sie mit konstanter Geschwindigkeit durch die Säule (2) und anschliessend durch eine Analysenzelle (8) floss.

Die Säule

Die Austauschersäule bestand normalerweise aus einem 160 cm langen Glasrohr von 41 mm Innendurchmesser (Querschnitt $13,2 \text{ cm}^2$). Nur einige wenige Versuche wurden in einem Rohr von 60 cm Länge und 200 mm Innendurchmesser (Querschnitt 314 cm^2) ausgeführt. Das Rohr lief unten in eine Kapillare aus, die mit einem Dreiweghahn (6) verbunden war. Durch diesen konnte die von oben kommende Lösung in die Analysenzelle geleitet, oder es konnte aus dem Vorratsgefäß Flüssigkeit von unten her durch die Säule gepumpt werden. Die Lösungen wurden der Austauschersäule von oben her zugeführt. Das Harzbett (4) lag auf einer Schicht von Glasperlen (5) glatt auf, sodass der Abstand zwischen unterster und oberster Harzschicht an jeder Stelle gleich war.

Die Durchflussregelung

Der genauen Konstanthaltung der Durchflussmenge stellte sich, besonders bei kleinen Durchflussgeschwindigkeiten, die Veränderung des Harzvolumens während des Austauschs und die damit verbundene Aenderung des Durchflusswiderstandes hindernd entgegen. Die Durchflussregelung wurde deshalb mit einer Ausflusssdüse vorgenommen, deren Strömungswiderstand viel grösser war, als derjenige der Säule, sodass sich die ausfliessende Menge auch bei Veränderungen im Harzbett nicht merklich änderte. Die Anordnung ist aus Fig. 38 ersichtlich. Die Höhendifferenz zwischen Düse und Niveaugefäß betrug 320 cm.

- 1 Niveaugefäß
- 2 Säule
- 3 Verteiler
- 4 Harzbett
- 5 Kugelbettauflage
- 6 Dreiweghahn
- 7 Wärmeaustauscher
- 8 Analysenzelle
- 9 Thermometer
- 10 Widerstandsschreiber
- 11 Ausflussdüse

- A von Pumpe
- B zu Vorratsgefäß
- C zu Ablauf
- D von/zu Umwälzthermostat

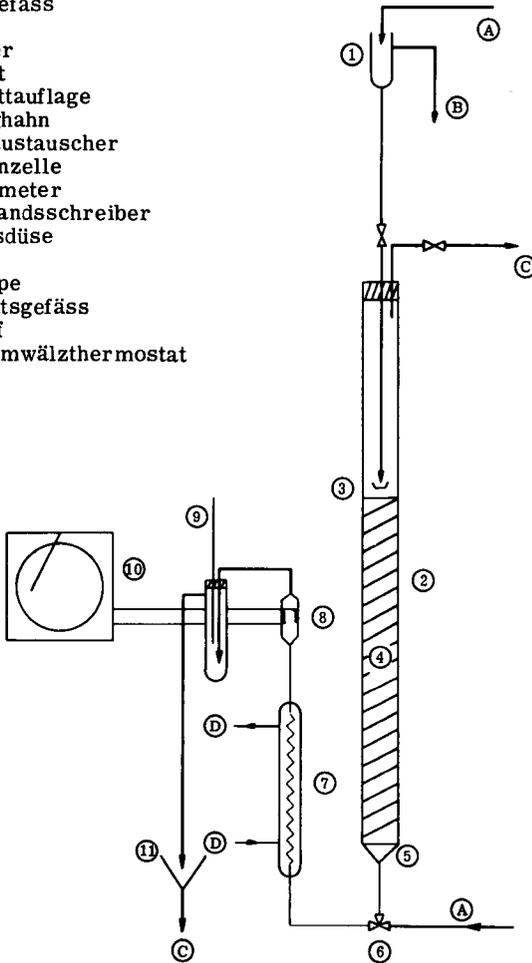


Fig. 38 Apparat zur Messung von Durchbruchkurven

Die Durchflussmenge wurde während der Versuchsdauer mehrmals durch Auf-
fangen in einem graduierten Gefäß kontrolliert. Die Differenz der linearen Strömungs-
geschwindigkeit betrug nie mehr als 3%.

Die Analyse

Die Analyse der ausfliessenden Lösung erfolgte durch laufende Messung des elektrischen Widerstandes in einer Durchflusszelle. Die Messzelle bestand aus zwei platinieren Platinblechen von ungefähr $0,25 \text{ cm}^2$ Fläche, die in einem Abstand von ca. 3 mm an der Wandung eines Glasrohres angeschmolzen wurden. Der Faktor ihrer Widerstandskapazität betrug 1,5. Ein Dynalog-Schreiber registrierte den gemessenen Widerstand der Lösung. Das Registriergerät war so abgeändert worden, dass sowohl der Messbereich, wie auch die Empfindlichkeit jeweils den gegebenen Verhältnissen angepasst werden konnte. Man erreichte damit, dass die Widerstandsdifferenz der reinen Lösungen immer einen maximalen Ausschlag ergab.

Da kleine Temperaturveränderungen eine grosse Aenderung des Widerstandes der Lösung bewirken, wurde die Lösung vor der Zelle auf eine konstante Temperatur von 20° C gebracht und unmittelbar nachher mit einem Thermometer (9) kontrolliert. Sie konnte in einem Bereich von $\pm 0,5^{\circ} \text{ C}$ konstant gehalten werden. Mit Hilfe einer Eich-tabelle, die den Widerstand der Lösung als Funktion ihrer Zusammensetzung an-gab, wurden die vom Registriergerät erhaltenen Kurven umgerechnet.

Vorbereitung der Säule

Vor jedem Versuch sättigte man das Harz vollständig mit dem gewünschten Ion und spülte so lange mit vollentsalztem Wasser, bis dieses wieder ionenfrei austrat. Durch Rückspülen lockerte sich das während der Regeneration und dem Auswaschen ziemlich stark zusammengepresste Bett wieder auf. Darauf wurden die Körner ab-sitzen gelassen, wobei sich nach einiger Zeit ein konstantes Niveau einstellte, das das Mass für die Säulenhöhe ergab.

Vor dem Versuch wurde alles Wasser bis unmittelbar zum Harz entfernt und die Säule sorgfältig mit der auszutauschenden Lösung gefüllt, sodass keine Ver-mischung mit den Harzkörnern stattfinden konnte. Ein Verteiler (3) führte während des Versuchs die Lösung unterhalb des Flüssigkeitsniveaus ein und lenkte den ein-flliessenden Strom nach oben um. Durch diese Vorkehrung konnte ein Aufwirbeln der obersten Kornschicht vermieden werden.

2. Die Messungen

In der Tabelle 5 sind die Systeme, von denen zum Teil die Durchbruchkurven, zum Teil auch nur die Durchbruchkapazitäten bestimmt wurden, sowie die Gesichts-punkte, nach denen die Ionenpaare ausgewählt worden sind, zusammengestellt.

Tabelle 5

Die gemessenen Systeme und ihre speziellen Eigenschaften

	Neutrale Systeme	Saure Systeme	Selektivität für das einfließende Ion	Selektivität für das Ion im Harz	Extrem verschiedene Selektivitäten	Wenig verschiedene Selektivitäten
R-Na + CuSO ₄	+	-	+	-	-	-
R-K + BaCl ₂	+	-	+	-	-	-
R-Na + HCl	-	+	-	+	-	+
R-H + CaCl ₂	-	+	+	-	+	-
R-Ca + HCl	-	+	-	+	+	-

Variiert wurden die Konzentration, die Durchflussgeschwindigkeit, die Säulenhöhe, der Säulenquerschnitt und der Vernetzungsgrad des Harzes. Während der Messungen wurde die Austauschersäule nicht thermostatiert, da Vorversuche gezeigt hatten, dass der Einfluss der Temperatur nur von geringer Bedeutung ist und ausserdem die Raumtemperatur nicht in sehr weiten Grenzen schwankte. Die Ergebnisse dieser Vorversuche sind in der Fig. 39 dargestellt. In den Tabellen 6 bis 13 sind die Ergebnisse der Hauptmessungen aufgeführt und in den Figuren 40 bis 47 die dazugehörigen Durchbruchkurven gezeigt.

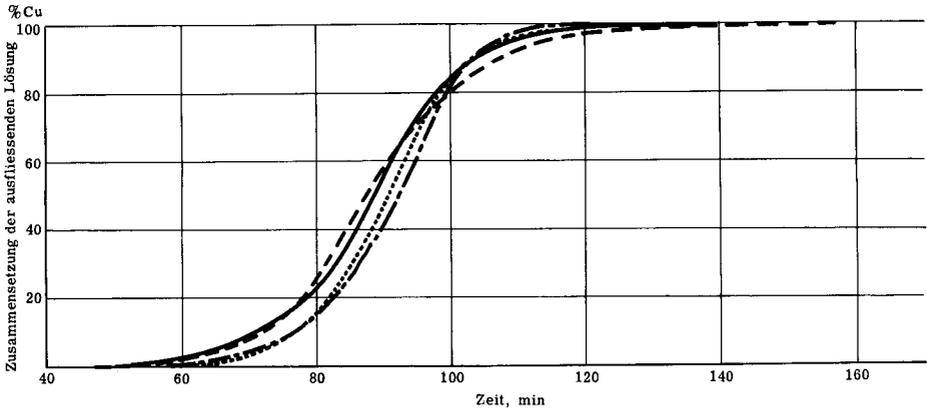


Fig. 39 Die Abhängigkeit der Durchbruchkurve von der Temperatur der Austauschersäule.

- 20° C
- 30° C
- 40° C
- · - · - 50° C

System R-Na + CuSO₄ an Dowex 50, x 8, 20 - 50 mesh

Lösungskonzentration 0,20 normal

Durchflussgeschwindigkeit 4,20 ± 0,05 cm/min

Säulenhöhe 37,5 cm, Säulendurchmesser 41 mm

Tabelle 6

R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenquerschnitt 13,2 cm²

Versuch Nr.	Säulenhöhe cm	Konzentration aeq/Liter	Durchflusgeschw. cm/min	Querschnittsbelastung maeq/cm ² min	Durchbruchzeit min	Sättigungszeit min	Durchbruchskapazität maeq/cm ²
I A	21	0,3	4,84	1,45	8	80,5	11,6
		0,2		0,966	13		12,6
		0,1		0,483	50		24,3
		0,05		0,242	149		36,0
		0,02		0,0966	381		36,8
	11	2,78	0,3	0,836	17,5	100	14,6
			0,2	0,556	48	26,7	
			0,1	0,278	101	28,1	
			0,05	0,139	218	30,3	
			0,02	0,0556	644	35,8	
	21	1,515	0,3	0,455	57	150	26,0
			0,2	0,302	111	33,7	
			0,1	0,151	170	25,7	
			0,05	0,0755	428	32,3	
			0,02	0,0302	1090	32,9	
31	0,734	0,3	0,220	117	281	25,7	
		0,2	0,147	198	26,0		
		0,1	0,0735	402	29,5		
		0,05	0,0368	978	36,0		
		0,02	0,0147	2385	35,0		
I B	29	0,2	0,685	0,1365	277	660	37,8
		0,05	0,785	0,0341	1338	2201	45,6
		0,2	0,78	0,556	69	173	38,4
I C	37	0,426	3,64	1,55	26	998	40,3
		0,1896	2,78	0,531	92	210	48,8
		0,612	3,38	2,07	16	78	33,1
		0,412	2,67	1,10	32	123	56,1
		0,30	3,44	1,03	46	123	47,4
		0,089	0,817	0,0801	720	1124	57,6
		0,20	0,784	0,1565	329	646	51,6
		0,05	0,834	0,0417	1403	2235	58,4
		0,20	2,75	0,554	95	191	52,5
		0,05	2,78	0,139	273	712	38,0
I D	55,5	0,63	3,435	2,17	27	104,5	55,8
		0,289	0,916	0,265	315	562	83,4
		1,212	3,48	4,23	11	88	46,5
		0,448	2,525	1,13	64	190	72,3
		0,979	3,2	3,13	18	101	56,5
I E	108	0,162	13,9	2,25	77,5	137	175
		0,297	4,2	1,25	147	268	183
		0,161	1,0	0,161	1170	1540	192
		1,84	2,3	4,22	31	133	131
		0,731	7,2	5,25	24,5	145	130
		0,069	7,26	0,505	376		190
I F	11	0,484	0,858	0,415	30	136	12,4
		0,145	0,872	0,125	140	283	16,9

Tabelle 7

R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenquerschnitt 314 cm²

Versuch Nr.	Säulenhöhe cm	Konzentration aeq/Liter	Durchflusgeschw. cm/min	Querschnittsbelastung maeq/cm ² min	Durchbruchzeit min	Sättigungszeit min	Durchbruchskapazität maeq/cm ²
II	14	0,204	1,92	0,392	44		17,2
	26	0,48	1,94	0,94	30		28,2
	26	0,0643	1,19	0,0775	560		43,3
	41,5	0,838	1,65	1,38	28,5		49,3
	54	0,076	1,82	0,138	564		77,8

Tabelle 8

R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 4, Säulenquerschnitt 13,2 cm²

Versuch Nr.	Säulenhöhe cm	Konzentration aeq/Liter	Durchfluggeschw. cm/min	Querschnittsbelastung maeq/cm ² min	Durchbruchzeit min	Sättigungszeit min	Durchbruchskapazität maeq/cm ²
III A	17	0,0888	3,56	0,317	35	118	11,1
		0,102	5,0	0,505	23	95	11,6
		0,054	1,0	0,054	217	630	12,2
		0,153	5,14	0,786	18	57	14,15
III B	28	0,107	5,87	0,628	36	104	22,6
		0,280	5,80	1,62	12,5	52	20,3
		0,0815	1,00	0,0815	348	940	28,6
		0,294	2,78	0,818	35	85	28,6
		0,294	3,38	0,992	20	78	19,8
		0,294	14,4	4,22	2	29	8,5
III C	43,5	0,64	1,02	0,652	85		55,4
		0,116	1,02	0,118	458	1108	54,0
		0,448	14,3	6,42	6	47	38,5
		0,339	5,67	1,94	23	65	42,7
		1,02	5,37	5,48	6	36	33,0
		0,120	14,2	1,71	23	67,5	39,4
		0,291	14,25	4,14	8,5	38	35,2
III D	60	0,161	5,62	0,904	72		65,1
		0,180	13,0	2,34	27	68,5	63,2
		0,191	0,845	0,161	542		87,5
		0,210	13,2	2,77	22,5	65	62,5
		0,355	13,7	4,84	12	46	58,1
		0,532	0,966	0,524	152	473	79,6
		0,0544	3,34	0,183	402	682	73,5

Tabelle 9

R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 12, Säulenquerschnitt 13,2 cm²

Versuch Nr.	Säulenhöhe cm	Konzentration aeq/Liter	Durchfluggeschw. cm/min	Querschnittsbelastung maeq/cm ² min	Durchbruchzeit min	Sättigungszeit min	Durchbruchskapazität maeq/cm ²
IV A	10	0,0943	3,42	0,322	12,5	142,5	4,03
		0,1365	1,05	0,143	92	248	13,15
		0,0992	9,72	0,966	Durchbruch sofort		
IV B	20,5	0,0888	2,52	0,2245	130	296	29,2
		0,102	1,00	0,102	307	631	31,4
		0,154	5,52	0,850	23	185	19,6
		0,153	11,3	1,74	6	91	10,45
		0,053	1,04	0,0548	532	1090	29,3
		0,279	2,95	0,823	23	147	18,9
IV C	29,5	0,184	3,72	0,684	53	225	36,2
		0,06	0,915	0,055	810	1477	44,1
		0,109	11,1	1,21	26,5	140	32,0
		0,64	2,79	1,79	13,5	125	24,2
		0,53	5,37	2,84	4,5	118	13,0
IV D	42,5	0,088	1,05	0,0922	688	1320	63,4
		0,195	6,32	1,23	43	172	53,0
		0,204	10,75	2,185	20	137	43,7
		0,238	10,6	2,52	16	118	40,2
		0,421	10,72	4,52	5		22,6

Tabelle 10

R-Na + HCl, DOWEX 50, x 8, Säulenquerschnitt 13,2 cm²

Versuch Nr.	Säulen- höhe cm	Konzentration aeq/Liter	Durchfluss- geschw. cm/min	Querschnitts- belastung maeq/cm ² min	Durchbruchs- zeit min	Sättigungs- zeit min	Durchbruchs- kapazität maeq/cm ²
V A 1	10	0,32	0,866	0,277	32		8,5
2		0,168	2,97	0,45	17		7,65
V B 1	20	0,035	0,817	0,0286	787	1680	22,5
2		0,85	0,784	0,67	30		20,1
3		0,425	0,617	0,263	77	325	17,4
4		0,425	2,92	1,24	14		14,7
5		0,505	3,88	1,96	7,5	54	
V C 1	31	0,385	2,5	0,912	34,5	146	31,6
2		0,213	0,582	0,124	280	950	34,7
3		1,14	2,22	2,53	10,5	67	26,5
4		0,39	2,70	1,05	28	130	29,5
5		0,39	0,631	0,246	142		35,0
V D 1	40	0,138	0,517	0,713	654		46,5
2		0,545	3,72	2,01	20		40,2
3		0,545	2,415	1,31	32		42,0
V E 1	56	0,177	0,567	0,1	798		79,8
2		0,177	3,74	0,659	95		63,0
3		1,013	3,93	4,0	15,5		62,0
4		0,905	0,65	0,59	106		62,4
5		0,67	3,84	2,56	25		64,0
V F 1	105	0,274	5,94	1,63	82,5	247	134
2		0,378	13,8	5,21	22	99	115
3		0,639	1,12	0,713	242	470	172
4		1,39	0,942	1,31	164	298	215
5		0,0495	4,92	0,209	702		146,2

Tabelle 11

R-Na + HCl, DOWEX 50, x 8, Säulenquerschnitt 13,2 cm²

Versuch Nr.	Säulen- höhe cm	Konzentration aeq/Liter	Durchfluss- geschw. cm/min	Querschnitts- belastung maeq/cm ² min	Durchbruchs- zeit min	Sättigungs- zeit min	Durchbruchs- kapazität maeq/cm ²
V I A 1	11,5	0,105	0,858	0,090	150	311	13,5
2		0,421	0,742	0,314	25		7,85
3		0,166	3,16	0,525	5,5	61	2,9
V I B 1	23,5	0,0985	0,923	0,091	375		34,05
2		0,0985	11,25	1,11	23		25,5
3		0,395	3,88	1,57	17		26,5
4		0,187	4,03	0,754	40		30,1
5		0,133	1,02	0,136	250		33,9
V I C 1	27,5	0,311	0,984	0,306	77	240	23,5
2		0,841	0,892	0,753	27,5	135	20,7
3		0,111	0,825	0,0915	255	439	23,3
4		0,111	11,24	1,25	13	35	16,0
V I D 1	37	0,133	1,03	0,137	410		56,3
2		0,274	4,14	1,135	45		51,0
3		0,166	4,04	0,870	78		52,3
4		0,352	11,0	3,78	11,5		44,5
V I E 1	40,5	0,111	1,06	0,118	466		55,0
2		0,468	4,08	1,92	22	47	42,2
3		0,0577	1,08	0,0625	870	1153	55,0
4		0,250	11,43	2,85	12,5	32,5	35,6
5		0,116	11,25	1,34	37	68,5	48,2
V I F 1	63	0,053	1,05	0,0502	1695	2305	95,2
2		0,453	11,10	5,02	18	38	90,4
3		1,884	0,967	1,82	53		96,5
4		0,995	4,14	4,11	23,5		96,5
V I G 1	113	0,27	3,88	1,05	201		211
2		0,938	2,25	2,11	83	125	175
3		0,253	1,09	0,275	430		118
4		0,0873	1,10	0,096	1605		154
5		0,705	7,48	5,28	35	60	185

Tabelle 12

R-Ca + HCl, DOWEX 50, x 8, Säulenquerschnitt 13,2 cm²

Versuch Nr.	Säulen- höhe cm	Konzentration aeq/Liter	Durchfluss- geschw. cm/min	Querschnitt belastung maeq/cm ² min	Durchbruchs- zeit min	Sättigungs- zeit min	Durchbruchs- kapazität maeq/cm ²
VII A 1	10	0,187	0,648	0,114	20	210	2,28
2		0,057	3,10	0,177	Durchbruch sofort		
3		0,023	2,335	0,0535	6		0,32
VII B 1	26	0,057	1,64	0,0935	16	210	1,5
2		0,043	0,825	0,0356	71	545	2,53
3		0,0188	11,67	0,22	3,5		0,77
VII C 1	37	0,0765	4,08	0,288	14	212	4,03
2		0,0436	11,2	0,49	4,5	152	2,20
3		0,0427	1,05	0,0448	90	465	4,03
VII D 1	58	0,0995	4,12	0,41	20	230	8,2
2		0,0444	1,105	0,049	160	800	7,7
3		0,0896	11,17	1,00	7,5		7,5
4		0,0133	11,08	0,0145	19		2,8
VII E 1	106,5	0,388	5,69	2,21	20	347	44,2
2		0,087	1,09	0,095	215	1270	20,4
3		0,0897	14,4	1,30	11	225	14,2
4		0,784	7,22	5,66	12	139	68
5		0,767	1,11	0,854	103	460	88

Tabelle 13

R-K + BaCl₂, DOWEX 50, x 8, Säulenquerschnitt 13,2 cm²

Versuch Nr.	Säulen- höhe cm	Konzentration aeq/Liter	Durchfluss- geschw. cm/min	Querschnitt belastung maeq/cm ² min	Durchbruchs- zeit min	Sättigungs- zeit min	Durchbruchs- kapazität maeq/cm ²
II X A 1	25,5	0,418	7,77	3,25	7	52	27,5
2		0,225	3,92	0,88	42	100	37,1
3		0,081	4,58	0,37	115	200	42,7
II X B 1	50,5	0,440	7,45	3,28	20	68	65,5
2		0,244	9,36	2,28	32	85	73,0
3		0,103	11,28	1,16	65	130	75,6
4		0,055	7,25	0,40	230	328	91,6
II X C 1	75	0,475	9,48	4,51	26	70	117
2		0,254	6,65	1,69	75	133	126,5
3		0,105	12,55	1,32	95	157	125
4		0,092	8,25	0,759	180	260	136,5
II X D 1	99	0,445	8,76	3,9	45	87	176
2		0,202	7,42	1,5	120	183	216
3		0,103	9,35	0,96	185	260	178
4		0,093	7,16	0,667	270	350	180

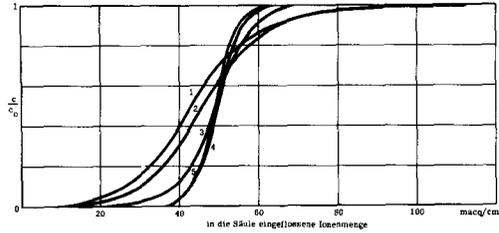


Fig. 40 Durchbruchskurven R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 21 cm
lineare Durchflussgeschwindigkeit 290 cm/h
Messungen I A 1, 2, 3, 4, 5

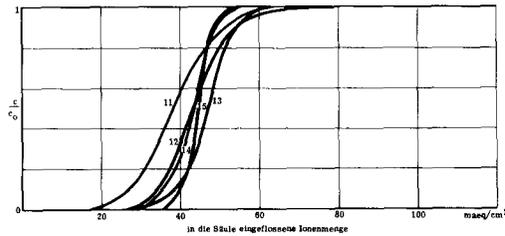


Fig. 41 Durchbruchskurven R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 21 cm
lineare Durchflussgeschwindigkeit 167 cm/h
Messungen I A 11, 12, 13, 14, 15

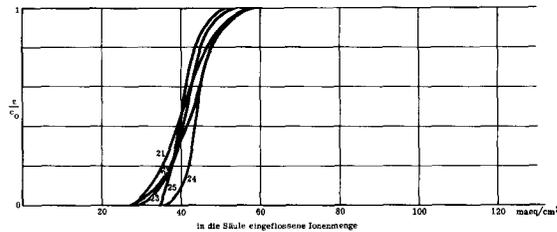


Fig. 42 Durchbruchskurven R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 21 cm,
lineare Durchflussgeschwindigkeit 44 cm/h
Messungen I A 21, 22, 23, 24, 25

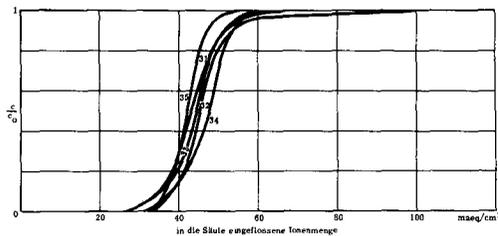


Fig. 43 Durchbruchskurven R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 21 cm
lineare Durchflussgeschwindigkeit 91 cm/h
Messungen I A 31, 32, 33, 34, 35

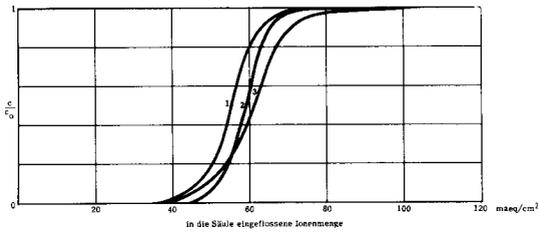


Fig. 44 Durchbruchkurven R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 29 cm
Messungen I B 1, 2, 3

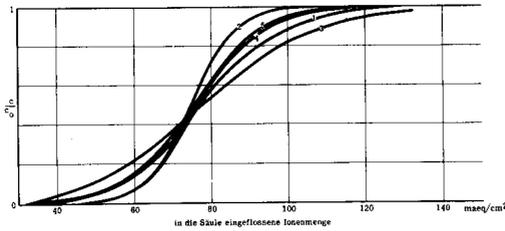


Fig. 45 Durchbruchkurven R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 37 cm
Messungen I C 1, 2, 3, 4, 5

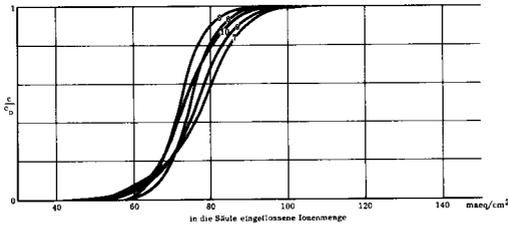


Fig. 46 Durchbruchkurven R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 37 cm
Messungen I C 6, 7, 8, 9, 10

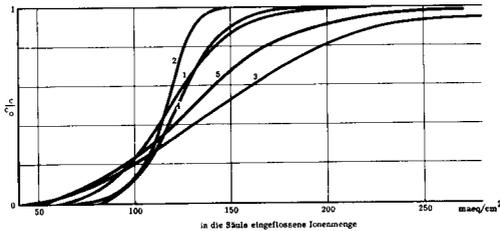


Fig. 47 Durchbruchkurven R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 56 cm
Messungen I D 1, 2, 3, 4, 5

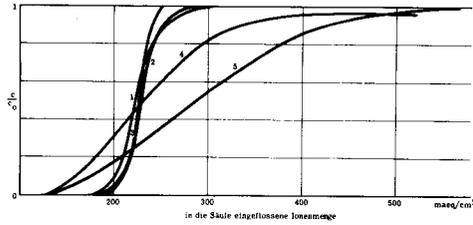


Fig. 48 Durchbruchskurven R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 108 cm
Messungen I E 1, 2, 3, 4, 5

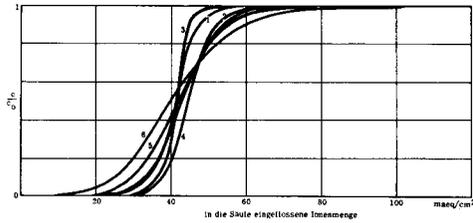


Fig. 49 Durchbruchskurven R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 4, Säulenhöhe 28 cm
Messungen III B 1, 2, 3, 4, 5, 6

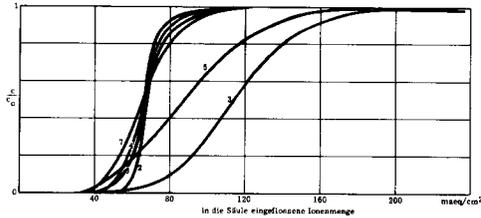


Fig. 50 Durchbruchskurven R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 4, Säulenhöhe 43,5 cm
Messungen III C 2, 3, 4, 5, 6, 7

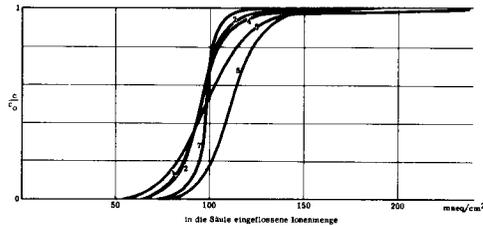


Fig. 51 Durchbruchskurven R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 4, Säulenhöhe 60 cm
Messungen III D 2, 4, 5, 6, 7

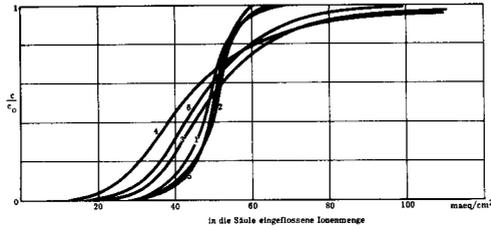


Fig. 52 Durchbruchskurven R-Na + CuSO_4 , DOWEX 50, x 12, Säulenhöhe 20,5 cm
Messungen IV B 1, 2, 3, 4, 5, 6

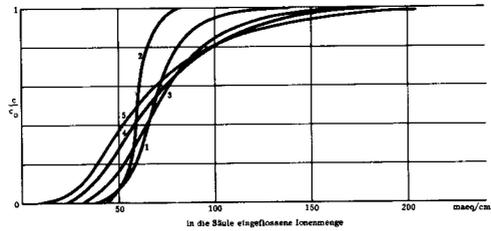


Fig. 53 Durchbruchskurven R-Na + CuSO_4 , DOWEX 50, x 12, Säulenhöhe 29,5 cm
Messungen IV C 1, 2, 3, 4, 5

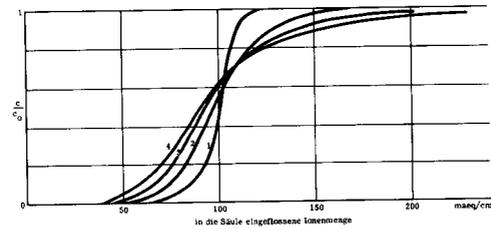


Fig. 54 Durchbruchskurven R-Na + CuSO_4 , DOWEX 50, x 12, Säulenhöhe 42,5 cm
Messungen IV D 1, 2, 3, 4

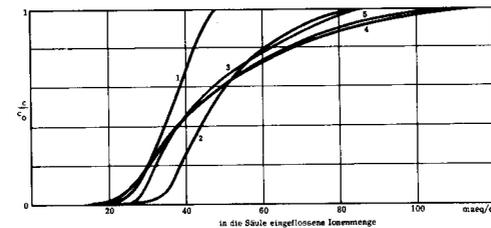


Fig. 55 Durchbruchskurven R-Na + HCl, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 20 cm
Messungen V B 1, 2, 3, 4

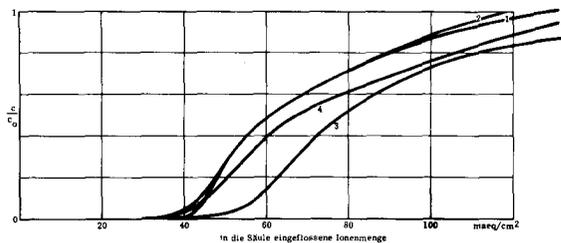


Fig. 56 Durchbruchskurven R-Na + HCl, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 31 cm
Messungen V C 1, 2, 3, 4

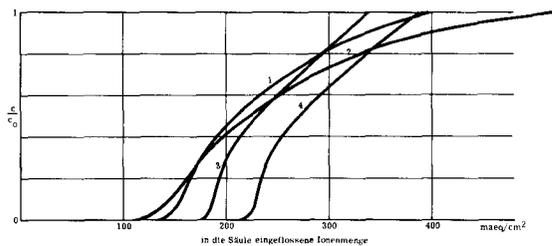


Fig. 57 Durchbruchskurven R-Na + HCl, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 105 cm
Messungen V F 1, 2, 3, 4

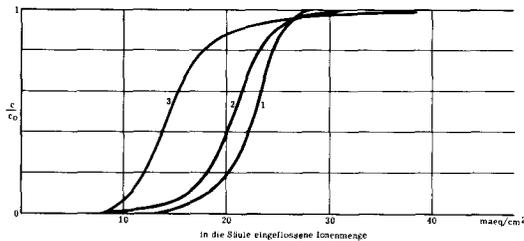


Fig. 58 Durchbruchskurven R-H + CaCl₂, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 11,5 cm
Messungen VI A 1, 2, 3

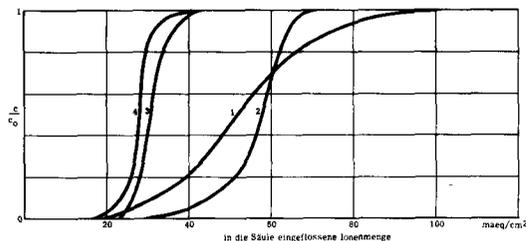


Fig. 59 Durchbruchskurven R-H + CaCl₂, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 27,5 cm
Messungen VI C 1, 2, 3, 4

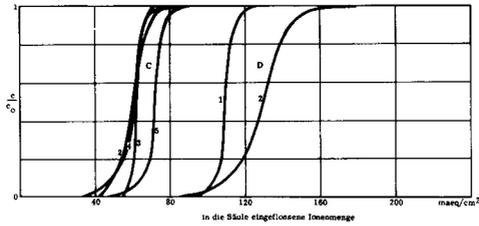


Fig. 60 Durchbruchskurven R-H + CaCl_2 , DOWEX 50, x 8, Säulenhöhen 63 cm (D) und 40,5 cm (C) Messungen VI E 2, 3, 4, 5 und VI F 1, 2

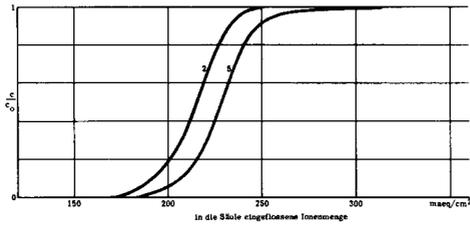


Fig. 61 Durchbruchskurven R-H + CaCl_2 , DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 113 cm Messungen VI G 2, 5

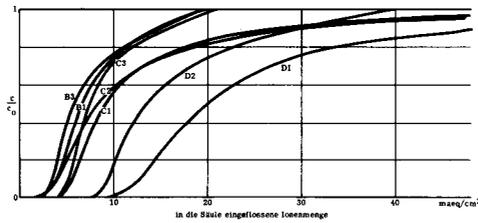


Fig. 62 Durchbruchskurven R-Ca + HCl, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhen 26 cm (B), 37 cm (C) und 58 cm (D) Messungen VII B 1, 3 VII C 1, 2, 3 VII D 1, 2



Fig. 63 Durchbruchskurven R-Ca + HCl, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 106,5 cm Messungen VII E 1, 2, 3, 4, 5

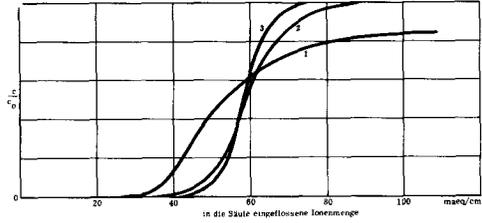


Fig. 64 Durchbruchkurven R-K + BaCl₂, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 25,5 cm
Messungen IIX A 1, 2, 3

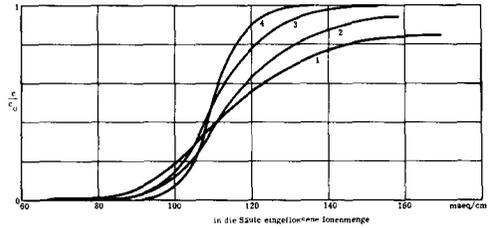


Fig. 65 Durchbruchkurven R-K + BaCl₂, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 50,5 cm
Messungen IIX B 1, 2, 3, 4

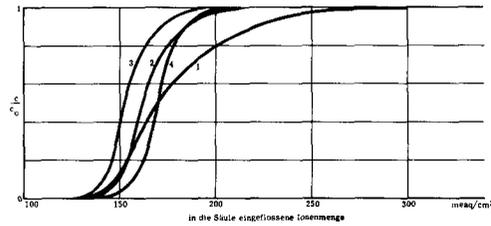


Fig. 66 Durchbruchkurven R-K + BaCl₂, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 75 cm
Messungen IIX C 1, 2, 3, 4

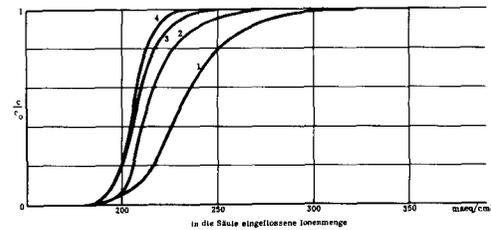


Fig. 67 Durchbruchkurven R-K + BaCl₂, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 99 cm
Messungen IIX D 1, 2, 3, 4

3. Die Kurvenform

Alle Durchbruchskurven weisen S-form auf, doch sind deutlich zwei Typen zu unterscheiden, nämlich Kurven mit einem scharfen Anfangspunkt und einem verlaufenden Ende und Kurven mit unscharfem Beginn und einem eindeutigen Endpunkt. Die beiden Kurventypen sind in Fig. 68 dargestellt.

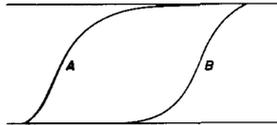


Fig. 68 Die beiden beim Durchbruch entstehenden Kurvenarten

Die Durchbruchskurven vom Typ A gehören Systemen an, bei denen eine Selektivität für das einfließende Ion vorhanden ist, die Kurven vom Typ B Systemen mit Selektivität für das Ion im Harz.

Typ A: Fig. 40 - 54, 58 - 61, 64 - 76

Typ B: Fig. 55 - 57, 62, 63

Der verschiedenartige Verlauf der beiden Kurventypen entsteht auf folgende Art:
Typ A: die Gleichgewichtskurve zeigt, dass das Harz eine Selektivität für das einfließende Ion aufweist. Betrachtet man die beiden Enden der Gleichgewichtskurve,

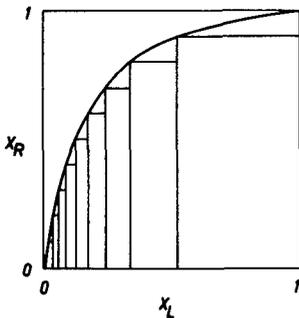


Fig. 69 Die Entstehung des Kurventyps A

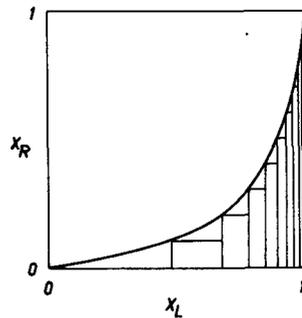


Fig. 70 Die Entstehung des Kurventyps B

so sieht man, dass bei einem Gleichgewichtszustand von x_L und x_R wenig unter 1 bei einem grossen Schritt von x_L sich x_R nur wenig verändert, das Lösungsmittel wird nur

sehr langsam vollkommen entfernt, der Endpunkt der Durchbruchskurve wird unscharf.

Anders bei X_L und X_R wenig grösser null. Wenn X_L auch nur wenig zunimmt, so werden vom Harz doch sehr viele Ionen aufgenommen, die Konzentration des einfließenden Ions nimmt rasch ab und die Durchbruchskurve steigt steil an.

Typ B: Die Gleichgewichtskurve zeigt, dass das Harz eine Selektivität für das eigene Ion aufweist. In diesem Fall verhält es sich genau umgekehrt zum vorherigen. Enthält die Lösung nur noch wenig vom einfließenden Ion, so nimmt das Harz nur wenig auf. Sobald sich aber der Äquivalentbruch X_L 1 nähert, werden bei jedem Schritt sehr viele Ionen aufgenommen. Die Durchbruchskurve beginnt flach und endet ziemlich steil.

4. Die Kapazitäten einer Säule

Becker-Boost⁹⁾ unterscheidet verschiedene Kapazitäten einer Säule.

Die theoretische Kapazität Q_T ist gleich der Zahl der total vorhandenen Wirkgruppen.

Wird eine ideal regenerierte Säule bis zum Durchbruch beladen, so bezeichnet man den Anteil an fest gebundenen Ionen als maximal erreichbare Betriebskapazität Q_M . Sie ist um die Restkapazität Q_R kleiner als die theoretische Kapazität.

Weil das Harz Gel-Struktur aufweist, tritt eine Adsorptionskapazität Q_A auf.

Die Ionenmenge, die beim Durchbruch in der Säule vorhanden ist, wird Durchbruchskapazität Q_D genannt. Sie setzt sich zusammen aus der maximal erreichbaren Betriebskapazität, der Adsorptionskapazität und der Zwischenraumkapazität Q_Z , die die Menge Ionen in der Lösung im Leerraum zwischen den Harzkörnern bezeichnet und wie die Adsorptionskapazität von der Konzentration der Lösung abhängig ist. Regeneriert man unter Betriebsbedingungen, so bleibt meist eine gewisse Anzahl Ionen im Harz zurück. Dieser Anteil heisst Blindkapazität Q_B . Subtrahiert man sie von Q_M , so erhält man die normale Betriebskapazität Q . Wird eine Säule bis zur totalen Sättigung beladen, so nennt man die in der Säule vorhandene Ionenmenge Sättigungskapazität Q_S . Sie setzt sich zusammen aus der theoretischen Kapazität + Adsorptionskapazität + Zwischenraumkapazität - Blindkapazität.

Das nachfolgende Schema soll die Begriffe erläutern.

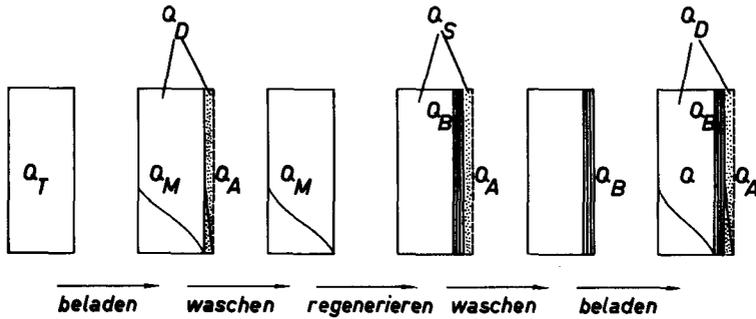


Fig. 71 Die verschiedenen Kapazitäten einer Säule

5. Sättigungskapazität und Blindkapazität

Obschon die Säule vor jedem Versuch so lange regeneriert wurde, dass man die Blindkapazität für vernachlässigbar klein halten konnte, traten doch für gleiche Säulenhöhen verschiedene Sättigungskapazitäten auf.

In Tabelle 14 sind die Durchflussgeschwindigkeiten, die Lösungskonzentrationen, die Säulenhöhen, die Sättigungskapazitäten und die Blindkapazitäten pro cm^3 Harz für das System R-K + BaCl_2 aufgetragen. Es wird dabei angenommen, dass das Harz vollständig regeneriert war, sodass die Bezeichnung "Blindkapazität" in diesem Fall die Wirkgruppen angibt, die bis zur Feststellung der vollständigen Sättigung (d. h. Lösung tritt so aus, wie sie eingetreten ist) nicht am Austausch teilgenommen hatten. Aus dem Vergleich der Werte für Q_B mit den Säulenhöhen, den Durchflussgeschwindigkeiten und den Konzentrationen geht hervor, dass Q_B mit wachsender Durchflussgeschwindigkeit, wachsender Säulenhöhe und abnehmender Konzentration zunimmt. Der Einfluss der Säulenhöhe ist dabei sehr gering, ist aber vorhanden.

Nimmt man an, dass die Säule vor dem Versuch wirklich ideal regeneriert war, so ist das Verhalten von Q_B bei zunehmender Durchflussgeschwindigkeit und abnehmender Konzentration verständlich, da dann einerseits für die Ionen zu wenig Zeit vorhanden ist, um auch zu den innersten Wirkgruppen zu diffundieren und andererseits das Konzentrationsgefälle sehr klein ist.

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass man der idealen Regeneration am nächsten kommt, wenn man bei hoher Regeneriermittelkonzentration mit sehr kleiner Durchflussgeschwindigkeit arbeitet.

Tabelle 14

Sättigungskapazitäten, Blindkapazitäten, Konzentrationen und Durchflussgeschwindigkeiten beim System R-K + BaCl₂. $Q_T = 2,35 \text{ maeq/cm}^3$. Säulenhöhen: A 25,5 cm, B 50,5 cm, C 75 cm, D 99 cm

Versuch Nr.	$Q_S - Q_B$ ³ maeq/cm ³	$Q_S - Q_Z - Q_B$	Q_B	Konzentr. aeq/Liter	Durchflussgeschw. cm/min.
IIX A 1	2,35	2,20	0,15	0,418	7,77
	2,35	2,27	0,08	0,225	3,92
	2,30	2,27	0,08	0,081	4,58
IIX B 1	2,42	2,27	0,08	0,440	7,45
	2,34	2,23	0,12	0,244	9,36
	2,22	2,20	0,15	0,103	11,28
	2,21	2,19	0,16	0,055	7,25
IIX C 1	2,38	2,22	0,13	0,475	9,48
	2,20	2,12	0,23	0,254	6,63
	2,07	2,04	0,31	0,105	12,55
	2,16	2,13	0,22	0,092	8,25
IIX D 1	2,39	2,24	0,11	0,445	8,76
	2,17	2,10	0,25	0,202	7,42
	2,12	2,09	0,26	0,103	9,35
	2,10	2,07	0,093	0,093	7,16

6. Die Durchbruchkapazität

Für die Anwendung im Betrieb ist es vor allem wichtig, die Durchbruchkapazität einer Säule zu kennen. Es besteht nun die Möglichkeit, die Durchbruchkurve nach einer der im theoretischen Teil erwähnten Methoden zu bestimmen und dann aus der Belastung und der Durchbruchzeit die Durchbruchkapazität auszurechnen. Dies soll hier für die Methoden von Beaton und Furnas⁸⁾ sowie Klamer und van Krevelen⁶⁷⁾ geschehen.

A. Die Methode nach Beaton und Furnas

Wie schon angegeben, geht die Methode davon aus, dass

$$\frac{c}{c_0} = f(z, y)$$

ist, wobei z wiederum eine Funktion der Zeit t , des Uebergangskoeffizienten k sowie der Kapazität des Harzes pro Einheit Konzentrationsdifferenz h_s , und y eine Funktion des Uebergangskoeffizienten k , der Säulenhöhe x und der Durchflusgeschwindigkeit v ist. Der Uebergangskoeffizient k sollte von der Durchflusgeschwindigkeit und von der Konzentration, h_s von der Durchflusgeschwindigkeit und der Säulenhöhe unabhängig sein. Die Autoren prüften ihre Annahmen am System R-H + CuSO₄ an einem "carbonaceous zeolite", also vermutlich einer sulfonierten Kohle, und fanden dabei innerhalb der gemessenen Bereiche eine gute Uebereinstimmung mit den vorausgesagten Ergebnissen. Sie sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tabelle 15

y , $h_s(1-\alpha)$ und k für verschiedene Säulenhöhen, Durchflusgeschwindigkeiten und Lösungskonzentrationen, nach Beaton und Furnas⁸⁾

Säulen- höhe cm	Konzen- tration aeq/Liter	Durchflus- geschw. cm/min	y	$h_s(1-\alpha)$	k
16,3	0,00508	20	80	210	1,6
16,3	0,00515	40	40	211	1,6
16,3	0,00549	80	20	210	1,6
16,3	0,00524	10	160	214	1,6
16,3	0,02050	40	40	46	1,6
32,6	0,02065	20	80	49	0,82

Die Anwendung dieser Methode auf das System R-Na + CuSO₄ an DOWEX 50, x 8, ergab die in Tabelle 16 wiedergegebenen Resultate.

Tabelle 16

y, $h_s(1-\alpha)$ und k für verschiedene Säulenhöhen, Durchflussgeschwindigkeiten und Lösungskonzentrationen nach eigenen Messungen

Säulenhöhe cm	Konzentration aeq/Liter	Durchflussgeschw. cm/min	y	$h_s(1-\alpha)$	k
21	0,3	4,84	22	5,75	0,084
21	0,2	4,84	30	14,85	0,152
21	0,1	4,84	100	24,1	0,384
21	0,2	2,78	90	10,3	0,199
29	0,2	2,78	130	10,48	0,208

Trägt man die Werte graphisch auf, so ergeben sich Bilder, wie sie in den Figuren 72 und 73 dargestellt sind.

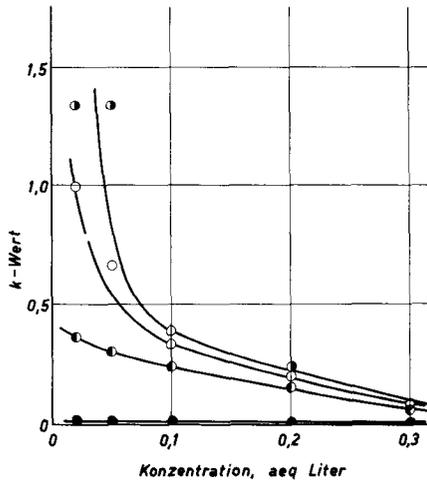


Fig. 72 Abhängigkeit der k-Werte nach Beaton und Furnas von der Konzentration und der Durchflussgeschwindigkeit. R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 21 cm, Durchflussgeschwindigkeit:

- 0,734 cm/min
- 1,515 cm/min
- 2,78 cm/min
- 4,84 cm/min

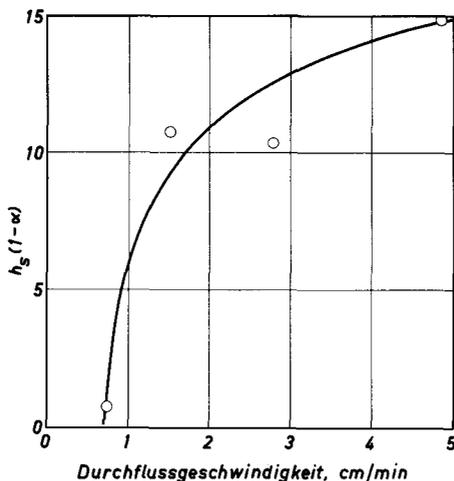


Fig. 73 Abhängigkeit der $h_s(1-\alpha)$ -Werte nach Beaton und Furnas von der Durchflussgeschwindigkeit. R-Na + CuSO_4 an DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 21 cm, Konzentration 0,2 aeq/Liter

Wie man aus der Tabelle 16 und den Figuren 72 und 73 entnimmt, konnte im Gegensatz zu Beaton und Furnas keine Unabhängigkeit von k und $h_s(1-\alpha)$ festgestellt werden. Interessanterweise liegen die Messungen der beiden Autoren in Gebieten, in denen die Werte der eigenen Messungen die grösste Abhängigkeit von k und $h_s(1-\alpha)$ zeigen (kleine Konzentration und hohe Durchflussgeschwindigkeit).

B. Die Methode von Klamer und van Krevelen

Wie die Autoren angeben, führt die Methode erst bei langen Säulen zu gültigen Resultaten, d.h. also erst dann, wenn sich eine konstante Zonenhöhe in der Säule eingestellt hat. Diese Einschränkung bestätigte sich bei der Auswertung der eigenen Messungen.

Leider sind noch sehr wenige Werte für die Diffusionskoeffizienten im Harz bekannt, sodass man bei der Berechnung der Uebergangskoeffizienten für Gel-Kinetik, k_R , auf Schätzungen angewiesen ist. Ausserdem spielt die Kapazität des gequollenen Harzes im Bett eine wichtige Rolle. Wie schon früher festgestellt wurde, hängt diese aber sehr stark von der Beladungsart, der Konzentration der Lösung und der Packungsdichte ab, was bewirkt, dass auch hier kein eindeutiger Wert angegeben werden kann. Dies wird im zweiten der beiden nachfolgenden Berechnungsbeispiele klar.

Beispiele:

Es soll je ein Beispiel für eine kurze und eine lange Säule gegeben werden. Dabei ist beim Austausch in der kurzen Säule die Diffusion im Film, bei der langen Säule die Diffusion im Korn ausschlaggebend.

Beispiel 1: Versuch I A 35

R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 21 cm

Konzentration 0,02 aeq/Liter

Durchflussgeschwindigkeit 0,734 cm/min

Massgebend: Filmdiffusion

$$\left(\frac{\partial X_L}{\partial t}\right) = \frac{X_{L_0}}{X_{R_0} \cdot C} k_L a' c (X_L - X_{L_{eq}})$$

$$C = 2,35 \text{ maeq/cm}^3$$

$$a' = 65 \text{ cm}^{-1}$$

$$c = 0,02 \text{ maeq/cm}^3$$

$$k_L = a' D_L 0,45 \left(\frac{v \varrho}{a' \eta}\right)^{0,5} \left(\frac{\eta}{\varrho D_L}\right)^{0,4}$$

$$D_L = 0,55 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$v = 0,0122 \text{ cm/sec}$$

$$\eta \approx 1$$

$$\varrho \approx 1$$

$$k_L = 2,645 \cdot 10^{-5}$$

$$t_e = 3360 \text{ min}$$

$$X_{L_e} = 0,55$$

X_L	$X_L - X_{L_{eq}}$	t min
0,0 - 0,1	0,095	1230
0,1 - 0,2	0,195	585
0,2 - 0,3	0,29	394
0,3 - 0,4	0,39	292
0,4 - 0,5	0,485	235
0,5 - 0,6	0,575	198
0,6 - 0,7	0,66	172
0,7 - 0,8	0,725	165
0,8 - 0,9	0,69	165

$\frac{c}{c_0}$	t, min	
	berechnet	gemessen
0,0	526	2385
0,1	1756	2490
0,2	2341	2572
0,3	2733	2650
0,4	3025	2715
0,5	3260	2775
0,6	3458	2850
0,7	3630	2921
0,8	3787	3007
0,9	3852	3128

Beispiel 2: Versuch I E 1

R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 108 cm

Konzentration 0,162 aeq/Liter

Durchflussgeschwindigkeit 13,9 cm/min

Massgebend: Diffusion im Korn

$$\left(\frac{\partial X_L}{\partial t} \right) = \frac{X_{L_0}}{X_{R_0} \cdot C} k_R a' (X_R \cdot C - C_s)$$

$$C = 2,35 (1,96) \text{ maeq/cm}^3$$

$$a' = 65 \text{ cm}^{-1}$$

$$k_R = \frac{\pi^2 D_R}{a' r^2}$$

$$D_R = D_L/10 = 0,45 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$r = 0,06 \text{ cm}$$

$$k_R = 1,9 \cdot 10^{-5}$$

$$t_e = 113 (100) \text{ min}$$

$$X_{L_e} = 0,55$$

X_L	$X_R \cdot C - C_s$		t, min	
	C = 2,35	C = 1,96	C = 2,35	C = 1,96
0,0 - 0,1	1,105	0,921	3	3
0,1 - 0,2	1,150	0,96	2,75	2,75
0,2 - 0,3	1,105	0,921	3	3
0,3 - 0,4	0,986	0,823	3,25	3,25
0,4 - 0,5	0,869	0,715	3,5	3,75
0,5 - 0,6	0,716	0,588	4,5	4,5
0,6 - 0,7	0,552	0,462	5,75	5,75
0,7 - 0,8	0,376	0,304	8,5	8,75
0,8 - 0,9	0,188	0,157	17	17

$\frac{c}{c_0}$	t berechnet, min		t gemessen, min
	C = 2,35	C = 1,96	
0,0	95	82,25	77,5
0,1	98,5	85,25	90,5
0,2	101,25	88	93
0,3	104,25	91	95,5
0,4	107,5	94,25	97,5
0,5	111	98	99
0,6	115,5	102,5	101,5
0,7	121,25	108,25	104
0,8	129,75	117	107,5
0,9	146,75	134	113,5

Bei der Berechnung des zweiten Beispiels wurde zuerst als Kapazität von 1 cm^3 gequollenem Harz 2,35 maeq angenommen. Der Durchbruch kommt damit aber zu spät und die Kurve ist zu weit nach rechts verschoben. Setzt man für C den Wert $1,96 \text{ maeq/cm}^3$ ein, so stimmen die Kurven zeitlich besser überein, am Kurvenverlauf ändert sich allerdings nichts. Die gemessenen und die berechneten Kurven sind in den Figuren 74 und 75 wiedergegeben.

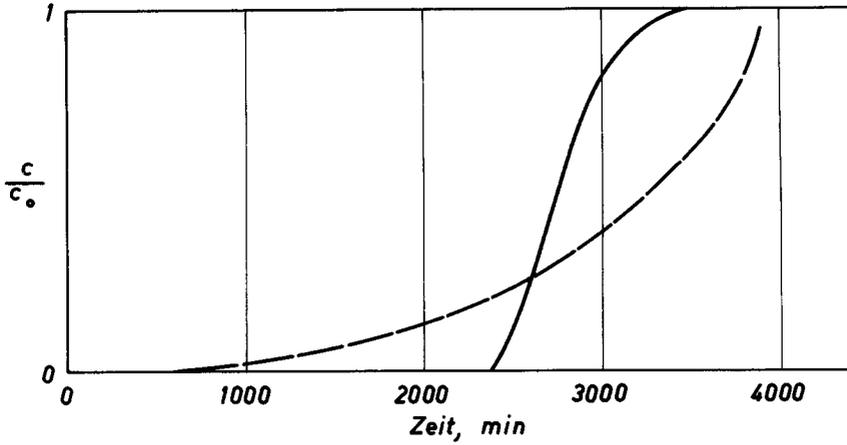


Fig. 74 Durchbruchskurve I A 35. R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 21 cm, $c = 0,02$ aeq/Liter, $v = 0,734$ cm/min
—— gemessen, - - - - berechnet nach Klammer und van Krevelen.

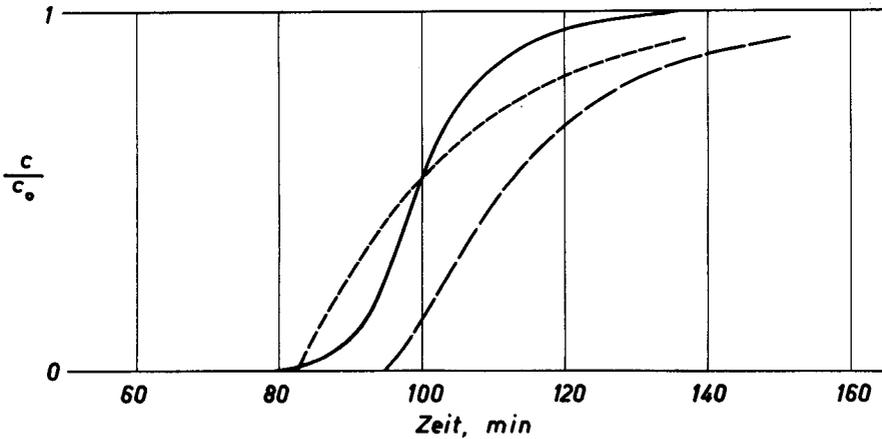


Fig. 75 Durchbruchskurve I E 1. R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 108 cm, $c = 0,162$ aeq/Liter, $v = 13,9$ cm/min
—— gemessen
- - - - berechnet mit $C = 2,35$ maeq/cm³
- - - - berechnet mit $C = 1,96$ maeq/cm³

C. Kurze Säulen

Wie in den vorhergehenden Abschnitten gezeigt wurde, liefert die Methode von Beaton und Furnas nur in bestimmten Bereichen von c und v brauchbare Werte und die Methode von Klamer und van Krevelen ist wohl allgemein gültig, darf aber erst bei langen Säulen angewendet werden. Die übrigen, nicht besonders besprochenen Methoden sind meist sehr kompliziert und auch nicht unter allen Bedingungen zu verwenden.

Aus diesem Grunde wurde versucht, eine einfache Berechnungsmethode für kurze Säulen zu finden, die möglichst allgemein gültig sein sollte und eine Fehlergrenze von etwa 10% haben dürfte, womit sie für viele verfahrenstechnische Berechnungen noch genügen kann.

Grundlagen

Aus dem theoretischen Teil geht hervor, dass die Zonenhöhe mit steigender Konzentration, steigender Durchflussgeschwindigkeit und anfänglich auch mit steigender Säulenhöhe anwächst. Bei konstanter Konzentration und Durchflussgeschwindigkeit stellt sich langsam eine bestimmte Zonenhöhe ein, die wenn diese Konstanz erreicht ist, nicht mehr weiter von der Säulenhöhe abhängt. Die Abhängigkeit von der Konzentration und der Durchflussgeschwindigkeit bleiben aber immer bestehen.

Werden Konzentration und Säulenhöhe konstant gehalten und nur die Durchflussgeschwindigkeit variiert, so nimmt die Zonenhöhe mit steigender Durchflussgeschwindigkeit zu und damit die Durchbruchkapazität ab. Diese Abnahme muss stetig, aber nicht unbedingt gleichförmig sein. Graphisch dargestellt müsste sich ein Bild von der folgenden Art ergeben:

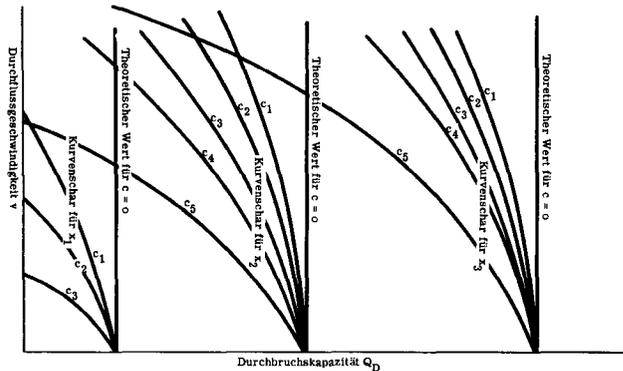


Fig. 76 Durchbruchkapazität in Abhängigkeit von Durchflussgeschwindigkeit, Konzentration und Säulenhöhe

Für jede Säulenhöhe x entsteht eine Kurvenschar mit den Konzentrationsparametern c . Bei kurzen Säulen werden die Kurven für gleiche Werte von c und verschiedene von x nicht den gleichen Verlauf haben, da die endgültigen Zonenhöhen noch nicht eingestellt sind. Je grösser x wird, umso mehr werden sie sich aber angleichen, und zwar von kleinen Werten von v und c her beginnend. Als erste Kurve wird c_1 mit zunehmendem x in ihrem untersten Teil gleich bleiben. Aus diesen Ueberlegungen kann die folgende Gleichung aufgestellt werden:

$$A \cdot (v \cdot c) = f(F(Q_D)) \text{ für } x = \text{konstant}$$

$F(Q_D)$ ist irgend eine Funktion, die für alle x -Werte gleich bleiben kann, aber nicht unbedingt muss. A ist ein Faktor oder eine Funktion für die Proportionalität von c und v , d. h., wenn in der obigen Beziehung das Produkt von v und c direkt von $F(Q_D)$ abhängt, wird $A = 1$, wenn nicht, ist $A \neq 1$ oder eine Funktion.

Damit ist eine Variable eliminiert worden. Setzt man für $v \cdot c$ die Querschnittsbelastung B , so kann man schreiben

$$\frac{F(Q_D)}{A} = f(B) \text{ für } x = \text{konstant}$$

Diese Beziehung konnte im System R-Na + CuSO₄ an DOWEX 50, x 8 für die Säulenhöhe 21 cm ziemlich gut verifiziert werden. $F(Q_D)$ ist in diesem Fall $\log Q_D$.

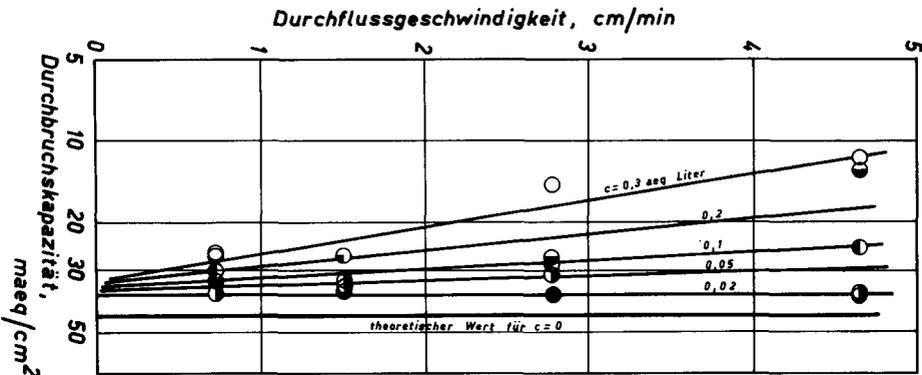


Fig. 77 Abhängigkeit der Durchbruchskapazität von Durchflusgeschwindigkeit und Konzentration für R-Na + CuSO₄ an DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 21 cm

Konzentration: ○ 0,3 aeq/Liter ● 0,05 aeq/Liter
 ● 0,2 aeq/Liter ● 0,02 aeq/Liter
 ● 0,1 aeq/Liter

Die Streuung der Punkte muss von Randgängigkeiten, ungleichmässiger Strömung etc. in der Säule abhängen, da es sehr unwahrscheinlich ist, dass die Kurve Unstetigkeiten aufweist. A kann mit guter Genauigkeit gleich 1 gesetzt werden, da für gleiche Produkte von v und c ziemlich genau dieselben Werte von $\log Q_D$ resultieren.

Trägt man $\log Q_D = f(B)$ auf, so ergibt sich, wiederum mit einigen Streuungen, ziemlich gut eine Gerade. In Fig. 78 sind neben den Werten für $x = 21$ cm auch noch solche für längere Säulen eingetragen.

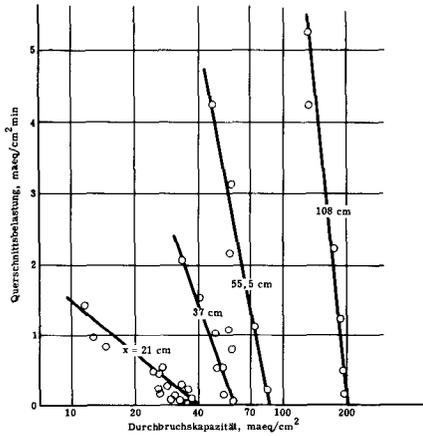


Fig. 78 Durchbruchskapazität in Abhängigkeit von Belastung und Säulenhöhe. R-Na + CuSO_4 an DOWEX 50, x 8

Da $F(Q_D)$ nicht immer $\log Q_D$ ist, kann es in manchen Fällen schwierig sein, dafür die richtige Funktion zu finden. Es zeigt sich aber, dass auch eine genügend grosse Genauigkeit erreicht wird, wenn man einfach $Q_D = f(B)$ aufträgt, wie dies in Fig. 79 getan wurde. Allerdings wird der entstehende Fehler mit zunehmender Säulenhöhe grösser, da die Unterschiede zwischen Q_D und $\log Q_D$ grösser werden.

Q_D	$\log Q_D$
0,1 - 1	0 - 1
1 - 10	1 - 2
10 - 100	2 - 3

Dabei übt aber A eine korrigierende Wirkung aus. Allgemein kann man sagen

falls $A < 1$ —→ kleine Abweichungen
 falls $A > 1$ —→ grosse Abweichungen

Weil A seinerseits wieder von der Säulenhöhe abhängig ist, kann es seine ausgleichende Wirkung in günstigen Fällen bis zu sehr grossen Werten von x ausüben.

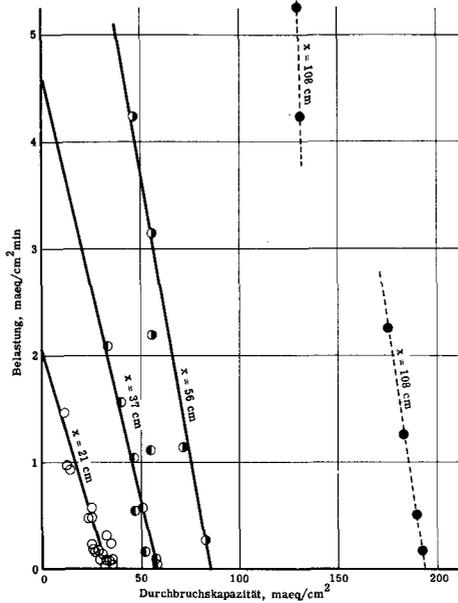


Fig. 79 Abhängigkeit der Durchbruchkapazität von der Belastung und der Säulenhöhe. R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8

Säulenhöhen: ○ 21 cm ● 37 cm ● 56 cm ● 108 cm

Für die Systeme R-Na + CuSO₄ an den Harzen x 12 und x 8, und an R-K + BaCl₂ an x 8 stimmen die Geraden gut und bis in grosse Säulenhöhen, für R-Na + HCl ist die Genauigkeit noch genügend. Dies bedeutet, dass sich A und $F(Q_D)$ günstig beeinflussen. Bei den Systemen R-Na + CuSO₄ an x 4, sowie R-Ca + HCl und R-H + CaCl₂ an x 8 besteht eine befriedigende Uebereinstimmung der Geraden mit den gemessenen Werten nur bis zur Säulenhöhe von ca. 40 cm, nachher wird die Streuung sehr gross. Neben der gegenseitigen ungünstigen Beeinflussung von A und $F(Q_D)$ spielen dabei aber mindestens bei den beiden letztgenannten Systemen noch andere Faktoren eine Rolle. Bei beiden liegen die Gleichgewichte extrem auf der Seite des Calciums. Dadurch wird bei R-H + CaCl₂ der Durchbruchbeginn ausserordentlich unscharf. Dazu kommt, dass wegen der grossen Bindungskraft des Harzes für Ca⁺⁺ schon kleinste Mengen

dieses Ions im Wasser besonders bei kleinen Konzentrationen und somit grossen Lösungsmengen die Resultate verfälschen. Dies geht sehr deutlich aus den Ergebnissen der Versuche VII E in der Tabelle 12 hervor, wo der Versuch mit der kleinsten Belastung, zugleich aber auch der kleinsten Konzentration und damit der grössten Lösungsmenge eine sehr kleine Durchbruchskapazität ergab.

Aus der Figur 79 zeigt sich, dass bei sehr kleinen Säulenhöhen die Abhängigkeit der Durchbruchskapazität von der Querschnittsbelastung am grössten ist. Mit wachsender Säulenhöhe nimmt sie ab. Diese Tatsache stimmt mit der theoretischen Ableitung überein, dass bei Beginn des Austausches die Zonenhöhe rasch anwächst und sich dann immer langsamer dem konstanten Zustand nähert.

Der Schnittpunkt der Parametergeraden mit der Ordinatenachse gibt den grössten Belastungswert an, bei dem die Ionen in der Lösung bei dieser Säulenhöhe noch vollständig ausgetauscht werden können. Bei einem höheren Belastungswert tritt der Durchbruch sofort ein, die Durchbruchskapazität wird null. Andererseits gibt der Schnittpunkt der Geraden mit der Abszisse die höchste ausnützbare Kapazität einer Säule an. Sie wird erreicht, wenn die Belastung unendlich klein gewählt wird. Auf die weitere Bedeutung dieses Wertes wird unten noch einmal zurückgekommen.

Für praktische Arbeiten ist es besser, wenn man die Durchbruchskapazität gegen die Säulenhöhe aufträgt und als Parameter die Belastung wählt. Fig. 79 geht dann in Fig. 80 über.

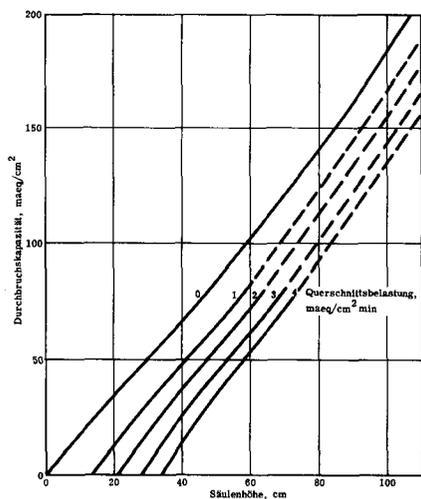


Fig. 80 Abhängigkeit der Durchbruchkapazität von der Säulenhöhe und der Belastung. R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8.

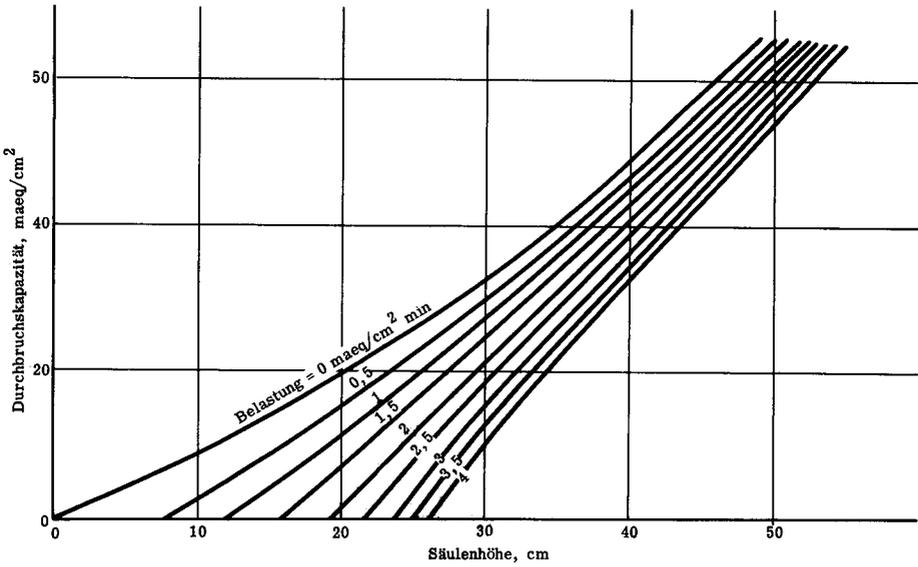


Fig. 81 Abhängigkeit der Durchbruchkapazität von Säulenhöhe und Belastung. System R-Na + CuSO_4 , DOWEX 50, x 4

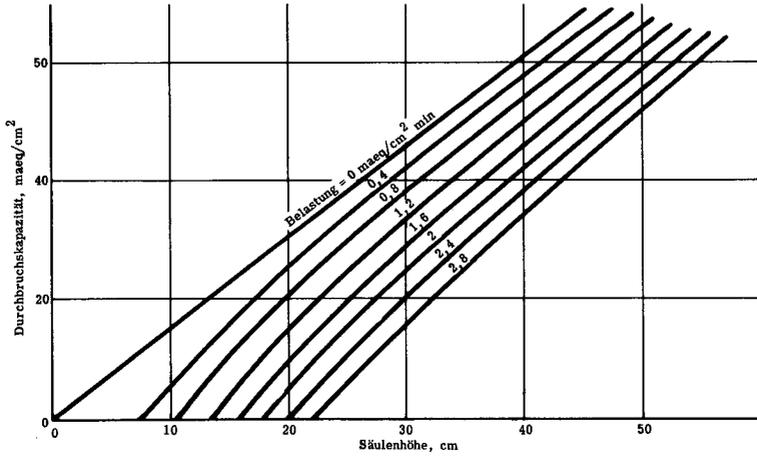


Fig. 82 Abhängigkeit der Durchbruchkapazität von Säulenhöhe und Belastung. System R-Na + CuSO_4 , DOWEX 50, x 12

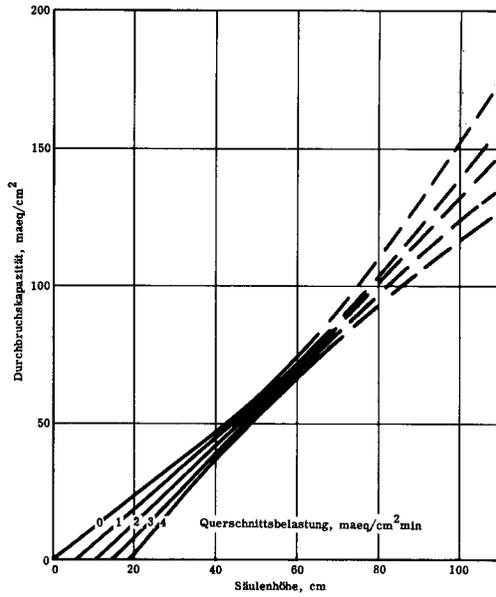


Fig. 83 Abhängigkeit der Durchbruchkapazität von der Säulenhöhe und der Belastung. R-Na + HCl, DOWEX 50, x 8

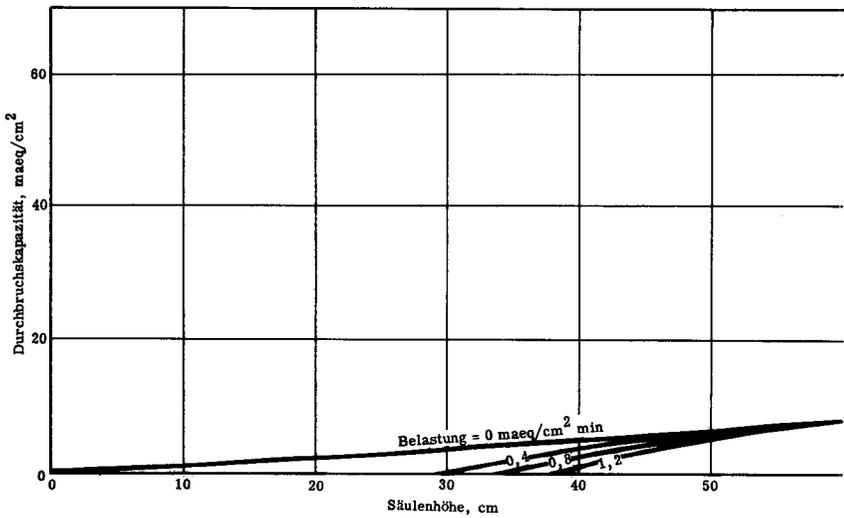


Fig. 84 Abhängigkeit der Durchbruchkapazität von Säulenhöhe und Belastung. System R-Ca + HCl, DOWEX 50, x 8

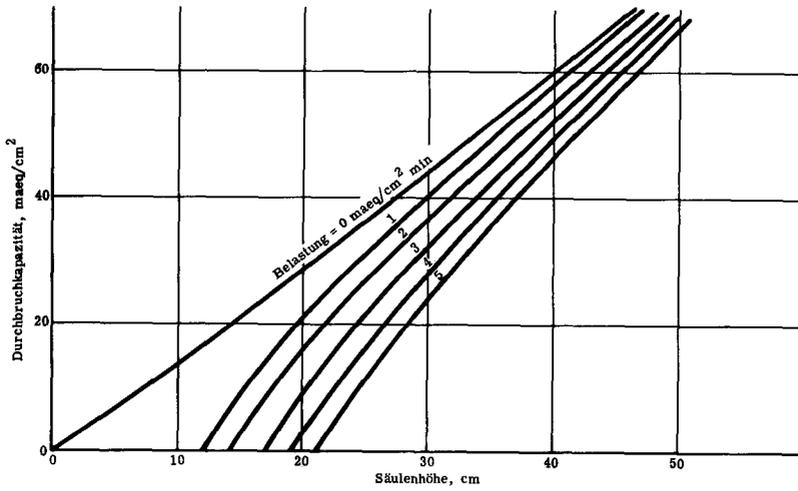


Fig. 85 Abhängigkeit der Durchbruchkapazität von Säulenhöhe und Belastung. System R-H + CaCl₂, DOWEX 50, x 8

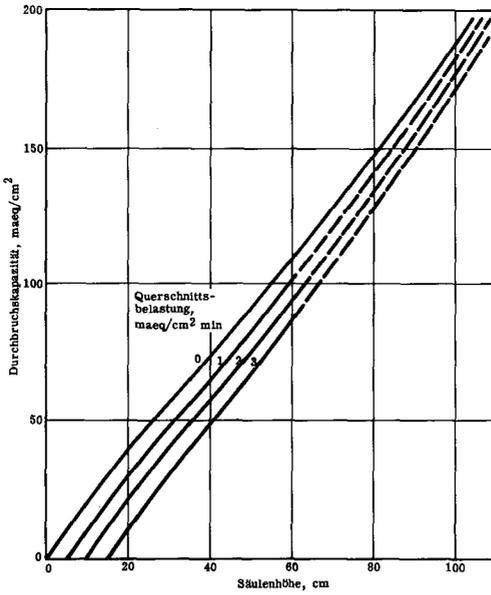


Fig. 86 Abhängigkeit der Durchbruchkapazität von der Säulenhöhe und der Belastung. R-K + BaCl₂, DOWEX 50, x 8

Bei dieser Darstellungsart ist die maximale Belastung B_m direkt beim Wert der Säulenhöhe auf der Abszisse ($Q_D/cm^2 = 0$) abzulesen, währenddem sich die höchste ausnützbare Kapazität Q_M beim Ordinatenwert des Belastungsparameters $B = 0$ ergibt.

Stellt man sich vor, dass die Belastung unendlich klein gewählt wird, und zwar so, dass die Durchflussgeschwindigkeit unendlich klein ist, so kann sich an jeder Stelle in der Säule das wahre statische Gleichgewicht einstellen. Der Unterschied zwischen der theoretischen Kapazität und der höchsten ausnützbaren Kapazität einer Säule beruht dann nur noch auf den statischen Gleichgewichtseigenschaften, auf dem Verlauf der Gleichgewichtskurve also.

Wie die Figuren 81 bis 86 zeigen, muss dies tatsächlich auch zutreffen, da die Differenz zwischen Totkapazität und höchster ausnützbarer Kapazität grösser wird, je negativer die Gleichgewichtskurve verläuft. Beim System R-Na + $CuSO_4$ an den verschieden vernetzten Harzen ist kein wesentlicher Unterschied feststellbar, was wiederum mit dem annähernd gleichen Verlauf der Gleichgewichtskurven übereinstimmt.

Um die Gültigkeit des angewendeten Prinzips und gleichzeitig noch den Einfluss des Säulenquerschnitts festzustellen, wurden einige Messungen im System R-Na + $CuSO_4$ an DOWEX 50, x 8, mit einer Säule von 200 mm Durchmesser, also mit einem Querschnitt von 314 cm^2 ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst und mit den berechneten Werten verglichen.

Tabelle 17

Berechnete und gemessene Werte für Q_D/cm^2 mit einer Säule von 200 mm Durchmesser. R-Na + $CuSO_4$ an DOWEX 50, x 8

x cm	v cm/min	c aeq Liter	B maeq cm ² min	Q_D/cm^2 maeq/cm ²		Differenz zwischen ber. und gem. %
				gem.	ber.	
14	1,93	0,204	0,392	17,2	17,5	- 1,7
26	1,94	0,48	0,930	28,2	27,5	+ 1,8
26	1,19	0,064	0,077	43,3	42,5	+ 1,5
41,5	1,65	0,838	1,380	49,3	48,0	+ 2,7
54	1,82	0,076	0,138	77,8	79,5	- 2,1

Die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte ist gut. Einschränkung muss allerdings noch erwähnt sein, dass die Durchflussgeschwindigkeit apparaturbedingt nicht in sehr weiten Grenzen variiert werden konnte.

7. Berechnung der rationellsten Säulendimensionen

Mittels der angegebenen Kurvendarstellung ist es möglich, die idealsten Säulendimensionen für ein gegebenes Problem zu berechnen. Zur Illustration sei hier ein Beispiel aufgeführt.

40 Liter einer 0,05 normalen Kupfersalzlösung sollen mit einer Ionenaustauschanlage aufkonzentriert werden. Die Säule soll so konstruiert sein, dass die Lösung innert 6 Stunden durchfließen kann und dass möglichst wenig Harz gebraucht wird.

Lösung der Aufgabe:

40 Liter 0,05 n Kupfersalzlösung enthalten total 2000 maeq Cu^{++} . Wenn der Austausch in 6 Stunden beendet sein soll, müssen pro Minute 5,555 maeq Cu^{++} in die Säule einfließen. Man berechnet nun an Hand des Diagramms die benötigten Säulenhöhen für einige Querschnitte und damit den Harzbedarf. Diese Werte trägt man graphisch auf und interpoliert aus der Kurve den einem zusagenden Wert.

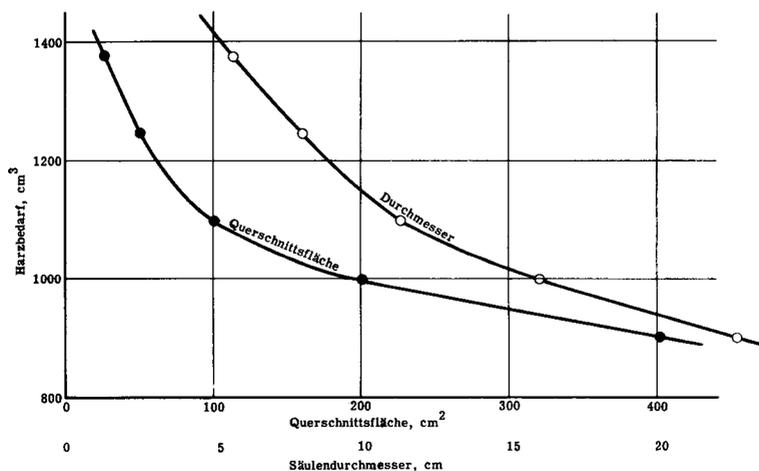


Fig. 87 Abhängigkeit des Harzbedarfs von den Säulendimensionen bei gleichbleibender Durchbruchskapazität

Als allgemeine Tatsache ist dabei festzustellen, dass sich bei ganz kurzen Säulen mit grossem Querschnitt die beste Harzausnutzung ergibt.

8. Die Durchbruchs- und Sättigungszeiten

Der früher beschriebene lineare Zusammenhang zwischen Durchflussgeschwindigkeit, Konzentration und dem Logarithmus der Durchbruchkapazität legte die Vermutung nahe, dass andererseits auch zwischen Durchflussgeschwindigkeit, Konzentration und Durchbruchzeit eine einfache Abhängigkeit bestehen müsse.

Da $t \cdot v \cdot c = t \cdot B = f(Q_D)$ eine hyperbolische, $v \cdot c = B = F(Q_D)$ aber, wie sich gezeigt hat, eine logarithmische, oder allgemeiner parabolische Funktion ist, kann je nach der Grösse der einzelnen Einflüsse aus der Kombination eine parabolische, lineare oder hyperbolische Funktion entstehen.

Die graphische Darstellung ergab, dass beim Auftagen im doppelt logarithmischen Massstab zum mindesten für kleine Werte von v und c ein linearer Zusammenhang erhalten wird, dass dieser aber für grosse Werte von v und c nicht mehr vorhanden ist. Da dieselbe Abhängigkeit auch für die Sättigungszeiten besteht, die Steigung der Parameter aber steiler ist, muss diese Veränderung eintreten; sonst entsteht ein Schnittpunkt, bei welchem die Sättigungszeit gleich der Durchbruchzeit und damit die Zonenhöhe null wird. Dies ist aber nur bei unendlich kleiner Durchflussgeschwindigkeit und Konzentration möglich.

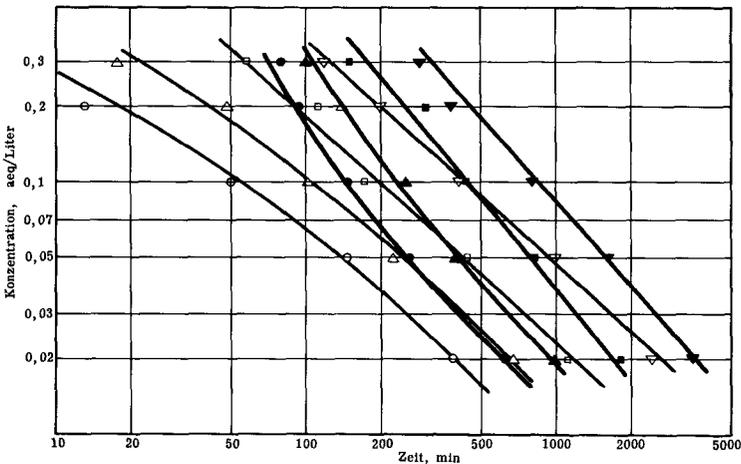


Fig. 88 Abhängigkeit der Durchbruchs- und Sättigungszeit von der Konzentration R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8, Säulenhöhe 21 cm
V = ○ 4,84 cm/min △ 2,78 cm/min □ 1,51 cm/min
▽ 0,734 cm/min — Durchbruchszeiten — Sättigungszeiten

Der Verlauf der Kurven lässt darauf schliessen, dass auch zwischen Durchbruchzeit und Sättigungszeit eine Beziehung vorhanden ist. Dies trifft tatsächlich zu, die Abhängigkeit kann durch die Gleichung $F \cdot t_D = t_S$ ausgedrückt werden. F bezeichnet einen konstanten Faktor. Die Gleichung stimmt befriedigend bis zu Durchbruchzeiten von 200 min, nachher streuen die Werte stark.

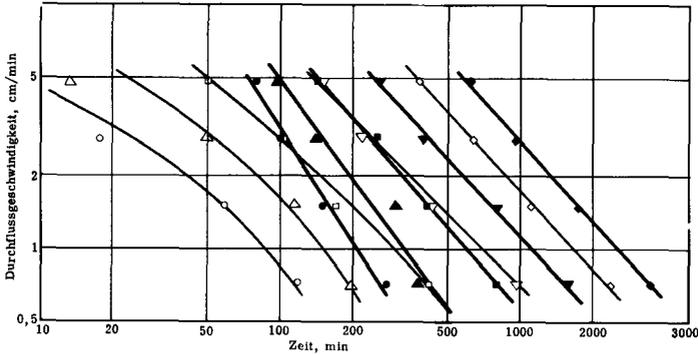


Fig. 89 Abhängigkeit der Durchbruch- und Sättigungszeit von der Durchflussgeschwindigkeit. R-Na + CuSO₄, Säulenhöhe 21 cm

———— Durchbruchzeiten ————— Sättigungszeiten
 ○ 0,3 normal △ 0,2 normal □ 0,1 normal ▽ 0,05 normal ◇ 0,02 normal

Der Zusammenhang kann damit erklärt werden, dass die Zonenhöhe für alle Konzentrationen und Durchflussgeschwindigkeiten anfänglich proportional anwächst, dann aber bei ganz verschiedenen Säulenhöhen konstant wird und von diesem Augen-

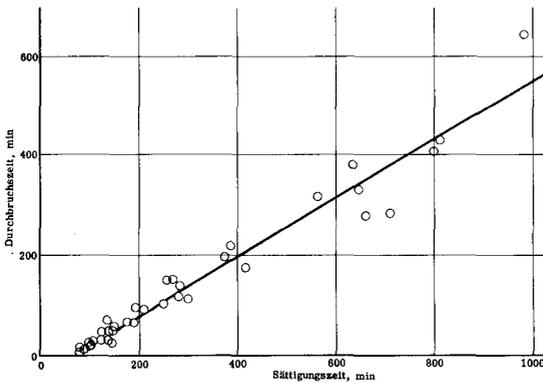


Fig. 90 Abhängigkeit der Sättigungszeit von der Durchbruchzeit. System R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8.

blick an auch die Differenz zwischen Durchbruchzeit und Sättigungszeit gleich bleibt. In Fig. 90 sind die Werte für das System R-Na + CuSO₄ an DOWEX 50, x 8 aufgetragen.

9. Die Zonenhöhe

Ist die Durchbruchzeit, die Sättigungszeit und die Säulenhöhe bekannt, so ist es möglich, die Zonenhöhe mit einiger Genauigkeit zu berechnen.

Nimmt man an, dass sich die Zone gleichmässig fortbewegt, so muss das Verhältnis

$$\frac{H_Z}{x} = \frac{t_Z}{t_S} \quad \text{gelten,}$$

wobei x Säulenhöhe (cm)

H_Z Zonenhöhe (cm)

$t_Z = t_S - t_D$, Zeit, während welcher die Zone aus der Säule herauswandert (min)

t_S Sättigungszeit (min)

t_D Durchbruchzeit (min)

Daraus folgt

$$H_Z = x \left(\frac{t_S - t_D}{t_S} \right) = x \left(1 - \frac{t_D}{t_S} \right)$$

Für den sofortigen Durchbruch, $t_D = 0$, wird somit $H_Z = x$, für $t_D \longrightarrow t_S$ strebt $H_Z \longrightarrow 0$.

Die auf diese Weise berechneten Zonenhöhen werden in den folgenden Figuren gezeigt.

Der Kurvenverlauf bestätigt die bereits theoretisch gemachte Annahme, dass die Zonenhöhen mit wachsender Säulenhöhe anfänglich rasch zunehmen und dann langsam gegen einen konstanten Wert streben. Die Zunahme ist dabei von System zu System verschieden und hängt scheinbar wiederum vom Verlauf der Gleichgewichtskurven und von der Diffusion ab.

Mit zunehmender Belastung nimmt auch die Zonenhöhe zu. Das Anwachsen ist jedoch nicht gleichförmig, sondern wird bei höheren Belastungen geringer.

Ueber die Säulenhöhe, bei der eine konstante Zonenhöhe erreicht wird, kann nichts ausgesagt werden, da sie nicht von der Belastung, sondern von der Konzentra-

tion und der Durchflussgeschwindigkeit einzeln abhängt und damit ausserhalb der Gültigkeit der gemachten Voraussetzungen liegt.

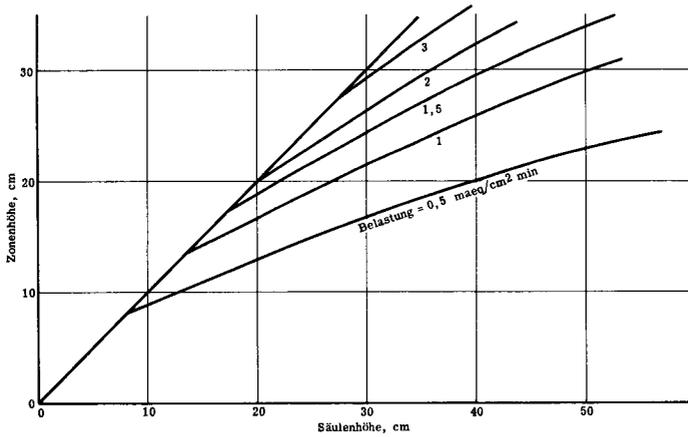


Fig. 91 Abhängigkeit der Zonenhöhe von der Säulenhöhe und der Belastung.
System R-Na + CuSO₄, DOWEX 50, x 8

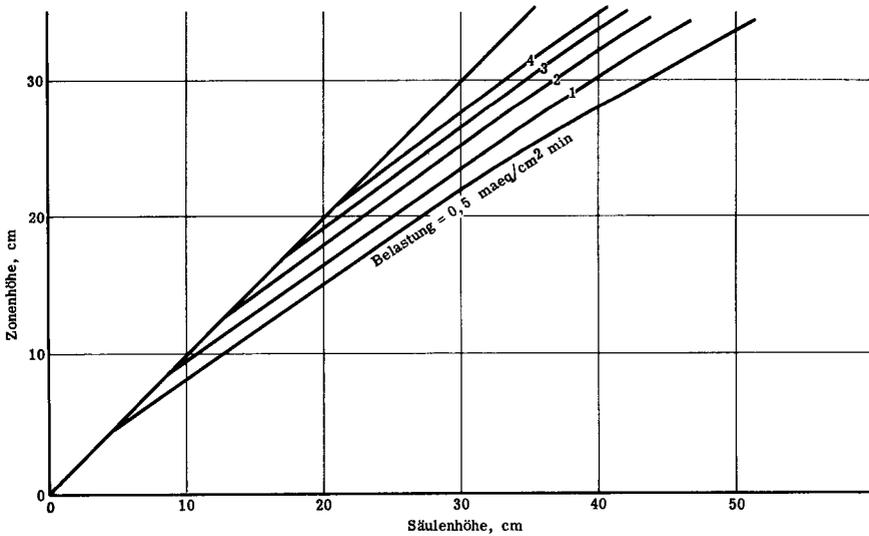


Fig. 92 Abhängigkeit der Zonenhöhe von der Säulenhöhe und der Belastung.
System R-Na + HCl, DOWEX 50, x 8

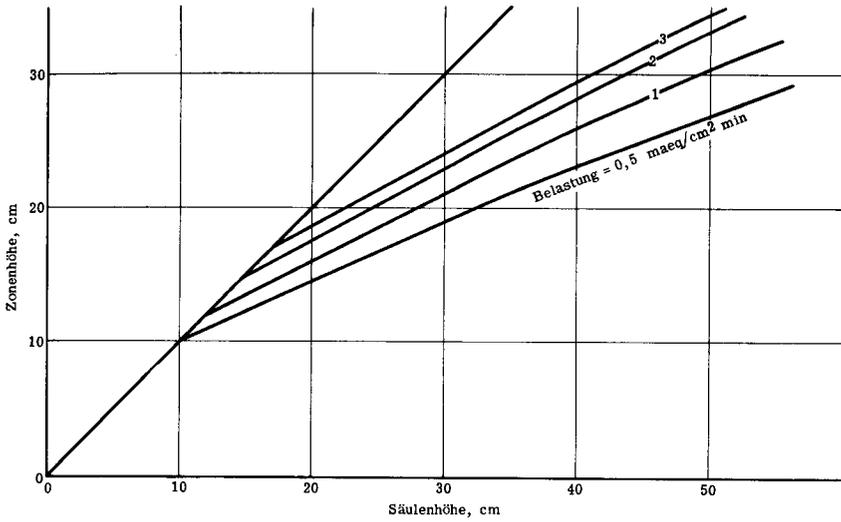


Fig. 93 Abhängigkeit der Zonenhöhe von der Säulenhöhe und der Belastung.
System R-H + CaCl₂, DOWEX 50, x 8

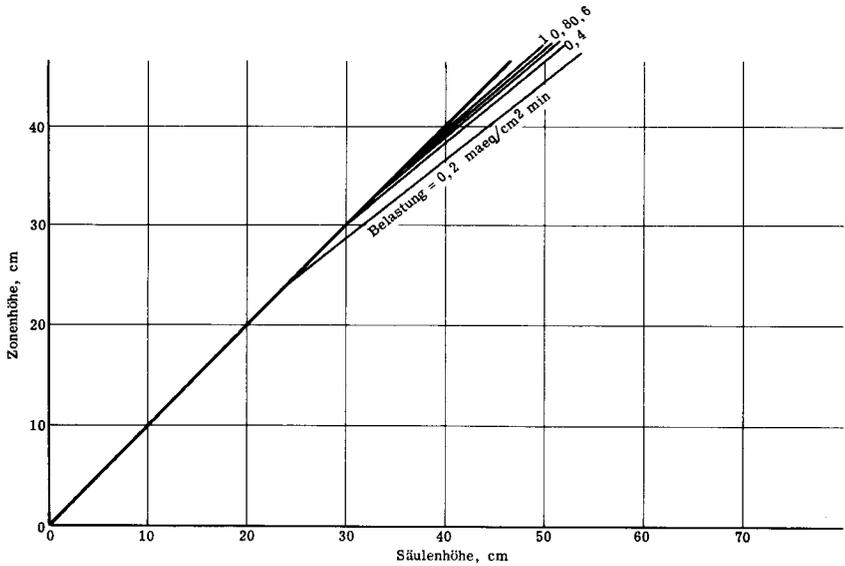


Fig. 94 Abhängigkeit der Zonenhöhe von der Säulenhöhe und der Belastung.
System R-Ca + HCl, DOWEX 50, x 8

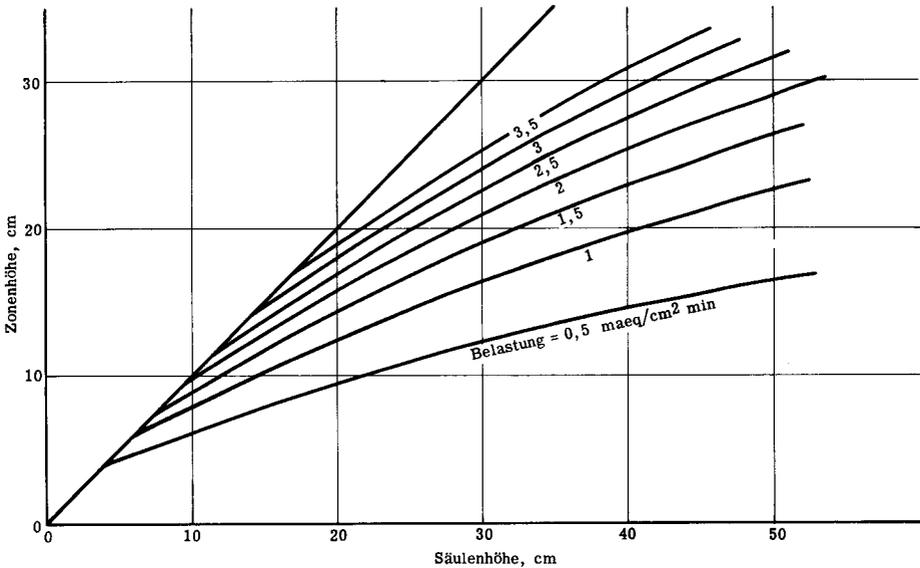


Fig. 95 Abhängigkeit der Zonenhöhe von der Säulenhöhe und der Belastung.
System R-K + BaCl₂, DOWEX 50, x 8

VI. Diffusion der Lösung zwischen den Körnern

Im Abschnitt V ist gezeigt worden, dass es Durchbruchkurven mit einem scharfen Anfangspunkt und solche mit einem scharfen Endpunkt gibt. Da aber in Wirklichkeit immer ein "tailing" auftritt, stellte sich die Frage, ob dies vielleicht auf einer Längsdiffusion in der Säule beruht. Es war zu erwarten, dass die Diffusion der Ionen in der Lösung zwischen den Harzkörnern durch diese beeinflusst wird, da zugleich noch ein Austausch stattfindet. Die Versuche bestätigten diese Annahme. Es zeigte sich, dass im ersten Augenblick die Diffusionskoeffizienten ein Vielfaches von denjenigen in reiner Lösung werden, dann aber rasch absinken.

Ausführung der Versuche:

In Glasröhrchen wurde in die untere Hälfte Na⁺-Harz in Natriumsulfatlösung einer bestimmten Konzentration gegeben, die überschüssige Lösung bis zur Harzober-

fläche entfernt und die andere Hälfte des Rohres mit Cu^{++} -Harz in Kupfersulfatlösung mit der gleichen Äquivalentkonzentration wie diejenige der Natriumsulfatlösung aufgefüllt. In den ruhig stehenden verschlossenen Röhrchen konnten dann die Ionen während einer gewünschten Zeit diffundieren.

Nach dieser Zeit wurde der Inhalt der Röhrchen ausgestossen, in Fraktionen von 10 mm Höhe aufgeteilt und der Kupfergehalt der Lösung bestimmt. Aus dem Leervolumen und der bekannten Konzentration der Lösung konnte der Anteil an Na^+ und aus dem Äquivalentbruch mit Hilfe der Gleichgewichtskurve die Zusammensetzung der Harzphase berechnet werden. Die Addition der in der Lösung und im Harz vorhandenen Kupfermenge ergab die Totalmenge, die bis zu diesem Zeitpunkt bis zu dieser Stelle gewandert war.

Beispiel:

Rohrdurchmesser	16 mm
Querschnitt	$2,01 \text{ cm}^2$
Lösung	$\text{CuSO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4$ 1 n
Leervolumen	34 %
Harzkapazität in reinem Wasser in H^+ -form	$2,35 \text{ maeq/cm}^3$
Quellvolumen	Cu^{++} in 1 n Lösung 94 % Na^+ in 1 n Lösung 90 %
Harzkapazität	Cu^{++} in 1-n Lösung $2,5 \text{ maeq/cm}^3$ Na^+ in 1 n Lösung $2,6 \text{ maeq/cm}^3$
Durchschnitt	$2,55 \text{ maeq/cm}^3$

Fraktion:

Höhe	10 mm
Querschnitt	$2,01 \text{ cm}^2$
Volumen	$2,01 \text{ cm}^3$
enthält	$0,68 \text{ cm}^3$ 1 n Lösung = 0,68 maeq im Harz 5,1 maeq

Kupfertitration in Lösung ergab 0,24 maeq Cu^{++}

$$X_L = \frac{0,24}{0,68} = 0,35$$

Aus Gleichgewichtskurve:

$$X_R = 0,51$$

Cu-menge im Harz: $0,51 \cdot 5,1 = 2,6 \text{ maeq Cu}^{++}$

Totale Cu-menge in dieser Fraktion

$$0,24 + 2,6 = \underline{2,84 \text{ maeq Cu}^{++}}$$

Trägt man diese Kupferkonzentrationen im Rohr als Funktion des Ortes auf, so erhält man Kurven folgender Art:

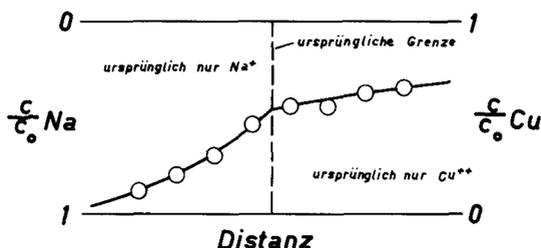


Fig. 96 Konzentrationsverteilung nach 200 Stunden Diffusion. $\text{Na}^+ - \text{Cu}^{++}$ 0,25 n

Im Gegensatz zur Verteilung in reiner Lösung sind die Kurven auf der einen Seite der ursprünglichen Grenze flacher als auf der anderen. Der Grund dieser Anomalie wird weiter unten besprochen.

Aus den Messungen nach 1/2, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200 und 500 Stunden wurden nach dem ersten Fick'schen Gesetz die Diffusionskoeffizienten D für Lösungskonzentrationen von 0,25, 0,5, 1 und 2 normal ausgerechnet. Sie sind in Tabelle 4 zusammengestellt und mit den in der Literatur vorhandenen Werten für reine Lösungen verglichen.

Die Diffusionskoeffizienten der Ionen im Harzbett sind ziemlich viel grösser als diejenigen in reiner Lösung. Dabei handelt es sich bei den aufgeführten Werten um Mittelwerte von 10 Messungen. Es zeigte sich aber, dass in den ersten 2 bis 3 Stunden Diffusionskoeffizienten erhalten werden, die bis 10 mal so gross sind wie die angegebenen, währenddem sie sich nach etwa 200 Stunden denjenigen in reiner Lösung angleichen, wie dies in Fig. 97 für 0,25 normale Lösung gezeigt ist.

Alle diese Erscheinungen beruhen darauf, dass zwischen den zum Na-Harz diffundierten Cu-Ionen und dem Harz ein Austausch stattfindet. Dadurch wird der Anteil der Cu-Ionen in der Lösung im Na-Teil des Rohres kleiner und damit das Konzentrationsgefälle grösser und die Diffusion stärker. Dasselbe geschieht auch auf der Cu-Seite des Rohres mit den Na-Ionen. Da aber das Harz bevorzugt Cu^{++} aufnimmt, entsteht auf der Na-Seite eine kurze, steile und auf der Cu-Seite eine lange, flache Kurve.

Tabelle 4

Diffusionskoeffizienten von CuSO_4 und Na_2SO_4 im Harzbett (gem.) und in reiner Lösung (Lit.) bei 20°C

c aeq/l	D CuSO_4		D Na_2SO_4	
	gem. cm^2/Tag	Lit. cm^2/Tag	gem. cm^2/Tag	Lit. cm^2/Tag
0,25	1,7	0,41	1,2	0,66
0,5	1,8	0,33	1,8	
1,0	2,3		1,7	
2,0	1,5		3,0	

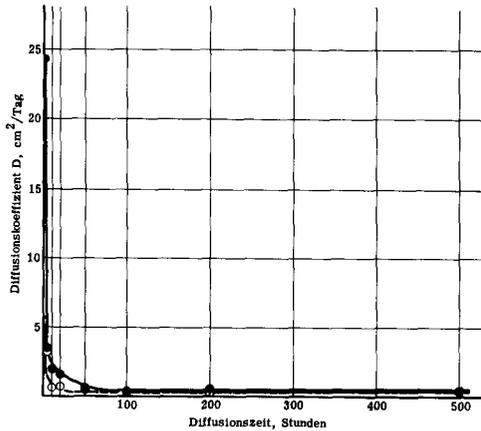


Fig. 97 Diffusionskoeffizient D als Funktion der Diffusionszeit.

————— Cu^{++} - - - - - Na^+

Während der Diffusion in den anders beladenen Teil hinüber werden also immer eine gewisse Anzahl Ionen vom Harz abgefangen und ausgetauscht. Im Laufe der Zeit gleicht sich der Ionengehalt des Harzes immer mehr der Gleichgewichtszusammensetzung an. Damit findet zwischen Harz und Lösung kein Austausch mehr statt, sondern nur noch eine Diffusion in der Lösung. Der Wert der Diffusionskonstanten sinkt rasch ab und erreicht denjenigen von reiner Lösung. Bei der Berechnung ist allerdings nicht berücksichtigt, dass der Diffusionskoeffizient im Harz kleiner ist als in der Lösung. Da aber die im Harz zurückzulegende Strecke im Vergleich mit der total

zurückgelegten Distanz im Rohr klein ist, kann eine annähernd vollständige Gleichgewichtseinstellung erwartet werden.

Die Versuche ergaben, dass das "tailing" an den scharfen Enden der Durchbruchkurven nicht auf der Längsdiffusion beruhen kann, da dort der Konzentrationsunterschied so klein ist, dass überhaupt keine Diffusion mehr stattfindet. Der "Schwanz" muss deshalb eine Folge von ungleichmässigen Strömungen im Harzbett sein.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurden die verschiedenen Eigenschaften wie Kapazität, Oberfläche, Zwischenraumvolumen eines Kunstharzaustauschers (DOWEX 50) untersucht. Insbesondere wurde die Abhängigkeit des Quellvolumens von der Grösse des hydratisierten Ions sowie dem osmotischen Druck im Harzinnern bestimmt.
2. Gleichgewichtsmessungen bestätigten im Allgemeinen die aus der Literatur bekannten Abhängigkeiten. Die Selektivität des Harzes für ein Ion nimmt mit steigender Wertigkeit und sinkendem Hydratradius zu. Beim Austausch von verschiedenwertigen Ionen nimmt die Selektivität für das höherwertige mit steigender Konzentration der Lösung ab, während bei verschiedenen stark vernetzten Harzen kein Unterschied festgestellt werden konnte.
3. Messungen der Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung bestätigten, dass sich das Gleichgewicht umso schneller einstellt, je höher die Konzentration und je grösser die Lösungsmenge ist.
4. Für fünf verschiedene Systeme wurden die Durchbruchkurven bei verschiedenen Durchflussgeschwindigkeiten, Konzentrationen und Säulenhöhen, teilweise auch bei verschiedenem Vernetzungsgrad des Harzes und verschiedenem Säulenquerschnitt aufgenommen.
5. Die Durchbruchkapazität bei kurzen Säulen nimmt mit steigender Konzentration und Durchflussgeschwindigkeit ab.
6. Im System R-Na + CuSO_4 wurde im Bereich der wachsenden Zonenhöhe ein angenähert linearer Zusammenhang zwischen Durchbruchzeit und Sättigungszeit festgestellt.
7. Die Berechnung der Durchbruchkurven nach Beaton und Furnas ergab keine Übereinstimmung mit den gemessenen Kurven, diejenige nach Klammer und van Krevelen für hohe Säulen eine recht gute.
8. Es wird eine Möglichkeit aufgezeigt, bei Säulen unter ein Meter Länge aus einigen wenigen Versuchen auf die Durchbruchkapazität unter variablen Konzentrationen, Durchflussgeschwindigkeiten und Säulenhöhen zu schliessen.
9. Die Berechnung der Zonenhöhen aus den Durchbruchkurven fünf verschiedener Systeme ergab, dass diese mit wachsender Säulenhöhe zunehmen, um dann einem konstanten Wert zuzustreben. Die Werte der Zonenhöhe sind zudem von der Belastung abhängig, indem sie mit steigender Konzentration und Durchflussgeschwindigkeit ebenfalls zunehmen.

NOMENKLATUR

a'	Kornoberfläche pro Einheit Säulenvolumen (L^{-1})
B	Belastung ($ML^{-2}Z^{-1}$)
C	Kapazität des Harzes (ML^{-3})
c	Lösungskonzentration (ML^{-3})
D _G	Verhältnis Konzentration im Harz/Konzentration in Lösung (dimensionslos)
D _L	Diffusionskoeffizient in der Lösung (L^2Z^{-1})
D _R	Diffusionskoeffizient im Harz (L^2Z^{-1})
d _F	Filmdicke (L)
Q	Reaktionswärme (WM^{-1})
h _S	Kapazität des Harzes pro Einheit Konzentrationsdifferenz (dimensionslos)
h _L	Konzentration der Lösung pro Einheit Konzentrationsdifferenz (dimensionslos)
H _Z	Zonenhöhe (L)
K	Gleichgewichtskonstante (dimensionslos)
K _L	Wärmekapazität der Lösung ($WL^{-3} \text{ } ^\circ C^{-1}$)
K _S	Wärmekapazität des Harzes ($WL^{-3} \text{ } ^\circ C^{-1}$)
k	Uebergangskoeffizient (Z^{-1})
k _L	Uebergangskoeffizient in der Lösung (LZ^{-1})
k _R	Uebergangskoeffizient im Harz (LZ^{-1})
m	Kapazitätsparameter (dimensionslos)
n	Konzentrationsparameter (dimensionslos)
p	Gleichgewichtsparameter (dimensionslos)
Q	normale Betriebskapazität (M)
Q _A	Adsorptionskapazität (M)
Q _B	Blindkapazität (M)
Q _D	Durchbruchskapazität (M)
Q _M	Maximale Betriebskapazität (M)
Q _N	Höchste erreichbare Kapazität (M)
Q _R	Restkapazität (M)
Q _S	Sättigungskapazität (M)
Q _T	Theoretische Kapazität (M)
Q _Z	Zwischenraumkapazität (M)
q	Fläche (L^2)
r	Radius (L)
S	Säulenquerschnitt (L^2)
t	Zeit (Z)

t_D	Durchbruchzeit (Z)
t_S	Sättigungszeit (Z)
t_Z	Zonenaustrittszeit (Z)
t_e	Siehe Erklärung Seite 38
V	Volumen (L^3)
v	lineare Durchflussgeschwindigkeit, bezogen auf das leere Rohr ohne Harz (LZ^{-1})
X_L	Aequivalentbruch der Ionen in der Lösung
X_R	Aequivalentbruch der Ionen im Harz
x	Säulenlänge (L)
X_{Le}	Siehe Erklärung Seite 38
∞	Zwischenraumvolumen pro Volumeneinheit des Betts (dimensionslos)
η	Viskosität ($ML^{-1}Z^{-1}$)
ϱ	Dichte (ML^{-3})
α	Geschwindigkeitskoeffizient (Z^{-1})
θ	Temperaturanstieg ($^{\circ}C$)

Abkürzungen:

$^{\circ}C$	Grad Celsius
L	Längeneinheit
M	Mengeneinheit
R	Harz
W	Wärmemengeneinheit
Z	Zeiteinheit
aeq	Aequivalent, Val
maeq	Milliaequivalent, Millival
g	Gramm
cm	Centimeter
mm	Millimeter
n	normal

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) B. A. Adams, L. E. Holmes, J. Soc. Chem. Ind. 54, 1 T (1935).
- 2) M. Amerine, Wines + Vines, 35, 27 (1954).
- 3) L. Anyas-Weisz, J. Solms, H. Deuel, Mittlg. Lebensmittelunters. Hyg. 42, 91 (1951).
- 4) T. V. Arden, Chem. Trade J. 138, 817 (1956).
- 5) W. C. Bauman, U. S. Pat. 2 606 098 (1952).
- 6) W. C. Bauman, J. Eichorn, J. Am. Chem. Soc. 69, 2830 (1947).
- 7) W. C. Bauman, J. R. Skidmore, R. H. Osmun, Ind. Eng. Chem. 40, 1350 (1948).
- 8) R. H. Beaton, C. C. Furnas, Ind. Eng. Chem. 33, 1500 (1941).
- 9) E. H. Becker-Boost, Chem. Ing. Tech. 27, 579 (1955) 28, 411, 532 (1956).
- 10) J. B. Berend, L. B. Westcott, E. O. Wigg, J. Chem. Ed. 35, 68 (1958).
- 11) Th. Bersin, Forschg. und Fortschr. 26, 251 (1950).
- 12) Th. Bersin, Z. Elektrochemie 57, 213 (1953).
- 13) O. D. Bonner, V. Rhett, J. Phys. Chem. 57, 254 (1953).
- 14) O. D. Bonner, J. Phys. Chem. 58, 318 (1954).
- 15) O. D. Bonner, J. Phys. Chem. 59, 719 (1955).
- 16) O. D. Bonner, G. E. Easterling, D. Weit, V. F. Holland, J. Am. Chem. Soc. 77, 242 (1955).
- 17) O. D. Bonner, L. F. Livingston, J. Phys. Chem. 60, 530 (1956).
- 18) O. D. Bonner, V. F. Holland, L. L. Smith, J. Phys. Chem. 60, 1102 (1956).
- 19) R. Bovy, G. Duyckaerts, Anal. Chim. Acta 11, 134 (1954).
- 20) G. E. Boyd, J. Schubert, A. W. Adamson, J. Am. Chem. Soc. 69, 2818 (1947).
- 21) G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers, J. Am. Chem. Soc. 69, 2836 (1947).
- 22) G. E. Boyd, L. S. Myers, A. W. Adamson, J. Am. Chem. Soc. 69, 2849 (1947).
- 23) G. E. Boyd, B. A. Soldano, O. D. Bonner, J. Phys. Chem. 58, 456 (1954).
- 24) M. Brenner, C. H. Burckhardt, Helv. Chim. Acta 34, 1070 (1951).
- 25) J. P. Cornaz, H. Deuel, Experientia 10, 137 (1954).
- 26) J. P. Cornaz, H. Deuel, Helv. Chim. Acta 39, 1220 (1956).
- 27) J. P. Cornaz, Dissertation Zürich ETH (1956).
- 28) J. D. Cosgrove, J. D. H. Strickland, J. Chem. Soc. (London) 1950, 1845.
- 29) E. H. Cruickshank, P. Meares, Trans. Faraday Soc. 53, 1289 (1957).
- 30) J. G. Dean, U. S. Pat. 2 204 072 (1940).
- 31) P. Debye, E. Hückel, Physik. Zeitschr. 24, 185 (1923).
- 32) P. Debye, Physik. Zeitschr. 25, 97 (1924).
- 33) H. Deuel, J. Solms, L. Anyas-Weisz, Helv. Chim. Acta 33, 2171 (1950).

- 34) H. Deuel, F. Hostettler, *Experientia* 6, 445 (1950).
- 35) H. Deuel, J. Solms, L. Anyas-Weisz, G. Huber, *Helv. Chim. Acta* 34, 1849 (1951).
- 36) H. Deuel, K. Hutschneker, J. Solms, *Z. Elektrochemie* 57, 172 (1953).
- 37) H. Deuel, *Mittlg. Lebensmittelunters. Hyg.* 46, 12 (1955).
- 38) H. Deuel, K. Hutschneker, *Chimia* 9, 49 (1955).
- 39) G. Dickel, A. Meyer, *Z. Elektrochemie* 57, 901 (1953).
- 40) G. Dickel, L.v. Nieciecki, *Z. Elektrochemie* 59, 913 (1955).
- 41) B. Dickinson, *Food Technol.* 3, 48 (1949).
- 42) H. Djurfeldt, O. Samuelson, *Acta Chem. Scand.* 4, 165 (1950).
- 43) C.C. Furnas, *U.S. Bur. Mines, Bull.* 361, (1932).
- 44) R.W. Gable, H.A. Strobel, *J. Phys. Chem.* 60, 513 (1956).
- 45) F. Gerstner, *Z. Elektrochemie* 57, 221 (1953).
- 46) E. Glueckauf, *Nature* 166, 775 (1950).
- 47) E. Glueckauf, G.P. Kitt, *Nature* 171, 1010 (1953).
- 48) E. Graf, *Kolloid-Beihefte* 46, 229 (1937).
- 49) H.P. Gregor, *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1239 (1948).
- 50) H.P. Gregor, M.J. Hamilton, R.J. Oza, F. Bernstein, *J. Phys. Chem.* 60, 263 (1956).
- 51) R. Griessbach, *Z. Elektrochemie* 57, 147 (1953).
- 52) R. Griessbach, *Chem. Ing. Tech.* 27, 569 (1955).
- 53) K. Haagen, *Z. Elektrochemie* 57, 178 (1953).
- 54) D.K. Hale, D.I. Packham, K. Pepper, *J. Chem. Soc. (London)* 1953, 844.
- 55) G. Heberer, *Forsch. und Fortschr.* 26, 187 (1950).
- 56) F. Helfferich, *Angew. Chemie* 66, 241 (1954).
- 57) F. Helfferich, *Angew. Chemie* 68, 693 (1956).
- 58) N.K. Hiester, T. Vermeulen, *J. Chem. Phys.* 16, 1087 (1948).
- 59) N.K. Hiester, T. Vermeulen, *Chem. Eng. Progr.* 48, 505 (1952).
- 60) K. Hutschneker, *Dissertation Zürich ETH* (1955).
- 61) K. Hutschneker, H. Deuel, *Helv. Chim. Acta* 34, 1038 (1956).
- 62) H. Kakihana, N. Maruichi, K. Yamasaki, *J. Phys. Chem.* 60, 36 (1956).
- 63) L. Katzin, E. Gilbert, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 801 (1953).
- 64) M. Kikindai, *Comptes rendues* 237, 250 (1953).
- 65) K. Klamer, C. van Heerden, D.W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*
- 66) K. Klamer, J.C.H. Linssen, D.W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*
- 67) K. Klamer, D.W. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.*
- 68) R. Kozak, H.F. Walton, *J. Phys. Chem.* 49, 471 (1945).
- 69) T.R.E. Kressman, J.A. Kitchener, *J. Chem. Soc. (London)* 1949, 1209.

- 70) T.R.E. Kressman, Chem. and Ind. 1956, 64.
- 71) D.W. van Krevelen, J.T.C. Krekels, Rec.Trav.Chim. 67, 512 (1948).
- 72) R. Kunin, R.E. Barry, Ind.Eng.Chem. 41, 1269 (1949).
- 73) R. Kunin, R.J. Myers, Disc.Faraday Soc. 7, 114 (1949).
- 74) R. Kunin, F.X. McCarvey, Ind.Eng.Chem. 43, 734 (1951).
- 75) R. Kunin, "Ion Exchange Resin", New York 1958.
- 76) T. Langvad, Acta Chem.Scand. 10, 1649 (1956).
- 77) G. Manecke, Z.physik.Chemie 201, 193 (1952).
- 78) S. Mattson, K.G. Larsson, Soil Sci. 61, 313 (1946).
- 79) S.W. Mayer, E.R. Tompkins, J. Am.Chem.Soc. 69, 2866 (1947).
- 80) A.S. Michaels, Ind.Eng.Chem. 44, 1922 (1952).
- 81) J. Møller, Dissertation Kopenhagen (1935).
- 82) J. Møller, Kolloid-Beihefte 46, 1 (1937).
- 83) Moses, 2. Buch, 15, Vers 22 - 25.
- 84) H. Müller, Physik.Z. 28, 324 (1927).
- 85) F.C. Nachod, W. Wood, J. Am.Chem.Soc. 67, 629 (1945).
- 86) M. Nagamutsu, T. Seiyama, W. Sakai, Z. Elektrochem.Soc. Japan 24, 79 (1956), C. 129, 343 (1958).
- 87) M.S. Newman, J. Am.Chem.Soc. 75, 4740 (1953).
- 88) J.R. Patton, J.B. Ferguson, Canadian.J.Res. B 15, 103 (1937).
- 89) K. Pepper, J.Chem.Soc. (London) 1952, 3129.
- 90) E. Ramann, A. Spengel, Z.anorg.Chem. 95, 115 (1916).
- 91) A.C. Reents, F.H. Kahler, Ind.Eng.Chem. 43, 730 (1951).
- 92) D. Reichenberg, K. W. Pepper, D. J. McCauley, J.Chem.Soc. (London) 1951, 493.
- 93) D. Reichenberg, Research 6, 302 (1953).
- 94) D. Reichenberg, J. Am.Chem.Soc. 75, 589 (1953).
- 95) A. Renold, Kolloid-Beihefte 43, 1 (1935).
- 96) D. Richman, H.C. Thomas, J. Phys.Chem. 60, 237 (1956).
- 97) R.G. Russel, D.W. Pearce, J. Am.Chem.Soc. 65, 595 (1943).
- 98) O. Samuelson, Dissertation TH Stockholm (1944).
- 99) O. Samuelson, "Ion Exchangers in Analytical Chemistry" Stockholm und New York (1952).
- 100) O. Samuelson, Z. Elektrochemie 57, 201 (1953).
- 101) P. Schachtschabel, Kolloid-Beihefte 51, 199 (1940).
- 102) U. Schindewolf, K.F. Bonhoeffer, Z. Elektrochemie 57, 216 (1953).
- 103) R. Schlögl, Z. Elektrochemie 57, 195 (1953).
- 104) G. Schulze, Z. physikal. Chemie 89, 168 (1915).

- 105) T.E.W. Schumann, J. Franklin Inst. 208, 405 (1929).
- 106) J.F. Short, P.G. Smith, G.H. Twigg, J. Appl. Chem. 3, 198 (1953).
- 107) L.G. Sillen, E. Ekedahl, E. Hogfeldt, Nature 166, 722 (1950).
- 108) D.W. Simpson, W.C. Bauman, Ind. Eng. Chem. 46, 1958 (1954).
- 109) B.A. Soldano, G.E. Boyd, J. Am. Chem. Soc. 75, 6107 (1953).
- 110) D.M. Stromquist, A.C. Reents, Ind. Eng. Chem. 43, 1065 (1951).
- 111) H.C. Subba Rao, M.M. David, A.I. Ch. E. Journal 3, 187 (1957).
- 112) M. Tetenbaum, H. Gregor, J. Phys. Chem. 58, 1156 (1954).
- 113) H.C. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 66, 1664 (1944).
- 114) H.S. Thompson, J. Roy. Agr. Soc. Engl. 11, 68 (1850).
- 115) J.P. Tschernewa, W.W. Nekrassow, N.N. Tunitzki, J. phys. Chem. UDSSR 30, 2185 (1956); C. 129, 38 (1958).
- 116) E. Ungerer, Z. Pflanzenern. Düngg. Bodenk. A 18, 342 (1930); A 23, 353 (1932).
- 117) A.P. Vanselow, Soil Sci. 33, 95 (1932).
- 118) H.F. Walton, J. Franklin Inst. 232, 305 (1941).
- 119) H.F. Walton, J. Phys. Chem. 47, 371, (1943).
- 120) J.T. Way, J. Roy. Agr. Soc. Engl. 11, 313 (1850); 13, 123 (1852); 15, 491 (1855).
- 121) R.M. Wheaton, Chem. Eng. Progr. 52, 428, (1956).
- 122) R.M. Wheaton, R.E. Anderson, J. Chem. Ed. 35, 59 (1958).
- 123) G. Wiegenger, J. Soc. Chem. Ind. 50, 65 (1931).
- 124) G. Wiegenger, J. Soc. Chem. Ind. 50, 103 (1931).
- 125) G.E. Wilson, A.W. Davidson, W.J. Argensinger, J. Am. Chem. Soc. 76, 3824 (1954).
- 126) Ann. N.Y. Acad. Sci. 57, 61 (1953).
- 127) Chem. Engineering 63, 124 (1956).

Lebenslauf

Ich wurde am 6. Januar 1932 in Sighisoara (Rumänien) geboren. Nach der Uebersiedlung in die Schweiz im Jahre 1939 besuchte ich während 6 Jahren die Primarschule von Affoltern am Albis. 1945 erfolgte der Uebertritt an das Kantonale Gymnasium in Zürich, wo ich 1951 die Maturitätsprüfung (Typus B) ablegte. Das anschliessend an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule begonnene Studium schloss ich im Herbst 1955 mit dem Diplom eines Ingenieur-Chemikers ab. Im November 1955 begann ich die vorliegende Promotionsarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. A. Guyer im technisch-chemischen Laboratorium der ETH. Vom Juli 1957 an war ich an diesem Institut auch als Praktikumsassistent tätig.

Zürich, im Juli 1958