

PROM. Nr. 2574

GLEICHGEWICHTSMESSUNGEN AN
KATIONENAUSTAUSCHERN MIT
ZINK, KUPFER UND EISEN

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

P R O M O T I O N S A R B E I T

VORGELEGT VON

JEAN-PIERRE CORNAZ
WINTERTHUR, ZH. UND CUDREFIN, VD

Referent: Herr Prof. Dr. H. DEUEL

Korreferent: Herr Prof. Dr. G. SCHWARZENBACH

1956

PHOTO-OFFSETDRUCK. EXCELSIOR - DEN HAAG

- 1) In der Literatur sind nur wenige Gleichgewichtsbestimmungen von Schwermetallionen an Ionenaustauschern beschrieben worden. Die Gleichgewichte mit Zn^{+2} , Cu^{+2} und Fe^{+3} an organischen, synthetischen Kationenaustauschern werden kurz diskutiert (Kapitel 21).
- 2) Bei Schwermetallen können durch Nebenreaktionen in Auslösung und Harzphase (Komplexbildung, Hydrolyse, Polymerisation, Redoxvorgänge, Adsorption, Kolloidbildung, Ausfällung usw.), spezielle Bindungsarten im Harz, Hystereseeffekte usw. Schwierigkeiten in der genauen Bestimmung der Gleichgewichte auftreten. Diese Schwierigkeiten werden an Hand ihrer Auswirkungen diskutiert (Kapitel 3).
- 3) Zur Behebung dieser Schwierigkeiten auf experimentellem Wege müssen besondere Messbedingungen gewählt werden, die diese Nebenreaktionen weitgehend unterdrücken. Für die vorliegende Arbeit wurden u. a. folgende allgemeine Bedingungen gewählt: Wasserstoffion als Referenzion, Austauscher anfangs in der H-Form, tiefe Konzentrationen (1/1000 N), ClO_4 -Anionen, Zimmertemperatur und Polyäthylengefässe (Kapitel 35 und 53).
- 4) Den kleinen Austauschgeschwindigkeiten beim Schwermetallionenaustausch besonders angepasst ist eine durch sukzessive Entnahmen erweiterte Batch-Methode, bei der so lange geschüttelt wird, bis zwei sich in nicht zu kleinen Zeitabständen folgende Entnahmen das gleiche Analysenergebnis zeigen. Durch Erstrecken der Massenbilanz über alle Entnahmen ist es möglich, das Gleichgewicht eindeutig zu berechnen. Die nötigen Formeln zur Berechnung werden abgeleitet (Kapitel 441). Eine genaue Berechnung der Fehlergrenzen ergibt, dass gegenüber der einfachen Batch-Methode nur unbedeutend grössere Fehler auftreten (Kapitel 442 und 93).
- 5) Es können eindeutige Gleichgewichtskurven für die Systeme H-Zn und H-Cu an DOWEX 50 (Polystyrolsulfonsäureharz), an AMBERLITE IRC-50 und schwach vernetztem PERMUTIT H-70 (Polymethacrylsäureharze) und an einem Polyacrylsäureharz gemessen werden. Zn^{+2} und noch mehr Cu^{+2} werden vom stark sauren Harz gegenüber H^+

sehr selektiv aufgenommen; dagegen werden diese Ionen gegenüber H^+ von schwach sauren Harzen nur sehr schwach gebunden. In diesen Fällen konnte bei Zimmertemperatur keine Aufnahme von Hydrolyse- und Komplexbildungsprodukten ins Harz festgestellt werden (Kapitel 611 und 612.1); bei erhöhter Temperatur ist dagegen eine solche Aufnahme nicht mehr zu vernachlässigen (Kapitel 612.2). Alle diese Systeme sind ausgehend von reinem H-Austauscher gemessen worden; die umgekehrte Reaktion, ausgehend von der Schwermetallform des Austauschers, erwies sich als sehr ungenau, da verschiedene Nebenreaktionen nicht mehr auszuschliessen sind.

- 6) Das System H- Fe^{III} sowohl an stark wie schwach sauren Harzen ergab (unter gleichen Bedingungen wie für die Gleichgewichte in Punkt 5) keine eindeutigen Gleichgewichtskurven. Die starke Streuung und verschiedene andere Anomalien wurden auf Hydrolyse und Alterungserscheinungen zurückgeführt (Kapitel 612.3).
- 7) Das System NH_4 - $[Cu(NH_3)_4]$ bei NH_3 -Ueberschuss an AMBERLITE IRC-50 lässt sich unter Berücksichtigung der unvollständigen Dissoziation des Ammoniaks genau berechnen (Kapitel 612.4 und 94). Der Vergleich mit dem System NH_4 -Cu in schwach saurer Lösung unter sonst gleichen Bedingungen ergab, dass die Selektivität der COOH-Gruppen für Cu^{+2} gegenüber NH_4^+ bedeutend grösser ist als für $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ (Kapitel 612.4); dies weist auf eine starke komplexartige Bindung des freien Cu-Ions mit den COOH-Gruppen hin, die im Tetraminkomplex nicht zum Ausdruck kommt.
- 8) Die unter gleichen Bedingungen wie in Punkt 5 ausgeführten Gleichgewichtsbestimmungen für die Systeme H-Zn und H-Cu (nebst H-Ca) an mit Formaldehyd vernetztem Pektin ergaben im Vergleich mit Polymethacrylsäureharzen eine stark erhöhte Selektivität für Ca^{+2} , Zn^{+2} und Cu^{+2} gegenüber H^+ ; dabei wird Ca^{+2} z. T. noch fester gebunden als Cu^{+2} (Kapitel 613). Dies weist auf eine starke komplexartige Bindung unter dem Einfluss der alkoholischen OH-Gruppen hin. Die Gleichgewichtsmessungen zeigen eine deutliche Abnahme der Selektivität bei zunehmender Vernetzung (Kapitel 613).
- 9) Unvernetzte Alginsäure ist (wieder unter gleichen Bedingungen wie in Punkt 5) weniger selektiv für Zn^{+2} und Cu^{+2} als unvernetzte Pektinsäure, beide gegenüber H^+ gemessen.

sen. Dies ist auf die verschiedene Konfiguration der C-Atome 2 und 3 zurückzuführen (Kapitel 613). Unvernetzte Pektinsäure verhält sich dabei gleich wie schwach vernetztes Pektin.

- 10) Die unter Punkt 8 und 9 erwähnten Gleichgewichtskurven für die Systeme H-Ca, H-Zn und H-Cu an schwach vernetztem sowie unvernetztem Pektin weisen eine deutliche S-Form mit horizontalem Ast auf, was wahrscheinlich auf die statistische Verteilung der Festionen und damit auf die Schwierigkeit zur Ausbildung der Komplexe oberhalb einer bestimmten Beladung zurückzuführen ist (Kapitel 72).
- 11) Die S-förmigen Gleichgewichtskurven (wieder unter gleichen Bedingungen wie in Punkt 5) für H-Zn, H-Cu, nebst H-Ca und einige Alkalien an LEWATIT H 236 (mit Formaldehyd vernetztes Kondensationsprodukt von Benzaldehyd-disulfonsäure und Phenoxyessigsäure) sind eindeutig auf die bifunktionelle Struktur des Harzes zurückzuführen (Kapitel 62 und 71).
- 12) Die Gleichgewichtseinstellung für das System $H \rightarrow Cu$ bei einem gemischten Sulfo-Karboxylgruppenharz (LEWATIT H 236) ist wenig langsamer als bei einem reinen Sulfonsäureharz (DOWEX 50), aber viel rascher als bei einem reinen Karboxylgruppenharz (AMBERLITE IRC-50) (Kapitel 62).
- 13) Spezifische Harze für Schwermetalle sind in der Literatur verschiedentlich beschrieben worden (Kapitel 22).
- 14) Thionylchlorid reagiert mit Polymethacrylsäureharzen unter Bildung eines Gemisches von Säurechlorid und Anhydrid, neben nicht umgesetzten Karboxylgruppen. Eine Umsetzung dieses chlorierten Produktes mit Hydroxylamin ergibt nur kleine Umsätze an Hydroxamsäure, bezogen auf die Totalkapazität des Harzes; es lassen sich auf diese Weise keine rein monofunktionellen Hydroxamsäureharze herstellen (Kapitel 515).
- 15) Die Gleichgewichtskurven für die Systeme H-Zn, H-Cu und H-Fe^{III} an einem Polymethacryl-Hydroxamsäureharz, das noch freie Karboxylgruppen enthält, ergeben (unter gleichen Bedingungen wie in Punkt 5) für Zn⁺² und Cu⁺² gegenüber H⁺, im Vergleich zum Polymethacrylsäureharz, leicht erhöhte Selektivitäten. Nur für Fe⁺³

ist eine partielle, starke Zunahme der Selektivität feststellbar, die zur Ausbildung einer S-förmigen Gleichgewichtskurve führt; das Fe^{III} -Ion scheint von drei Hydroxamsäuregruppen neutralisiert zu werden (Kapitel 63).

Dem Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartement sei auch an dieser Stelle für Kredite aus dem Weinbaufonds, die die Durchführung der vorliegenden Arbeit ermöglichten, der beste Dank ausgesprochen. - Herr Dr. K. HAAGEN (Farnefabriken BAYER, Leverkusen) stellte in freundlicher Weise das bifunktionelle Harz LEWATIT H 236 zur Verfügung, wofür wir bestens danken. - Herr Dr. C. CALMON (PERMUTIT Comp. Ltd., New York, N. Y., USA) stellte speziell für diese Untersuchungen den Karboxylgruppenaustauscher PERMUTIT H-70 mit nur 2 % Divinylbenzolgehalt her; wir danken bestens dafür.