

DE GRUYTER

*Robert Griessbach (Ed.) et al.*

# KUNSTHARZ- IONENAUSTAUSCHER

IONENAUSTAUSCHER IN EINZELDARSTELLUNGEN

# KUNSTHARZ-IONENAUSTAUSCHER

*Symposiumsbericht*

# IONENAUSTAUSCHER IN EINZELDARSTELLUNGEN

BEGRÜNDET VON  
PROF. DR. ROBERT GRIESSBACH, WOLFEN

HERAUSGEGEBEN VON  
DR. HANS REUTER, WOLFEN

BAND 8



AKADEMIE - VERLAG · BERLIN · 1970

# KUNSTHARZ- IONENAUSTAUSCHER

PLENAR- UND DISKUSSIONSVORTRÄGE  
DES VOM 4. BIS 7. JUNI 1968  
IN LEIPZIG VERANSTALTETEN SYMPOSIUMS  
„30 JAHRE KUNSTHARZ-IONENAUSTAUSCHER“

*Mit 447 Abbildungen und 102 Tabellen*



AKADEMIE-VERLAG · BERLIN · 1970

**„Ionenaustauscher in Einzeldarstellungen“ bilden den speziellen Teil des Werkes  
„Austauschadsorption in Theorie und Praxis“ von Prof. Dr. Robert Grießbach, Wolfen  
erschieden im Akademie-Verlag Berlin 1957**

**Erschieden im Akademie-Verlag GmbH, 108 Berlin, Leipziger Straße 3–4  
Copyright 1970 by Akademie-Verlag GmbH  
Lizenznummer: 202 · 100/489/70  
Gesamtherstellung: VEB Druckhaus „Maxim Gorki“, 74 Altenburg  
Bestellnummer: 2120/8 · ES 18 C 3/20 M 1**

## Vorwort

Im Jahre 1938 wurden erstmals auf der Welt in der Farbenfabrik in Wolfen Kunstharz-Ionenaustauscher auf Initiative von Herrn Prof. Dr. R. Griebach technisch produziert. Aus Anlaß des 30jährigen Jubiläums fand 1968 in Leipzig ein internationales Symposium statt, das gemeinsam von der Chemischen Gesellschaft der DDR und dem VEB Farbenfabrik Wolfen veranstaltet wurde.

Ausführlich wurden die Probleme der Synthese, physikochemischen Charakterisierung und der Anwendung von Ionenaustauschern und Ionenaustauschermembranen behandelt. Die Weiterentwicklung des Spezialgebietes kam sehr schön darin zum Ausdruck, daß sich viele Vorträge mit der Problematik „Makroporöse Austauscher“, „Powdex-Harze“ und „Ionenaustauschermembranen“ auseinandersetzten, Themen, die auf der 1961 in Weimar veranstalteten Tagung nur am Rande oder gar nicht erwähnt worden waren.

Erfreulicherweise konnte man während des Symposiums eine gute Bereitschaft der Fachleute zum gegenseitigen Austausch von Forschungsergebnissen feststellen. Ich hoffe, daß sich dieser Informationsaustausch auch weiterhin gut entwickelt und die Publikation dieses Buches diesem Anliegen dient.

Allen meinen Mitarbeitern möchte ich an dieser Stelle für ihre Unterstützung bei der Herausgabe des Buches meinen Dank aussprechen.

Wolfen, im September 1969

Der Herausgeber

*Anmerkung:*

Folgende Vorträge konnten nicht gedruckt werden, da das Manuskript zum Zeitpunkt der Drucklegung nicht vorlag:

H. P. GREGOR, *New York*: Functional Models of Ion Exchange Membranes

A. BORGWARDT, *Wolfen* und F. WOLF, *Halle*: Der Transportvorgang in Ionenaustauschermembranen

## INHALT

### 1. THEMENKOMPLEX

#### Geschichte und Theorie der Ionenaustauscher

##### Plenarvorträge:

- J. DIEHLMANN, *Wolfen*: 30 Jahre Kunstharz-Ionenaustauscher . . . . . 3  
G. DICKEL, *München*: Der Ionenaustausch — ein reaktionsgekoppelter Diffusionsvorgang 18

### 2. THEMENKOMPLEX

#### Synthesebedingungen und Charakterisierung von Ionenaustauschern

##### Plenarvorträge:

- J. R. MILLAR, *London*: Some Aspects of Ion Exchanger Structure and Synthesis . . . . . 37  
J. MIKES, *Budapest*: Porositätspolymerisation zur Erzeugung von submikroskopischen Diskontinuitäten . . . . . 53

##### Diskussionsbeiträge:

- G. SCHWACHULA, *Wolfen*: Der strukturbestimmende Einfluß des Divinylbenzols auf die Eigenschaften von Polymerisationsionenaustauschern . . . . . 73  
H. SCHMIDT und G. SCHWACHULA, *Wolfen*: Über das Quellverhalten von Styrol-p-Divinylbenzol- und Styrol-p-Diisopropenylbenzocopolymerisaten . . . . . 94  
H. GATZMANGA, *Köthen*, F. WOLF, *Halle* und G. SCHWACHULA, *Wolfen*: Zur Bestimmung von Polymerisationswärmen im System Styrol-Divinylbenzol . . . . . 102  
A. MATÉJICEK und F. JURACKA, *Pardubice*: Über die Strömung von Monomerentropfen durch den Röhrenreaktor bei der kontinuierlichen Suspensionspolymerisation zur Herstellung von Ausgangscopolymeren für Ionenaustauscher . . . . . 110  
K. HÄUPKE, *Wolfen*: Die Anwendung der intermesh-Polymerisation zur Synthese von Ionenaustauschern . . . . . 114  
F. WOLF und S. ECKERT, *Halle*: Über die Beeinflussung der Korngrößenverteilung von Suspensionscopolymerisaten . . . . . 123  
P. NOVAK und J. MALINSKY, *Pardubice*: Über den Einfluß von Verunreinigungen in den Monomeren auf die osmotische Stabilität von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren und die polarographische Bestimmung dieser Verunreinigungen . . . . . 127  
G. SCHWACHULA und M. HENKE, *Wolfen*: Über die Entwicklung einer Schnellanalyse zur gaschromatographischen Analytik des dehydrierten Diäthylbenzols . . . . . 131  
R. SCHAAP und F. WOLF, *Halle*: Zur Beeinflussung der Porenstruktur von makroretikularen Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisaten . . . . . 139  
V. MELESCHKO und I. SCHAMRITZKAJA, *Woronesh*: Quellungsverhalten von Ionenaustauschern . . . . . 149  
K. HÄUPKE und H. HOFFMANN, *Wolfen*: Der Einfluß der Synthesebedingungen auf die Struktur makroporöser Polymerisate . . . . . 158  
F. KRŠKA, *Pardubice*, J. ŠTAMBERG und Z. PELZBAUER, *Prag*: Beitrag zur Auswertung der Porosität von makroporösen Kationenaustauschern im gequollenen Zustand . 166

R. BÖHM, <i>Wolfen</i> : Porositätsuntersuchungen an stark sauren Kationenaustauschern mit Kanalstruktur . . . . .	174
R. HAUPTMANN, D. WARNECKE, <i>Wolfen</i> , und F. WOLF, <i>Halle</i> : Die Chlormethylierungsreaktion und die Eigenschaften von Polymerisationsanionenaustauschern . . . . .	180
H. HOFFMANN und R. HAUPTMANN, <i>Wolfen</i> : IR-spektroskopische Untersuchungen zur Chlormethylierungsreaktion an Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisaten . . . . .	191
R. HAUPTMANN und G. SCHWACHULA, <i>Wolfen</i> : Über eine neuartige Chlormethylierungsmethode von Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren . . . . .	196

### 3. THEMENKOMPLEX

#### Anwendung der Ionenaustauscher in der Wasserchemie

##### Plenarvorträge:

R. BÖHM, <i>Wolfen</i> : Entwicklung und Probleme der Wasseraufbereitung mit Ionenaustauschern . . . . .	203
R. BRUNNER, <i>Frankfurt/Main</i> : Gesichtspunkte für die wirtschaftliche Auslegung von Ionenaustauscheranlagen . . . . .	212
S. AMBRUS, <i>Budapest</i> : Neuere Technologien für die Ionenaustauschverfahren der Wasseraufbereitung . . . . .	225

##### Diskussionsbeiträge:

O. NAGY, <i>Budapest</i> : Wasseraufbereitung mit Ionenaustauschern in Atomkraftwerken . . . . .	238
H. J. WÜNSCHER und G. KUBON, <i>Leuna</i> : Betriebserfahrungen mit Gegenstromfiltern zur Enthärtung von Wasser . . . . .	246
G. LÄNTZSCH, <i>Dresden</i> : Die Enthärtung salzreicher Wässer durch Ionenaustausch . . . . .	253
J. SEIDL, <i>Pardubice</i> : Die Aufnahme von organischen Substanzen durch Ionenaustauscher im Hinblick auf makroporöse Typen . . . . .	261
W. SCHÄFER und R. BÖHM, <i>Wolfen</i> : Ein Beitrag zur Theorie der Schädigung von Anionenaustauschern durch organische Substanzen. . . . .	265
Z. VAŠIČEK und J. ŠTAMBERG, <i>Prag</i> : Ein Beitrag zum Abbau des Anionenaustauschers auf der Basis von Polyvinylbenzyltrimethylammoniumhydroxid . . . . .	272
H. HOFFMANN, <i>Wolfen</i> : IR-spektroskopische Studien zur Reaktion von basischen Austauschern mit Hypochloritlösung . . . . .	280
F. JURACKA und A. MATĚJČEK, <i>Pardubice</i> : Die Auswertung der Auswaschfähigkeit von schwach basischen Anionenaustauschern. . . . .	285
R. KLÖCKING, <i>Erfurt</i> : Testung von Wofatit-Adsorptionsharzen zur Elimination von Huminstoffen aus dem Trinkwasser. . . . .	291
O. GÜRTLER und H. HOLZAPFEL, <i>Leipzig</i> : Bestimmung der Gleichgewichtskoeffizienten und Affinitäten von Anionen zum Wofatit SBK und SBW mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen im batch-Verfahren . . . . .	298
V. P. MELESCHKO, A. A. MASO und G. I. GRANOVSKAJA, <i>Woronesh</i> : Ionenaustausch und Sorptionsprozesse bei der Gewinnung von reinem Wasser . . . . .	302
J. PROCHÁZKA, <i>Prag</i> : Pulverionenaustauscher zur Kondensatreinigung . . . . .	308
F. WOLF und K.-H. MOHR, <i>Halle</i> : Kinetische Betrachtungen zum Powdex-Verfahren . . . . .	315
V. KADLEC, <i>Prag</i> : Ionenaustauscher für die Sauerstoffentfernung aus Wasser . . . . .	321
N. I. ISAEV, V. A. SCHAPOSCHNIK und N. N. PESTUSCHKO, <i>Woronesh</i> : Elektrochemische Regeneration von Ionenaustauschern . . . . .	331
E. SARODNIK, H. REUTER, <i>Wolfen</i> und F. WOLF, <i>Halle</i> : Untersuchungen über die Öladsorption an thermisch behandelten Ionenaustauschern . . . . .	336
F. NEKVASIL und J. PELIKAN, <i>Kutná Hora</i> : Abtrennung von Rhodium aus Abwässern . . . . .	343
J. PELIKAN und F. NEKVASIL, <i>Kutná Hora</i> : Gewinnung von Jod aus Mineralwässern an Ionenaustauschern . . . . .	346
M. HÜBNER, <i>Leipzig</i> : Beitrag zur Untersuchung des Anionenaustausches an Feinkornfraktionen natürlicher Adsorbentien vom Schichtsilikat-Typ . . . . .	353

## 4. THEMENKOMPLEX

**Ionenaustauscher in der Zucker-, Nahrungsmittel- und pharmazeutischen Industrie**

## Plenarvortrag:

- K. Číž, *Prag*: Anwendung der Ionenaustauscher in der Zuckerindustrie der ČSSR . . . 367

## Diskussionsbeiträge:

- B. P. BRUNS, *Moskau*: Über einige Gesetzmäßigkeiten der Sorption großer organischer Ionen durch synthetische Ionenaustauscher . . . 382
- J. WAGNER, *Leipzig*, und W. MATTHIAS, *Quedlinburg*: Ionenaustauscher auf Zellulose- und Dextranbasis für die Trennung von Proteinen . . . 390
- W. MATTHIAS, *Quedlinburg*, und J. WAGNER, *Leipzig*: Zur chromatographischen Aminosäurebestimmung an sulfonierten Polystyrolharzen . . . 396
- H. SAVICKAJA und P. S. NYS, *Moskau*: Sorption von Aminosäuren und schwachen Elektrolyten an synthetischen Ionenaustauschern . . . 403
- Z. KOTULA, *Warschau*: Anwendung von Ionenaustauschern zur Abtrennung farbiger Stoffe aus konzentrierten Streptomycinlösungen . . . 415
- Th. KREUTER und W. PRESTING, *Leipzig*: Analytik fett- und wachsartiger Stoffe durch Bindung von Ionenaustauschern in organischen Lösungsmitteln . . . 424
- W. P. MELESCHKO, S. IVANOV und G. A. TSCHIKIN, *Woronesh*: Anwendung von Ionenaustauschern in Zuckerraffinerien der UdSSR . . . 432
- W. BOCK und G. DONGOWSKI, *Potsdam*: Anwendung von Wofatit EZ zur Reinigung von wäßrigen Pektinlösungen . . . 437
- T. D. IONESCU, I. SIMIONESCU und M. DUMITRESCU, *Bukarest*: Einsatz von Ionenaustauschern für die Stabilisation von Fruchtsäften . . . 445
- T. D. IONESCU, I. SIMIONESCU, V. ILIESCU und V. RACOTA, *Bukarest*: Entfärbung von Agaroidlösungen mit Hilfe von makroporösen Anionenaustauschern . . . 451

## 5. THEMENKOMPLEX

**Anwendung von Ionenaustauschern in der Metallurgie**

## Plenarvorträge:

- S. ZIEGENBALG, *Freiberg*: Die Anwendung von Ionenaustauschern in der Naßmetallurgie . . . 459
- K. STAMBERG, *Prag*: Konstruktions-technologische Probleme der Ionenaustauscherverwendung . . . 480
- R. HERING, *Güstrow*: Qualitätsanforderungen und komplexchemische Probleme bei der Anwendung chelatbildender Ionenaustauscher . . . 503

## Diskussionsbeiträge:

- G. PFREPPER, *Leipzig*: Beiträge zum Mechanismus der Sorption von Scandium an Kationenaustauschern aus Lösungen hoher Konzentration . . . 510
- H. SCHÜTZE und K. WETZEL, *Leipzig*: Beiträge zur Trennung stabiler Isotope unter Verwendung von Ionenaustauschern . . . 521
- P. MÜHL und H. OPPERMANN, *Dresden*: Entfernung von Nickelpuren aus einem Eisen (II)-chlorid-Elektrolyten durch Ionenaustauschtrennung . . . 533
- M. SIEGER, und W. FÖRSTER, *Dresden*: Trennung und analytische Bestimmung von Milligramm-Mengen Al, V und Ti unter Verwendung von Ionenaustauschern . . 540
- J. KUPEC, J. ŠTAMBERG, J. EXNER und S. ŠEVOČEK, *Prag*: Ionenaustauscher-Kapillaren . 549
- J. INCZÉDY, *Budapest*: Planing of ion exchange chromatographic separations for analytical purposes . . . 558
- R. HERING, *Güstrow*: Zur Theorie der Komplexbildung des Iminodiessigsäurechelatharzes . . . 567

R. HERING, <i>Güstrow</i> , S. STEINBACH, <i>Bitterfeld</i> , D. NEHRING und K. H. RHODE, <i>Warnemünde</i> : Ergebnisse und Probleme der Metallionentrennung, Spurenanalyse und Salzsäurereinigung . . . . .	573
H. MURR, R. HERING, <i>Güstrow</i> , und N. GEBHARDT, <i>Freiberg</i> : Anionenadsorption an Chelone-Harzen . . . . .	577
R. HERING und D. HAUPT, <i>Güstrow</i> : Über die Eigenschaften und die Beständigkeit eines Cheloneharzes mit einheitlichen Iminodiessigsäure-Ankergruppen . . . . .	581

## 6. THEMENKOMPLEX

### Anwendung von Ionenaustauschern als Katalysatoren

#### Plenarvortrag:

F. WOLF, <i>Halle</i> : Zur katalytischen Wirksamkeit von Ionenaustauscherharzen <i>Teil I</i> : Zur Kinetik der Esterverseifung und der Rohrzuckerinversion in Gegenwart von stark sauren Kationenaustauscherharzen auf Kondensations- und Polymerisationsbasis . . . . .	591
<i>Teil II</i> : Zur Kinetik der Esterverseifung in Gegenwart von stark sauren Kationenaustauscherharzen auf Polymerisationsbasis mit makroretikulärer Struktur . . . . .	603

#### Diskussionsbeiträge:

M. FEDTKE, <i>Leuna</i> : Alkylierung und Entalkylierung von Phenolen in Gegenwart saurer Ionenaustauscherharze . . . . .	609
M. PRUSIKOVÁ und J. POSPISIL, <i>Prag</i> : Alkylierung von zweiwertigen Phenolen in Gegenwart eines Kationenaustauschers . . . . .	617
R. T. SIKORSKI, <i>Wroclaw</i> : Untersuchungen zur Synthese von Aminoharzen in Anwesenheit von Ionenaustauscherharzen als Katalysatoren nach einem kontinuierlichen Verfahren . . . . .	622
D. KLEINHEMPFEL und F. WOLF, <i>Halle</i> : Zur Alkylierung von Phenolen mit höheren Olefinen in Gegenwart von makroretikulären Ionenaustauschern . . . . .	627

## 7. THEMENKOMPLEX

### Synthese und Anwendung von Ionenaustauschermembranen

#### Diskussionsbeiträge:

K. JOBST und E. SPORKENBACH und L. WUCKEL, <i>Dresden</i> und G. SCHWACHULA, <i>Wolfen</i> : Strahlenchemische Pfropfcopolymerisation von Styrol-Divinylbenzol-Gemischen auf Polyäthylenfolien . . . . .	639
H. ROLOFF, A. E. SCHWIND und E. ZILINSKI, <i>Zeuthen</i> : Pfropfgradverteilung in strahlenchemisch styrolgepfropften Polyäthylenfolien . . . . .	646
G. SCHWACHULA, M. SCHWALBA und H. SCHMIDT, <i>Wolfen</i> : Entwicklung einer neuartigen heterogenen Ionenaustauschermembran auf Basis Dimethylolaceton . . . . .	653
P. KADLEC, <i>Prag</i> : Ion exchange membranes in the sugar industry . . . . .	663
W. KINDERMANN, G. SCHWACHULA, <i>Wolfen</i> und F. WOLF, <i>Halle</i> : Untersuchungen zur Demineralisierung photographischer Emulsionen . . . . .	667
H. KADEN, G. SCHWACHULA und U. BIERING, <i>Wolfen</i> : Über den Einfluß der Porosität von homogenen Kationenaustauschermembranen beim Einsatz in der Chloralkali-elektrolyse . . . . .	673
M. LESZKO, <i>Krakow</i> und H. P. GREGOR, <i>New York</i> : Some Thermodynamic Properties of Dissolved Polyelectrolytes . . . . .	681
N. I. ISAEV, P. I. ZOLOTAREVA, I. V. DROBYSHEVA und A. K. RESCHETNIKOVA, <i>Woronesh</i> : Polarisationserscheinungen bei der elektrodialytischen Entsalzung (u. a. in Gegenwart von Ionenaustauschern in den Kammern des Elektrodialyseapparates) . . . . .	688

## **Dreißig Jahre Kunstharz-Ionenaustauscher**

**J. DIEHLMANN**

VEB Farbenfabrik Wolfen, (jetzt VEB Chemiekombinat Bitterfeld)

Die Ionenaustauscher, deren Synthese, Theorie und Anwendung das Thema dieser Tagung darstellt, werden heute praktisch ausschließlich durch hochpolymere organische Stoffe mit ionogenen funktionellen Gruppen und von ihnen abgeleitete Materialien repräsentiert. Die industrielle Herstellung dieser Kunstharz-Ionenaustauscher ist erst 30 Jahre alt. Welche Bedeutung diese modernen Hilfsmittel der Forschung und der Industrie in dem doch erst recht kurzen Zeitraum seit ihrer Entwicklung aber schon gewonnen haben, soll eine kleine und sicher unvollständige Übersicht zeigen, in der versucht wurde, wenigstens die wichtigsten Gebiete der Ionenaustauscher-Anwendung zusammenzustellen:

**Tabelle 1:**

*Anwendungsgebiete der Kunstharz-Ionenaustauscher*

**Wasseraufbereitung**

Enthärtung, Entionisierung, Einstellung best. Elektrolytgehalte, Entfärbung, Desodorierung, Geschmacksverbesserung, Entfernung organischer Stoffe, Entoxygenierung

**Hydrometallurgie**

Gewinnung, Reinigung und Trennung von Metallen mit Standardharzen, Einsatz von selektiven Harzen, präparative Chromatographie, Hochreinigung, Anreicherung von Spuren

**Lebensmittelindustrie**

Entsalzung und Veränderung des Salzgehaltes, Entfärbung und Desodorierung, Abtrennung von Verunreinigungen, Katalyse, Behandlung des eingesetzten Wassers

**Behandlung von Abwässern**

Gewinnung wertvoller Stoffe, Entgiftung und Reinigung

**Radiochemie und Kernenergie**

Gewinnung, Anreicherung und Trennung aktiver Elemente, Analyse und Anreicherung von Spuren, Isotopentrennung, Verwendung als Träger für Isotope, Hochreinigung, Dekontamierung, Reinigung des Wassers und Abwassers

**Analytik**

Metalltrennung durch Ionenaustausch-Chromatographie, Trennung von organischen Elektrolyten, indirekte Analyse durch Ionenaustausch, Aufschluß unlöslicher Verbindungen, Vorbereitung der Proben (Entfernung störender Komponenten), Anreicherung von Spuren, chromatographische Trennung von Nicht-elektrolyten, Entionisierung von Proben, Aminosäuretrennung, Untersuchung und Trennung von Komplexen

### Pharmazie

Isolierung von Pharmazeutika, Reinigung von Pharmazeutika, direkter Einsatz als Medikament, Hilfsmittel bei der Synthese

### Organische und anorganische Synthese

Umionisierung von Elektrolyten, präparative Chromatographie, Trennung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten (ion-exclusion, ion-retardation), Trennung von Nichtelektrolyten, Abtrennung störender Stoffe (Entfärbung), Entionisierung, Katalyse, Herstellung von Reinstoffen und reinstem Wasser

### Elektrochemie

Anwendung von permselektiven Membranen, Ionenaustauscher als Elektrolyte.

Die Anwendung von ionenaustauschenden Materialien hat also in sehr vielen Gebieten der reinen und angewandten Naturwissenschaft Eingang gefunden und ist heute ein unentbehrliches Hilfsmittel sowohl für die diffizilsten Spurentrennungen im Laboratorium wie auch für großtechnische Prozesse von volkswirtschaftlich strukturbestimmendem Charakter.

Das Phänomen des Ionenaustausches ist alt wie die Welt, denn eine Reihe von Mineralien und anderen Naturstoffen, vor allem der Ackerboden, haben Ionenaustauschercharakter. Darum sind auch schon aus frühester geschichtlicher Zeit eine Reihe zufälliger oder rein empirischer Anwendungen des Ionenaustausches bekannt. Planmäßig und rationell konnte dieses Verfahren aber erst angewendet werden, nachdem seine Grundlagen erkannt und gedeutet worden waren. Der entscheidende Schritt hierzu waren die Arbeiten von THOMPSON, SPENCE und WAY um 1850, die wohl so bekannt sind, daß hier auf eine erneute Würdigung verzichtet werden kann [1, 2, 3]. Eine weitere Voraussetzung war die Herstellung synthetischer oder halbsynthetischer Austauschermaterialien mit übersehbaren und reproduzierbaren Eigenschaften, die nach dem Gebrauch rationell regeneriert werden konnten. Derartiges stand in Form der Schmelzeolithe, der Gelzeolithe, der aktivierten Grünsande, der sulfonierten Kohlen und einer ganzen Reihe anderer Produkte bereits seit längerer Zeit zur Verfügung, als der entscheidende Durchbruch gelang, der den Ionenaustausch zu einer selbständigen und in größtem Maßstab angewendeten Grundoperation der chemischen Technik machte. Dies geschah nämlich erst mit der Entwicklung der synthetischen ionenaustauschenden Harze.

Damit soll nicht gesagt sein, daß die Entwicklung der Kunstharz-Ionenaustauscher das Ende aller Arbeiten an den anorganischen ionenaustauschenden Stoffen bedeutete. Die Forschung wurde hier vielmehr auf neue Bahnen gelenkt, die zu unerwartet wertvollen Produkten, nämlich den Molekularsieben, führten.

Wir wollen uns aber heute nur mit den Kunstharz-Ionenaustauschern beschäftigen, deren industrielle Entwicklung vor 30 Jahren begann: 1938 wurden erstmalig in der Farbenfabrik Wolfen derartige Austauscherharze im technischen Maßstab hergestellt, nachdem 3 Jahre vorher ADAMS und HOLMES gefunden hatten, daß gewisse Phenoplaste — genau gesagt gemahlene Schallplatten — die Fähigkeit haben, Ionen auszutauschen. In Verfolgung dieser Beobachtung hatten

sie aus speziellen Polykondensaten von modifizierten Phenolen bzw. Amininen mit Formaldehyd, die teilweise noch nachträglich sulfoniert worden waren, die ersten brauchbaren Ionenaustauscher auf Basis organischer Hochpolymerer hergestellt [4].

Diese Entdeckung wurde zuerst eigentlich von niemandem ausreichend beachtet, und es ist das große Verdienst unseres hochverehrten langjährigen Mitarbeiters, des Nationalpreisträgers Prof. Dr. Robert GRIESSBACH, die Bedeutung dieser Arbeiten als erster erkannt zu haben. Er sah den entscheidenden Fortschritt, der hier vor sich gegangen war und setzte sich mit der ihm eigenen Energie und Zielstrebigkeit für die technische Ausnutzung des neuen Synthesprinzips ein. Seinen Anstrengungen ist es zu verdanken, daß in erstaunlich kurzer Zeit in Wolfen eine Produktion von Kunstharz-Ionenaustauschern vorbereitet werden konnte. Die Tatsache, daß Prof. GRIESSBACH damals diese Arbeiten übernahm, hat sich sehr befruchtend auf die weitere Entwicklung ausgewirkt. Als glücklicher Umstand ist zu werten, daß er durch Charakter, Fähigkeiten und Vorbildung für die Schlüsselstellung, die er bis heute in der Chemie der Ionenaustauscher einnimmt, prädestiniert war. Als ich Prof. GRIESSBACH 1928 kennenlernte, war er eigentlich ein reiner Mineraloge. Er gehörte also der Disziplin der chemischen Wissenschaften an, die bisher fast alle seine Vorläufer auf dem Gebiet des Ionenaustausches gestellt hatte. In dieser Eigenschaft hatte er sich schon vorher intensiv und erfolgreich mit Zeolithen und aktivierten Grünsanden beschäftigt. Die Problematik der Wasserbehandlung mit ionenaustauschenden Stoffen war ihm also durchaus vertraut. Außerdem war er, und das ist vielleicht entscheidend für die weitere Entwicklung, einer der wenigen Chemiker mit Erfahrungen auf dem Hochpolymerengebiet, die es damals gab. Er hatte sich nämlich vorher bereits mit der Herstellung von Harnstoff-Formaldehyd-Polykondensaten befaßt und verfügte infolgedessen über die notwendigen Erfahrungen in der Polymerensynthese. Diese Kenntnisse erlaubten es ihm, die Bedeutung der Arbeiten von ADAMS und HOLMES richtig zu werten und ein Konzept für die Realisierungsmöglichkeiten und Anwendungsgebiete zu schaffen. Entscheidend für sein vom ersten Tage an außerordentlich intensives Engagement war aber neben der Tatsache, daß Kapazität und Resistenz der neuen Harze weit höher waren, als die der anorganischen Ionenaustauscher, die Erkenntnis, daß hier ein Weg zu unendlich vielfältig variierbaren Festsäuren bzw. Festbasen eröffnet worden war. Er war wohl der Erste, der voraussah, welche Vielfalt von Möglichkeiten der Variation von Grundgerüst und funktionellen Gruppen das neue Synthesprinzip erlaubte. Bemerkenswert ist, daß ihm damals Versuche von 5 bis 6 Wochen Dauer genügten, um sich mit aller Energie auf ein Arbeitsgebiet festzulegen, das sein Lebenswerk werden sollte.

Prof. GRIESSBACH hat, nachdem er einmal durch diese Erwägungen von der Zukunft seines neuen Arbeitsgebietes überzeugt war, keine Schwierigkeiten gescheut und jeden Widerstand überwunden, um seine Ideen, die sich in der Folge als so außerordentlich fruchtbar erwiesen haben, zu verwirklichen.

So erfolgten bereits 1936/37 intensive Untersuchungen über die Synthese und die Anwendungsmöglichkeiten der Ionenaustauscherharze.

Es war naheliegend, zunächst das entscheidend Neue zu erproben und stabile stark saure Sulfonsäureharze mit hoher Kapazität und mit der Fähigkeit, auch  $H^+$ -Ionen auszutauschen, herzustellen.

Die Tatsache, daß entsprechende Sulfonsäuren aus der Zwischenproduktenherstellung der Farbenfabrik zur Verfügung standen, begünstigte diese Entwicklung. Das Syntheseverfahren konnte sehr schnell in den halbtechnischen Maßstab überführt werden und fand in der Idee, die Anwendungseigenschaften des Harzes, besonders seine Festigkeit, durch eine Schwefelsäurebehandlung zu verbessern, eine wertvolle Ergänzung. So entstand der Typ Wofatit P, der sofort mit durchschlagendem Erfolg in der Wasseraufbereitung der werkseigenen Kraftanlage und kurz darauf auch in Leuna erprobt wurde. Dieser Typ wurde nach kaum veränderter Vorschrift bis in die letzte Zeit hinein produziert.

Als nächste Typen folgten dann bald darauf Wofatit KS, ein anderer stark saurer Kationenaustauscher, die ersten Anionenaustauscher und später die schwach sauren Harze. Leider wurden sehr frühe Arbeiten über die Synthese von Austauschharzen auf Polymerisat-Basis nach anfänglichen Mißerfolgen abgebrochen und damit die Chance vergeben, dies wenige Jahre später als so fruchtbar erkannte Feld zu erschließen.

Die Produktion des ersten Jahres der technischen Ionenaustauschersynthese — 1938 — hatte bereits die stattliche Höhe von 600 m<sup>3</sup>. Die an den Inhaber der Grundpatente, das Forschungsinstitut in Teddington, abgeführten Lizenzgebühren waren infolgedessen so hoch, daß man dort über die Entwicklung dieses wenig beachteten Arbeitsgebietes überrascht war. Informationen, die daraufhin an Interessenten in den USA gegeben wurden, führten dazu, daß man 1939 auch dort die industrielle Synthese von Kunstharz-Ionenaustauschern aufnahm. Damit hatte der Siegeszug dieser Hilfsmittel moderner Technik begonnen.

Parallel zu den so energisch vorgetriebenen Arbeiten zur Ionenaustauschersynthese nahm man in Wolfen schon in den ersten Jahren eine sehr intensive Forschung über die Anwendungsmöglichkeiten der neuen Harze und damit zusammenhängende Probleme auf. Dabei wurden schon damals fast alle Anwendungsgebiete wissenschaftlich untersucht und zum Teil auch praktisch erprobt. Viele der damals erkannten Möglichkeiten gewinnen erst heute technisches Interesse, so daß man den damaligen Bearbeitern einen großen Weitblick bezüglich der volkswirtschaftlichen Bedeutung ihres Produktes bestätigen muß. Von den Arbeiten auf dem Gebiet der Ionenaustauscher-Anwendung zeugt neben vielem anderen eine schon Ende 1937 von Prof. GRIESSBACH herausgegebene Veröffentlichung über erprobte und potentielle Einsatzmöglichkeiten der neuen Harze, die für mindestens 10 Jahre richtungsweisend wirkte und die Verbreitung der Austauschharze entscheidend beeinflusste [5, 6]. Dieser wichtigen Veröffentlichung folgten als Beweis für die Fruchtbarkeit unseres Arbeitsgebietes eine außerordentlich große Zahl weiterer aus aller Welt.

Wenn sich 1940 noch lediglich 20 Publikationen mit Problemen des Ionenaustausches beschäftigten, waren es 1950 bereits 200 und 1960 fast 2000. Ihre Anzahl hat sich also in jeweils 10 Jahren verzehnfacht, eine Entwicklung, die auch jetzt

noch anhält und uns vor einer Fülle wissenschaftlichen Materials stehen läßt, die heute selbst eine umfangreiche und gut organisierte Arbeitsgruppe kaum noch bewältigen kann [7, 8].

Die wichtigsten Etappen der weiteren Entwicklung der Ionenaustauschersynthese sind wohl die Ausarbeitung des Synthesprinzips der Harze auf Styrol-Divinylbenzol-Basis durch D'ALELIO ab 1942 [9], die Entwicklung von Austauschharzen mit speziellen, dem jeweiligen Anwendungszweck angepaßten funktionellen Gruppen, die mit dem Versuch SKOGSEIDS [10], ein kaliumselektives Harz herzustellen, begann, die Schaffung von Austauscherskeletten mit meßbarer innerer Oberfläche, auf denen die makroporösen Harze basieren [11] und die 1950 einsetzende Entwicklung der Ionenaustauschermembranen. Daneben entstanden derart viele Spezialharze und von Ionenaustauschern abgeleitete Produkte mit teilweise sehr interessanten Eigenschaften, daß deren Aufzählung und Würdigung nahezu unmöglich ist.

Ich darf mich darum darauf beschränken, über die Bedeutung der wichtigsten Grundtypen zu berichten. Eingangs hatte ich bereits erwähnt, welche breite Verwendung Ionenaustauscher in Wissenschaft und Technik gefunden haben.

Lassen Sie mich nun zunächst einige besonders schöne Beispiele nennen, die die durch die Ionenaustauscher-Chemie gegebenen Möglichkeiten eindrucksvoll demonstrieren:

Das Element Promethium konnte 1945 nur durch den Einsatz von Ionenaustauschern in wägbaren Mengen isoliert werden, so daß praktisch die Neuentdeckung eines Elementes lediglich mit diesem Hilfsmittel möglich war [12]. Eine ähnliche Rolle haben Austauschharze bei der Isolierung fast aller Transurane gespielt [13].

Auch bei der Untersuchung der wichtigsten Kernreaktion, der Spaltung des Urankerns, wurden Ionenaustauscherharze eingesetzt. Ihre Fähigkeit, Metalle auch in Spuren korrekt analytisch zu trennen, erlaubte den chemischen Nachweis der Spaltprodukte. Damit war eine endgültige Deutung dieses Vorganges gelungen.

Ionenaustauscher haben also eine ganz wesentliche Rolle bei der Erschließung der Kernenergie gespielt.

Die Reihe der Beispiele, in denen Austauschharze als unübertroffene Werkzeuge für Aufgaben der anorganischen Mikroanalyse, Spurentrennung und -anreicherung fungieren, ließe sich beliebig fortsetzen. Ich möchte stattdessen aber auf ein anderes, sehr wichtiges Anwendungsgebiet der Ionenaustauscher in der Wissenschaft eingehen: Die Frage nach der Struktur der belebten Materie, also nach den Grundlagen des Lebens überhaupt, hat sich in den letzten Jahren wesentlich auf die Frage nach der Zusammensetzung bestimmter Proteine zugespitzt. Um sie zu lösen, benötigte man außerordentlich empfindliche Methoden der Trennung von Aminosäuren [14, 15]. Hier haben sich Ionenaustauscher als die besten Hilfsmittel bewährt. Nach Einführung der Papierchromatographie war zwar eine einfache Methode gegeben, um die Zusammensetzung eines Proteinhydrolysates qualitativ kennenzulernen. Ein mit Austauschharzen als Trennmedium bestückter, automatisch arbeitender Apparat liefert uns heute aber sogar die

quantitative Analyse innerhalb weniger Stunden praktisch ohne Aufwand an manueller Arbeit. Ähnliche Entwicklungen sind auf vielen Gebieten der Naturstoffchemie vor sich gegangen und wir können wohl sagen, daß der Einsatz von Austauscherharzen eine der wesentlichen Ursachen der staunenswerten Fortschritte auf diesem Sektor der Chemie ist. Auch hier ließe sich die Reihe der Beispiele wohl beliebig verlängern. Ich möchte aber hier nur noch darauf eingehen,

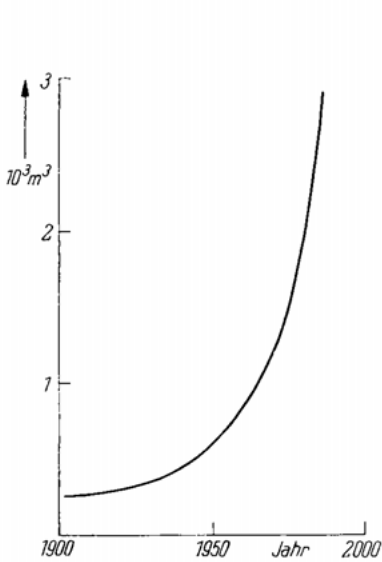


Abb. 1: Jährlicher Wasserbedarf eines Einwohners in Industrieländern

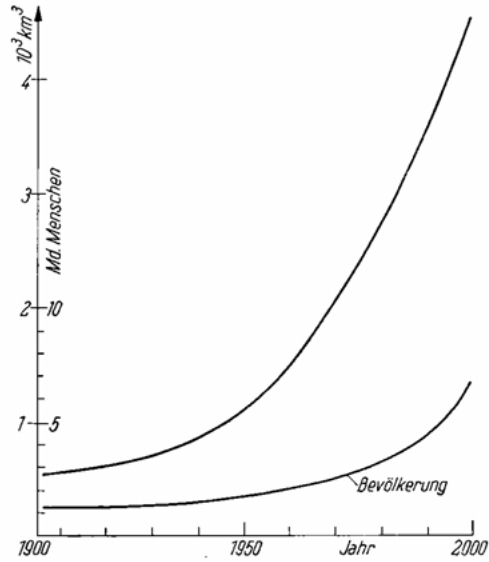


Abb. 2: Entwicklung des Weltverbrauches an Wasser in Abhängigkeit von der Weltbevölkerung

daß sich Ionenaustauscherharze auch bei der Synthese und Isolierung wertvoller Pharmazeutika bewährt haben. Das bekannteste Beispiel dafür ist die inzwischen auch im technischen Maßstab durchgeführte Gewinnung des Streptomycins [16].

Angesichts dieser eindrucksvollen Erfolge beim Einsatz von Ionenaustauschern wollen wir aber nicht vergessen, daß ihr wichtigster Anwendungszweck immer die Wasserchemie war und es sicher auch bleiben wird. Reines Wasser ist die erste Voraussetzung für die menschliche Zivilisation.

In hochindustrialisierten Ländern kann man heute mit einem Jahresbedarf von  $1000 \text{ m}^3$  Brauchwasser pro Kopf der Bevölkerung rechnen. Nach den Erfahrungen der Vergangenheit verdoppelt dieser pro-Kopf-Bedarf sich jeweils in 10 Jahren. Er wird also bis zum Jahre 2000 auf  $8000$  bis  $10000 \text{ m}^3$  steigen.

Bedenkt man, daß die Weltbevölkerung in den kommenden 30 Jahren auf über 6 Mrd. anwachsen dürfte und nimmt man nur an, daß zu diesem Zeitpunkt der durchschnittliche Bedarf nicht höher liegen wird als heute in den führenden Industrieländern, so wird die Menschheit im Jahre 2000 etwa 6 Billionen  $\text{m}^3$  oder  $6000 \text{ km}^3$  reines Wasser benötigen, um existieren zu können.

Die Natur liefert uns aber nur etwa  $15 \text{ km}^3$  Wasser pro Jahr, das für übliche Anwendungszwecke brauchbar ist [17, 18]. Diese gewaltige Diskrepanz zwischen Bedarf und Angebot kann nur überbrückt werden, wenn es möglich wird, die praktisch unerschöpflichen Reserven an Wasser zu erschließen, die normalerweise nicht für die Zwecke des menschlichen Gebrauchs geeignet sind und wenn man dafür sorgt, daß das einmal dem natürlichen Kreislauf entnommene Wasser mehrmals genutzt und frei von schädlichen Stoffen zurückgeführt wird. Das Wasserproblem, das unsere Gesellschaft bedroht, ist also im Grunde genommen ein Problem der Wasserqualität.

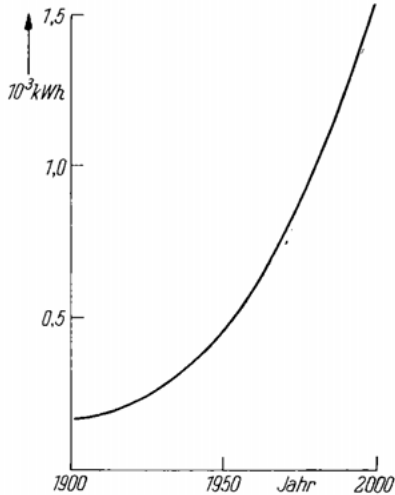


Abb. 3: Jährlicher pro-Kopf-Verbrauch an Elektroenergie

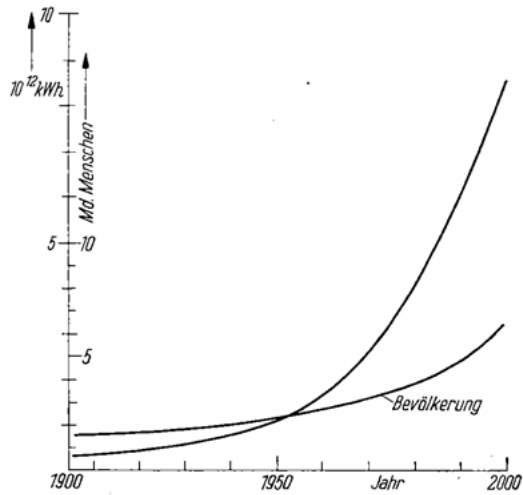


Abb. 4: Entwicklung des Weltverbrauches an Elektroenergie und der Weltbevölkerung

Es gibt eine ganze Reihe von bereits erprobten oder vorgeschlagenen Verfahren, unerwünschte Inhaltsstoffe aus Wasser so billig zu entfernen, daß dieses Wasser auch in größtem Maßstab für die Zwecke des menschlichen Konsums und der Industrie verwendet werden kann. Besonders problematisch wird diese Aufgabe, wenn für bestimmte Anwendungsgebiete ganz spezielle Forderungen gestellt werden. Wohl das wichtigste Beispiel für besonders hohe Ansprüche an die Reinheit des Wassers stellt der Prozeß der Gewinnung von Elektroenergie dar. Ohne ein ständig zunehmendes Angebot dieser Energieform ist unsere Gesellschaft und unsere Industrie nicht mehr lebensfähig. Es wäre wohl müßig, aufzuzählen, welche Funktionen die Elektroenergie in unserem Leben hat. Bereits heute kommt auf den Kopf der Bevölkerung im Weltdurchschnitt ein Verbrauch von  $450 \text{ kWh}$  pro Jahr. Nach anerkannten Schätzungen wird dieser Bedarf in den nächsten 30 Jahren auf  $1,5 \cdot 10^3 \text{ kWh}$  pro Kopf und Jahr steigen [19].

Im Jahre 2000 muß die Menschheit also über ein jährliches Angebot an Elektroenergie von etwa  $8,5 \cdot 10^{12} \text{ kWh}$  verfügen, wenn der technische und zivilisatorische Fortschritt nicht stagnieren soll.

Angesichts der ständig steigenden Bevölkerungszahl würde die Nichterfüllung dieser Forderung sogar nicht nur zu Stagnation des Fortschreitens, sondern zu einer verhängnisvollen Krise durch Unterproduktion lebenswichtiger Güter führen. Wir sind also darauf angewiesen, unsere Vorräte an Primärenergie so rationell wie möglich auszunutzen. Der Nutzeffekt eines thermischen Kraftwerkes hängt aber, wie Sie alle wissen, davon ab, daß es gelingt, Druck und Temperatur des Prozesses so weit wie möglich zu steigern. Das nun erfordert unter anderem eine Reinheit des Kesselspeisewassers, die die des normalerweise im Laboratorium verwendeten „reinen“ destillierten Wassers erheblich übertrifft. Um derart reines Wasser in Mengen von Tausenden von  $m^3$  täglich herzustellen, ohne den Energiepreis durch die Aufbereitungskosten zu stark zu belasten, gibt es aber nur ein Hilfsmittel: Die Anwendung von Ionenaustauschern. Damit sind wir zu dem wichtigsten Einsatzzweck der Ionenaustauscherharze gekommen: Ich erwähnte schon, daß bereits die ersten technisch produzierten Ansätze in Kraftwerken zum Einsatz kamen. In der ganzen folgenden Zeit sind mindestens 80% der Produktion von Austauscherharzen dieser Verwendung zugeführt worden, und wir haben heute keinerlei Anzeichen dafür, daß der Bedarf des Energiesektors jemals fallen wird. Es wird vielmehr entsprechend dem eben besprochenen Zuwachs der Stromerzeugung exponentiell steigen.

Von jeher hat die Ionenaustauscher-Chemie mit der Elektroenergieerzeugung in einer fruchtbaren Wechselwirkung gestanden. Die Anforderungen des Energiesektors stellten für die Produzenten von Austauscherharzen wichtige Impulse dar und andererseits schuf die Ionenaustauscher-Chemie den Energieproduzenten ständig neue Möglichkeiten.

Das Problem der Wasseraufbereitung ist so alt wie das thermische Kraftwerk. Schon im vorigen Jahrhundert machten die von der temporären Härte des Speisewassers herrührenden Kalkablagerungen den Betreibern der Kraftwerke ernsthafte Sorgen. Dies wurde zu einem entscheidenden Impuls für die Entwicklung der anorganischen Ionenaustauscher, die eine Enthärtung des Wassers erlaubten.

Völlig durchgedrungen ist diese Technologie jedoch erst mit Hilfe der leistungsfähigeren und sicher zu handhabenden Kunstharz-Ionenaustauscher. Durch die Fähigkeit der neuentwickelten Kationenaustauscher, auch das  $H^+$ -Ion in Austauschervorgänge einzubeziehen und durch die Entwicklung der Anionenaustauscher ergab sich kurze Zeit später die Möglichkeit, prinzipiell alle Elektrolyte aus Wasser zu entfernen. Eine besonders wichtige Teilaufgabe war dabei die Entfernung der Kieselsäure durch Anionenaustauscher, um Schäden an den Turbinen durch  $SiO_2$ -Abscheidung zu vermeiden.

Mit der Perfektionierung der Deionisierung des Speisewassers konnte man den Wirkungsgrad der Anlagen ständig steigern. Heute ist die Vollentsalzung die erste Voraussetzung für den Kraftwerksbetrieb und kann bei modernen Anlagen so weit getrieben werden, daß seitens des Salzgehaltes kein Hindernis mehr für extremste Betriebsbedingungen besteht.

In letzter Zeit stehen wir nun vor einem weiteren Problem: Die Notwendigkeit, bei der Versorgung von Kraftwerken auf Oberflächenwasser zurückzugreifen, und

die zunehmende Verschmutzung aller Wasservorräte mit organischen Stoffen führen zu neuen Gefahren für den Dampfkesselbetrieb und außerdem zu irreversiblen Schädigungen der Austauscherharze durch diese Stoffe. Mit der Entwicklung der Adsorberharze und besonders der makroporösen Ionenaustauscher hat man aber auch hier bereits einen Ausweg gefunden. Selbst Wässer, die auf Grund der mangelhaften Selbstreinigung der Vorfluter sehr stark mit organischen Inhaltsstoffen belastet sind, können heute befriedigend aufbereitet werden. Als letztes Hindernis steht schließlich der Sauerstoffgehalt der Speisewässer einer maximalen

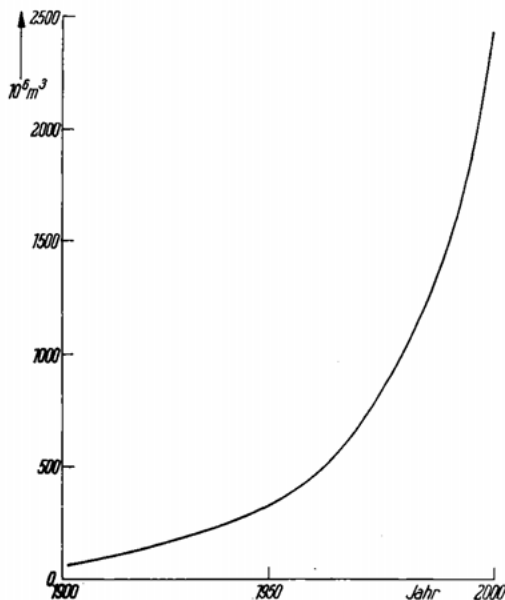


Abb. 5: Bedarf an aufbereitetem Wasser für die Erzeugung von Elektroenergie

Rationalisierung des Dampfkesselbetriebes im Wege. Mit den Redox-Harzen in ihren vielfältigen Variationen, die sich sämtlich mehr oder weniger direkt von den bekannten Ionenaustauschern ableiten, zeichnet sich aber auch für dieses Problem eine befriedigende Lösung ab.

Die Ionenaustauscher-Anlage gehört heute bereits zu jedem Kraftwerk. Ihre Bedeutung wird in Zukunft immer mehr steigen, denn neben den eben angedeuteten qualitativen Problemen, die bewältigt werden müssen, wird auch die Notwendigkeit auftreten, die Menge des für die Energieerzeugung aufbereiteten Wassers in den nächsten Jahren erheblich zu vermehren. Nehmen wir an, daß die Relation zwischen Energieerzeugung und Bedarf an aufbereitetem Wasser etwa konstant bleibt, so wird der Wasserbedarf der Kraftwerke bis zum Jahre 2000 auf etwa 2,4 Mrd. m<sup>3</sup> steigen.

Demnach können wir damit rechnen, daß der Ionenaustauscherbedarf sich für diesen Sektor in dem genannten Zeitraum mindestens vervierfachen wird. Diese Verhältnisse werden sich auch dadurch nicht ändern, daß innerhalb dieser Zeit die

konventionellen Energieträger langsam zurücktreten müssen. Das einzige zur Zeit als einigermaßen reif zu bezeichnende nichtkonventionelle Verfahren zur Erzeugung von Elektroenergie, der Betrieb von Kernkraftwerken, unterscheidet sich ja nur in der Art der Wärmeerzeugung von den herkömmlichen Anlagen. Die Aufbereitung des als Betriebsmittel benutzten Wassers wird bei diesen Anlagen eher noch diffiziler sein und leistungsfähigere Ionenaustauscher verlangen, als bei Kraftwerken auf Basis fossiler Energieträger. Bei der thermonuklearen Energiegewinnung finden Austauscherharze mindestens auf vier Teilgebieten Anwendung, die jedes besondere und zum Teil neuartige Forderungen stellen: Erstens werden bei der Gewinnung, Reinigung und Aufbereitung der Kernbrennstoffe bereits heute eine ganze Reihe von Ionenaustauscherprozessen mit Erfolg durchgeführt, so daß hier in vielen Fällen nicht nur das Betriebsmittel, sondern auch der Energieträger vor dem Einsatz mit Austauscherharzen behandelt werden muß.

Zweitens muß der Primärkreislauf des Reaktors, der bei den zur Zeit vorherrschenden Typen Wasser enthält, ständig von allen Elektrolyten befreit werden. Hierzu verwendet man ebenfalls Austauscherharze.

Auch das im Sekundärkreislauf eines Kernkraftwerkes als Energieüberträger umlaufende Wasser muß mit Hilfe von Ionenaustauschern aufbereitet werden.

Schließlich sind Austauscherharze wertvolle Hilfsmittel bei den recht komplizierten Operationen der Wiederaufbereitung verbrauchter Kernbrennstoffe und bei der Befreiung der Abwässer von strahlenden Verunreinigungen.

Wie jeder chemische Prozeß, bei dem große Mengen von Materialien mit geringem Gesteuerungswert verarbeitet werden, ist auch die Wasseraufbereitung der Kraftwerke ein Gebiet, wo das ökonomische Denken bis ins letzte Detail getrieben werden muß. Man verlangt darum von einem Ionenaustauscherharz bei derartigen Einsätzen vor allem eine ökonomische Regenerierbarkeit. In diesem Zusammenhang möchte ich kurz auf die Entwicklung der schwach sauren und schwach basischen Austauscherharze hinweisen, die in zweckmäßigen Filterschaltungen eine optimale Ausnutzung der Hilfschemikalien erlauben.

Noch schwieriger werden die ökonomischen Probleme, wenn man versucht, Ionenaustauscher bei der Behandlung stark salzhaltiger Wässer einzusetzen. Projekte, aus Brackwasser oder stark versalzten Flußwässern mit Hilfe von Ionenaustauscher brauchbares Süßwasser zu gewinnen, scheiterten immer wieder an den hohen Kosten der Regenerierchemikalien. Zur Zeit sind aber bereits eine Reihe von Verfahren, von denen ich als bekanntestes nur den KUNIN-Prozeß [20] nennen will, in der Entwicklung oder Erprobung, die die Aussicht eröffnen, den Wasserbedarf für viele Zwecke der Industrie, der Haushaltungen und vielleicht sogar der Landwirtschaft aus Quellen zu decken, die wir bisher nicht ausnützen konnten. Ihr gemeinsames Merkmal ist eine ausgefeilte Technologie, nach der die Ionenaustauscher bei rationellster Ausnutzung mit minimalen Mengen billiger Chemikalien regeneriert werden können. Wenn es gelingt, nur die Vorräte an Brackwasser nutzbar zu machen, hätten sich die potentiellen Wasservorräte, namentlich der in der industriellen Entwicklung befindlichen Länder, entscheidend vermehrt.

Ein anderes Hilfsmittel zur rationellen Reinigung stark versalzter Wässer ist die Elektrodialyse durch Ionenaustauschermembranen. Diese Membranen, die ja nichts anderes sind, als Kunstharz-Ionenaustauscher in Folienform, sind in letzter Zeit als Hilfsmittel bei verschiedenen elektrochemischen Prozessen stark in den Vordergrund getreten. Unter gewissen Bedingungen ist beispielsweise die Elektrodialyse sogar bei der Entsalzung von Meerwasser rationell anwendbar. Sollte sich durch weitere Perfektionierung ein Verfahren ergeben, unseren Wasserbedarf mit genügend geringem Kostenaufwand aus dem Meer zu decken, so wäre das Wasserproblem im globalen Maßstab für jede absehbare Zeit gelöst. Hier besteht für die Forschung ein Betätigungsfeld von eminenter Bedeutung, auf dem sich auch Ionenaustauscher-Chemiker mit guten Erfolgsaussichten versuchen können.

Zur Zeit ist die Entwicklung der Elektrodialyse bereits so weit fortgeschritten, daß etwa 15000 m<sup>3</sup> Wasser pro Tag in derartigen Auflagen aufbereitet werden [21]. Weitere 210000 m<sup>3</sup> stark salzhaltiges Wasser werden pro Tag mit Hilfe anderer, auf dem Ionenaustausch basierender Verfahren, behandelt [22].

Abgesehen von diesen Möglichkeiten der Nutzbarmachung salzhaltiger Wässer verbreiten sich schon jetzt Verfahren, die das Ziel haben, mit Hilfe von Ionenaustauschern Geruch und Geschmack des Trinkwassers zu verbessern. Hier kommt besonders den Kleinanlagen Bedeutung zu, mit deren Hilfe der einzelne Verbraucher sich den Teil des von ihm benötigten Wassers, der direkt als Nahrungsmittel fungiert, aufbereiten kann. Mit der Zunahme der Bevölkerung und der abzusehenden weiteren Belastung des Wassers mit an sich unschädlichen, aber den Geschmack stark beeinflussenden Verunreinigungen wird man es sich bald nicht mehr leisten können, das gesamte Versorgungsnetz mit echtem Trinkwasser zu beschicken. Schon heute ist ja die Lieferung eines geschmacklich einwandfreien Wassers eine Aufgabe, die nur noch ausnahmsweise befriedigend gelöst werden kann. Da ja aber nur ein recht geringer Teil des „Trinkwassers“ wirklich getrunken oder zur Bereitung von Speisen benutzt wird, wären hier bedienungssichere Kleinanlagen in jedem einzelnen Haushalt eine diskutabile Lösung.

Das gleiche gilt im größeren Maßstab für die Nahrungsmittelindustrie, speziell für die Getränkeindustrie. Hier wird schon heute vielfach von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, den Salzgehalt der Wässer mit Hilfe normaler Austauschharze richtig einzustellen und Geruch, Geschmack und Bekömmlichkeit beeinträchtigende Inhaltsstoffe wie Eisen, Phenole und Huminsäuren mit Hilfe von Adsorberharzen zu entfernen.

Auch bei der direkten Behandlung von Nahrungsmitteln im engsten Sinne haben Ionenaustauscher bereits Anwendung gefunden. Beispielsweise verwendet die Zuckerindustrie, in der ja die Herstellung von Nahrungsmitteln bis jetzt am weitestgehenden industrialisiert ist, mit gutem Erfolg Austauschharze zur Enthärtung, Entsalzung und Entfärbung zuckerhaltiger Lösungen. Man konnte dadurch in vielen Fällen eine bessere Ausnutzung der Rohstoffe, eine verbesserte Qualität des Endproduktes, eine Vereinfachung der Technologie und eine Einsparung an Arbeitskräften erzielen. Bei der Invertierung von Rohzucker ist der Einsatz von Ionenaustauscherharzen als Katalysatoren heute schon weit verbreitet, weil die

Abtrennung dieses Hilfsstoffes aus dem Produkt kein Problem mehr bedeutet und keine Gefahr besteht, daß physiologisch bedenkliche Stoffe in Nahrungsmittel gelangen. Auch in anderen Zweigen der Industrie der Kohlehydrate und in der Getränkeindustrie fehlt es nicht an erfolgreichen Versuchen, Ionenaustauscher anzuwenden. Wir können darum wohl annehmen, daß in absehbarer Zeit noch weitere Zweige der Nahrungsmittelindustrie mit fortschreitender Modernisierung ihrer Arbeitsmethoden von diesem Hilfsmittel Gebrauch machen werden. Die Entfernung unerwünschter Salze und Säuren, gezielte Veränderungen des Elektrolytgehaltes, die Entfernung schädlicher oder störender organischer Komponenten, beispielsweise unangenehmer Geruchsstoffe, und die Entfärbung sind hier ausichtsreiche Anwendungsgebiete.

Die Kunstharz-Ionenaustauscher haben also, wie ich nachzuweisen versucht habe, in den 30 Jahren ihrer Geschichte eine sehr erfreuliche Entwicklung erlebt. Wir haben hier ein sehr schönes Beispiel für das Eindringen eines neuen Produktes in viele wichtige Zweige der Volkswirtschaft. Das hat sich auch in einer gewaltigen Erhöhung der produzierten Mengen geäußert. Sie erinnern sich, daß die technische Produktion von 1938 600 m<sup>3</sup> betrug. Für die Weltproduktion des vergangenen Jahres haben wir keine genauen Zahlen zur Verfügung, können wohl aber mit 60000 m<sup>3</sup> rechnen. Nach allgemeinen Erfahrungssätzen verdoppelt sich die Chemieproduktion in 15 Jahren [23]. Die Produktion an Ionenaustauschern hat sich aber in jeweils 15 Jahren verzehnfacht. Wir dürfen das als einen Beweis für die hervorragende Rolle dieser Hilfsmittel für viele Industriezweige werten.

Angesichts dieser eindrucksvollen Erfolge dürfte es heute an der Zeit sein, unseren Blick auf die kommenden 30 Jahre, also praktisch auf den Zeitraum bis zum Jahre 2000, zu richten und darüber nachzudenken, welche Entwicklung unser Arbeitsgebiet in der Zukunft haben wird. Ich hatte bereits angedeutet, daß der Energiesektor, also der Hauptnehmer für Austauschharze, in dieser Zeit seine Kapazität etwa vervierfachen wird. Die zu erwartende Erweiterung der notwendigen Wasseraufbereitungsanlagen dürfte den Bedarf dieses Verwendekreises an Ionenaustauschern mindestens auf das sechsfache des heutigen Standes, also auf etwa 300000 m<sup>3</sup> pro Jahr, steigen lassen. Die Relationen zwischen dem Verbrauch des Energiesektors und anderer Anwendungsgebiete werden sich zugunsten letzterer verschieben, denn schon heute werden steigende Mengen an Austauschharzen in anderen Industriezweigen verwendet. Nehmen wir für alle anderen Anwender gemeinsam im Jahre 2000 nur einen Bedarf von 200000 m<sup>3</sup> an, so müssen wir nach den vorsichtigsten Schätzungen in 30 Jahren mit einem geforderten Produktionsvolumen von einer halben Million m<sup>3</sup> Ionenaustauscherharze im Weltmaßstab rechnen. Diese Menge kann sich erheblich erhöhen, wenn wir in den USA vorgenommene Schätzungen als verbindlich annehmen, die besagen, daß der Bedarf der Klein- und Kleinanlagen für die individuelle Wasserbehandlung noch in diesem Jahrhundert den Bedarf der Industrie erreichen oder gar übertreffen wird [24]. Es ist vielleicht eine kühne Schätzung, entbehrt aber durchaus nicht der realen Grundlage, wenn wir damit rechnen, daß im Jahre 2000 in der Welt eine Million m<sup>3</sup> Ionenaustauscherharze produziert werden müssen.

Dieses Ziel erfordert schon heute eine grundlegende Überarbeitung der Synthesetechnologie, denn es kann nur erreicht werden, wenn Umfang und Struktur der Produktionsanlagen bald den erweiterten Aufgaben angepaßt werden. Die Verfahrenstechniker müssen versuchen, kontinuierliche und weitgehend automatisierbare Herstellungstechnologien auszuarbeiten, die eine rationelle Großproduktion bei minimalem Aufwand an manueller Arbeit ermöglichen.

Neue Anwendungsverfahren werden auch wieder neue Ansprüche an die Synthetiker stellen. Ausgehend von den Forderungen, die schon heute an Hilfsmittel zur Wasseraufbereitung gestellt werden, bzw. in nächster Zeit akut werden dürften, können wir abschätzen, welche Entwicklungsrichtungen in der Syntheseforschung wir fördern müssen. Ich möchte versuchen, in einer Übersicht die Wunschvorstellungen, die wir von den in den nächsten Jahren zu entwickelnden Austauschharze haben, wiederzugeben.

Tabelle 2: Die zukünftigen Entwicklungen auf dem Ionenaustauschgebiet

Ziel der Entwicklung	Zweck der Entwicklung
Austauscherharze mit sehr hoher Kapazität	Verkleinerte Anlagen verbesserter Durchsatz längere Laufzeiten
Thermisch stabile Harze	Behandlung heißer Lösungen (z. B. Kondensat)
Fouling-resistente Harze	Behandlung organisch verunreinigter Wässer
Spezialharze zur Adsorption organischer Verunreinigungen	Vorreinigung von Rohwässern Behandlung von Abwässern Reinigung verschiedener Produkte (z. B. Nahrungsmittel)
Strahlenresistente Harze	Kernenergie-Sektor
Harze mit geringem Regeneriermittelverbrauch	} Einsparung von Chemikalien
Thermisch und elektrisch regenerierbare Harze	
Harze mit hoher Metallselektivität	Hydrometallurgie, Herstellung von Reinstoffen, Abwasserbehandlung
Redox-Harze	Entoxygenierung von Wasser
In organischen nichtpolaren Medien wirksame Harze	Reinigungs-, Trenn- und Katalyseaufgaben in der org. Chemie
Feinkörnige Harze	Powdex-Verfahren
Harze mit Indikation des Beladungszustandes	Haushalts- und andere Kleinanlagen
Ionenaustauscher-Membranen	Elektrodialyse, selektive Dialyse, Brennstoffzellen

Auf Spezialprodukte von geringer Bedeutung wurde dabei bewußt verzichtet. Man sieht, daß wir hier vorzüglich Aufgabenstellungen anführen, die bereits in Angriff genommen und zum Teil auch schon recht weitgehend bearbeitet sind. Wir glauben aber, daß noch eine intensivere Beschäftigung notwendig sein wird, damit diese Harztypen praktisch optimal wirksam werden können.

Zur Erhöhung der Effektivität herkömmlicher Anlagen sollten Kapazität, Temperaturbeständigkeit, mechanische Festigkeit und Chemikalienresistenz der Standardharze erhöht werden. Das wird unter Umständen die Auffindung und Erprobung neuartiger Grundstrukturen, abweichend von dem jetzt vorzugsweise angewendeten System Styrol-Divinylbenzol, erfordern. Eine erhöhte Festigkeit wird vor allem dann erforderlich sein, wenn sich kontinuierlich arbeitende Anlagen durchsetzen, in denen das Harz bewegt und damit mechanisch stärker beansprucht wird.

Mit der zunehmenden Verbreitung von Kernkraftwerken werden namentlich an die zur Aufbereitung ausgebrannter Kernbrennstoffe eingesetzten Harze erhöhte Ansprüche bezüglich der Strahlenresistenz gestellt.

Bedeutungsvoll erscheint auch die weitere Vervollkommnung der Harztypen — es brauchen nicht unbedingt Ionenaustauscher zu sein — die zur Entfernung organischer Verunreinigungen aus Wasser geeignet sind.

Für das Powdex-Verfahren beginnt man bereits, spezielle feinkörnige Ionenaustauscher bereitzustellen.

Die Hydrometallurgie stellt ebenfalls besondere Ansprüche an die verwendeten Ionenaustauscher. Es wird nötig sein, neue, sehr selektive Harztypen zu entwickeln, die zum Einsatz bei komplizierten Trennoperationen, zur Hochreinigung von Metallen und zur Anreicherung in großer Verdünnung vorliegender Komponente geeignet sind.

Harze mit minimalem Regeneriermittelbedarf bzw. spezielle Typen, die nicht mehr, wie wir es gewöhnt sind, chemisch, sondern thermisch oder elektrisch regeneriert werden können, dürften für die Ökonomie von Ionenaustauscherprozessen sehr interessant werden.

Harze, die gegen Wasserinhaltsstoffe beständig sind, die bei den jetzigen Typen Abbauerscheinungen verursachen, werden notwendig, weil wir in zunehmendem Maße auf die Nutzung unreiner Wässer angewiesen sind.

Auch der wahrscheinlich zunehmende Einsatz von Austauschharzen in der Lebensmittelindustrie wird die Entwicklung neuer Typen erfordern.

Ebenso werden Ionenaustauscher in zunehmendem Maße als Hilfsmittel bei chemischen Prozessen in organischen Medien angewendet. Für derartige Zwecke scheint vor allem die Vervollkommnung der auch in nicht polaren organischen Medien wirksamen Harztypen notwendig zu sein.

Auf den Haupteinsatzzweck und die Bedeutung der Redox-Harze, nämlich die Entfernung von freiem Sauerstoff aus Wasser wurde bereits hingewiesen.

Ionenaustauscher, deren Beladungszustand vom Laien sofort erkannt werden kann, beispielsweise durch einen Farbumschlag bei der Erschöpfung, eröffnen ein weiteres Anwendungsgebiet in Kleinstanlagen. Ich denke dabei hauptsächlich an Haushaltsfilter zur individuellen Verbesserung des Trinkwassers, über die wir schon gesprochen hatten.

Unter den von der Form des Austauschers her neuen Einsatzgebieten hat sich bis jetzt die Anwendung von Ionenaustauschermembranen am stärksten durchgesetzt. Ich deutete bereits einige Verwendungsmöglichkeiten an und glaube, daß

sich ihre Zahl noch erheblich vermehren wird, wenn es gelingt, Membranen herzustellen, die neben guten elektrochemischen Eigenschaften eine gute mechanische Festigkeit und eine hohe Resistenz gegen aggressive Chemikalien haben.

Unter diesen Bedingungen ist nämlich mit einem ausgedehnten Einsatz der Membranen als Festelektrolyte bei elektrochemischen Prozessen zu rechnen. Als Beispiel möchte ich die Brennstoffzellen nennen, deren reifste Formen, die sogar bei der Weltraumfahrt schon eine Rolle gespielt haben, mit Ionenaustauschermembranen ausgerüstet sind [26]. Orientierende Versuche lassen auch darauf schließen, daß solche Membranen als selektive Diaphragmen bei Elektrolyseprozessen Bedeutung erhalten können.

Die Ionenaustauscherchemie wird also auch in der für die nächsten Dezennien zu erwartenden Steigerung der Industrieproduktion ihren festen Platz haben und in strukturbestimmenden Zweigen der Technik eine Schlüsselstellung einnehmen. Vor uns stehen also wichtige Aufgaben, und wir dürfen weder Zeit noch Arbeitskraft verlieren, wenn wir der Verantwortung nachkommen wollen, in die wir hineingewachsen sind.

### Literatur

- [1] H. S. THOMPSON: J. Roy. agr. Soc. **11** (1850), 68
- [2] J. T. WAY: J. Roy. agr. Soc. **11** (1850), 313
- [3] J. T. WAY: J. Roy. agr. Soc. **13** (1852), 123
- [4] B. A. ADAMS u. E. L. HOLMES: Soc. chem. Ind. Chem. and Ind. Trans. **54** (1935), 1–6
- [5] R. GRIESSBACH: Z. Ver. dtsh. Chem. Beiheft **31** (1939)
- [6] R. GRIESSBACH: Ang. Chem. **52** (1939), 215
- [7] F. HELFFERICH: „Ionenaustauscher“, Bd. 1 Weinheim 1955
- [8] R. KUNIN, F. Mc. GARVEY: Ind. Engng. Chem. **47** (1955), 565
- [9] G. F. D'ALELIO: USP 2 366 007 v. 11. 8. 1942
- [10] A. SKOGSEID: Dissertation, Oslo, 1948
- [11] R. KUNIN u. a.: Ind. Engng. Chem. Prod. Res. and Develop **1** (1962), 140
- [12] J. A. MARINSKY, L. E. GLENDENIN u. C. D. CORYELL: J. Am. Chem. Soc. **69**, 2781
- [13] A. GHIORSO u. a.: Phys. Rev. **98** (1953), 1519
- [14] D. H. SPACKMANN u. a.: Anal. Chem. **30** (1958), 1190
- [15] R. J. BLOCK: in „Ion Exchange, Theory and Application“ von F. C. NACHOD, New York, 1948
- [16] R. GRIESSBACH u. A. RICHTER: Koll. Z. **146** (1956), 119
- [17] GWF **102**, 4
- [18] GWF **103**, 785
- [19] H. ALMERS: „Entwicklungstendenzen in der Energiewirtschaft“, Leipzig, 1966
- [20] R. KUNIN u. B. VASSILIOU: Ind. Engng. Chem. Process Design. and Develop. **3** (1964), 4, 404
- [21] Chem. and Eng. News: July 1966, S. 46
- [22] Water Wastes Engng.: **3** (1966), 38
- [23] K. SCHOENEMANN: Chem. Ztg. Chem. App. **86**, 8, 247
- [24] Kunststoff-Rdsch.: **10** (1963), 1, 24
- [25] Chem. Engng. News: **40** (1962), 3, 61
- [26] Ch. Ing. Techn.: **38** (1966), 6, A 783

## Der Ionenaustausch — ein reaktionsgekoppelter Diffusionsvorgang

G. DICHEL

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

### *Zusammenfassung:*

Die Vorstellung, daß es sich beim Ionenaustausch um gewöhnliche Diffusionsvorgänge handelt, ist widerlegt worden. Der Ionenaustausch stellt vielmehr einen reaktionsgekoppelten Diffusionsvorgang dar, dessen allgemeine Behandlung auf Grund des CURIE'schen Theorems dargelegt wurde. Es folgt daraus:

- a) Die Filmdiffusion stellt einen Diffusionsvorgang in einem ternären System dar, der mit der Austauschreaktion an der Oberfläche des Austauschers gekoppelt ist.
- b) Die Partikeldiffusion stellt die Kopplung eines an den Haftstellen der Austauschermatrix sich einstellenden Gleichgewichts mit einem Diffusionsvorgang dar.
- c) Werden Ionen mit verschiedener Hydratation ausgetauscht, dann führt das bei der Umkehr des Austauschvorganges zum Phänomen des osmotischen Sprungs, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit sich sprunghaft ändert.
- d) Zwischen der Osmose und dem osmotischen Sprung gilt folgende Beziehung: Tritt bei der stationären Diffusion einer Lösung durch eine Membran Osmose, d. h. ein einseitiger Wassertransport auf, dann beobachtet man bei der nichtstationären Diffusion bei der Umkehr der Diffusionsrichtung den osmotischen Sprung.

### *Die reaktionsgekoppelte Diffusion bei Ionenaustauschern*

#### Der experimentelle Befund

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei Ionenaustauschern stehen uns zwei verschiedene Methoden zur Verfügung. Bei der ersten arbeitet man im stationären Zustand mit einem konstanten Konzentrationsgradienten und bedient sich zur Auswertung des ersten FICKSchen Gesetzes

$$J_i = D_i \text{grad } c_i, \quad (1)$$

wobei  $J_i$  den gemessenen Diffusionsstrom bedeutet; oder man arbeitet im nichtstationären Zustand und bestimmt den Diffusionskoeffizienten auf Grund des zweiten FICKSchen Gesetzes, dessen Parameterdarstellung mit  $J_i$  als Parameter durch die Gl. (1) und die Kontinuitätsbedingung

$$\frac{dc_i}{dt} = - \text{div } J_i \quad (2)$$

gegeben ist. Der letzteren Methode haben wir uns zum wiederholten Male bedient [1, 2].

Im allgemeinen sind die Diffusionskoeffizienten natürlich konzentrationsabhängig. Um die letztere Abhängigkeit zu bestimmen, muß man Reihenversuche in kleinen Konzentrationsintervallen machen [3]. Derartige Versuche haben wir beim Austausch des Kaliumions gegen das Lithiumion an Polystyrolsulfonsäureaustauschern durchgeführt, wobei wir bei der ersten Versuchsreihe (I) Membranen benutzten und im stationären Zustand arbeiteten, bei einer zweiten (II) Austauscherkugeln aus dem gleichen Material verwandten und im nichtstationären Zu-

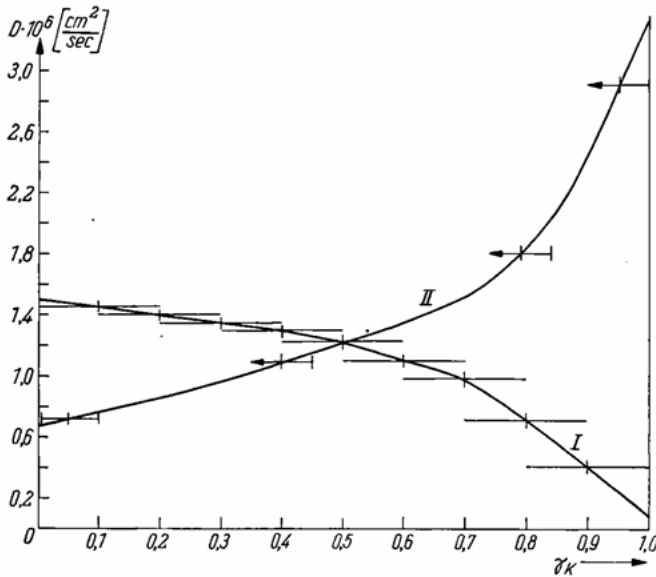


Abb. 1: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten beim System  $H_2O-KCl-LiCl$  vom Molenbruch bei der Partikeldiffusion

Kurve I nach dem 1. FICKSchen Gesetz bei Membranen

Kurve II nach dem 2. FICKSchen Gesetz bei Partikeln

stand arbeiteten. Demgemäß erfolgte die Auswertung der ersten Reihe nach dem ersten, die der zweiten nach dem zweiten FICKSchen Gesetz.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Abb. 1 dargestellt. Als Abszisse ist dabei der Molenbruch der  $K^+$ -Ionen aufgetragen — die Gesamtkonzentration war in allen Fällen  $1n$  —, als Ordinate der gemessene Diffusionskoeffizient. Die Höhe der eingetragenen Linien drückt dabei die Größe des Diffusionskoeffizienten aus, ihre Länge die bei der Messung durchlaufene Konzentrationsdifferenz. Die Pfeilspitzen deuten bei den Versuchen mit Austauscherpartikeln an, daß das Lithiumion in den Austauscher hineindiffundiert. Die durch die Mitte dieser Linien gezogenen Kurven stellen die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten dar.

Es wäre zu erwarten gewesen, daß sich die beiden Kurven innerhalb der Fehlergrenze zur Deckung bringen lassen. Statt dessen findet man ein völlig gegenläufiges

Verhalten der beiden aus den Versuchsreihen *I* und *II* ermittelten Diffusionskoeffizienten. Dafür gibt es im Prinzip zwei Erklärungsmöglichkeiten:

- a) Der Transport gehorcht nicht dem Fickschen Gesetz (1).  
 b) Die Kontinuitätsbedingung (2) ist nicht in der vorliegenden Form gültig.

Alternative a): „Nicht-Ficksche Diffusion“

Die Ficksche Gleichung muß dann durch eine allgemeine Stromgleichung der Form

$$J_i = \sum_{j=1}^3 l_{ij} \text{grad } \bar{\mu}_j \quad (3)$$

ersetzt werden, nach welcher der Strom  $J_i$  einer jeden Komponente von den Gradienten der elektrochemischen Potentiale  $\bar{\mu}_i$  aller Komponenten abhängig ist.

Wir betrachten jetzt in unserer Abbildung die Grenzfälle bei  $\gamma_1 \rightarrow 0$  und  $\gamma_2 \rightarrow 0$  (1 = Lithium, 2 = Kalium), wo eine Komponente, bezeichnen wir sie mit  $s$ , immer nur in Spuren vorhanden ist. Man stelle sich dabei vor, daß die seltene Komponente ursprünglich etwa in der Form eines Tropfens in einer homogenen Lösung der anderen Komponenten vorgelegen hatte und sich nach einiger Zeit ein Konzentrationsgradient  $\text{grad } c_s$  ausbildet. Da aber die Gradienten  $\text{grad } c_i$  der übrigen Komponenten sicher kleiner als der obige sein werden, und da  $\text{grad } \mu_i \sim dc_i/c_i$  ist, verschwinden wegen  $dc_s \simeq c_s \ll c_i$  in der Formel (3) aber alle Glieder  $\text{grad } \bar{\mu}_i$  außer dem Glied  $\text{grad } \bar{\mu}_s$ . Damit reduziert sich die allgemeine Stromgleichung an den Grenzen auf das Ficksche Gesetz, oder anschaulich gesprochen, breitet sich dabei die seltene Komponente mit der ihr eigentümlichen Geschwindigkeit in der praktisch homogenen Lösung der anderen Komponente aus.

Während also an den Grenzen das ternäre System zu einem quasibinären System entartet, treffen wir im übrigen Konzentrationsbereich auf ein verhältnismäßig kompliziertes Diffusionsgesetz, da der Strom jeder Partikel von den Gradienten aller Komponenten abhängt. Zu einer einfachen Näherung gelangt man, wenn man in der Matrix (2) alle Koeffizienten, außer den in der Diagonale stehenden, gleich Null setzt; dann bleibt in jeder Zeile nur ein einziges Glied übrig, im Falle eines Elektrolyten wird es durch den Gradienten des elektrochemischen Potentials dargestellt. Jede Zeile hat also die Form einer NERNST-PLANCKSchen Flußgleichung. Unter Anwendung der Elektroneutralitätsbedingung erhält man daraus Gleichung (4)

$$J_i = - \frac{[D_1 D_2 (c_1 + c_2)]}{D_1 \cdot c_1 + D_2 c_2} \text{grad } c_i, \quad (4)$$

wobei  $D_1$  und  $D_2$  die Ionenbeweglichkeiten der beiden Ionen 1 und 2 bedeuten.

Den in Klammern stehenden Ausdruck bezeichnet man als den Interdiffusionskoeffizienten. An den Rändern für  $c_i \rightarrow 0$  erhält man sofort

$$(D_{12})c_i \rightarrow 0 = D_i, \quad (5)$$

also das oben ausgesprochene Verhalten.

HELFFERICH, der die Flußgleichung (4) in der Austauschkinetik verwendet, hat die daraus folgende Bedingung (5) wie folgt ausgedrückt: „den stärksten Einfluß auf die Größe des Interdiffusionskoeffizienten übt das in geringerer Konzentration anwesende Ion aus“ [4].

Die Formulierung „Einfluß ausüben“ rührt daher, daß HELFFERICH „den Einfluß des elektrischen Feldes als den wichtigsten Faktor“ (4) bei Diffusionsvorgängen ansieht, und er führt das durch Gl. (5) zum Ausdruck gebrachte Verhalten eben auf die in Elektrolytlösungen auftretenden elektrischen Felder zurück. Er schreibt: „tatsächlich ergeben sich aus Rechnungen, in denen der Einfluß des elektrischen Feldes berücksichtigt wurde, sehr erhebliche Abweichungen gegenüber älteren Theorien, die diesen Effekt nicht berücksichtigen“. Natürlich liefert die obige Flußgleichung die Bedingung (5), aber diese Bedingung liefert auch die Interdiffusionstheorie ohne Berücksichtigung des elektrischen Feldes. Das hat bereits TAYLOR [5] im Jahre 1928 in seiner Interdiffusionstheorie der Elektrolyte bewiesen.

Die obigen Betrachtungen lehren also, daß an den Grenzen das ternäre System in ein binäres übergeht, gleichgültig, ob man dabei den vollständigen Ansatz (3) zugrunde legt, oder die NERNST-PLANCK'sche Gleichung (4). Daraus folgt, daß auch der Ersatz von Gl. (1) durch die allgemeine Gl. (3) oder (4) den obigen Effekt nicht zu erklären vermag. Vielmehr kommt man zu dem Schluß, daß zumindest an den Grenzen die beiden Kurven *I* und *II* zusammentreffen müssen. Unsere Versuche schließen das aber mit jeder Sicherheit aus. Daher müssen wir die Erklärung für ein solches Verhalten in einer Abweichung von der Form (2) der Kontinuitätsbedingung suchen.

#### Alternative b): Das „Haftstellenmodell“

Um den experimentellen Befund zu klären, bleibt nur noch übrig, die Kontinuitätsbedingung (2) dadurch zu variieren, indem wir in unserem Volumenelement Singularitäten, d. h. Quellen oder Senken für die Ionen 1 und 2 annehmen. Jede chemische Reaktion, die sich im Inneren des von der Kontinuitätsbedingung umschlossenen gedachten Raumes abspielt, verkörpert eine solche Quelle oder Senke. Im Falle des Ionenaustausches genügt es, anzunehmen, daß die Ionen während einer bestimmten Verweilzeit  $\tau_v$  an den Haftstellen fixiert sind und damit dem eigentlichen Diffusionsvorgang entzogen werden. Nach Ablauf dieser Zeit werden sie aktiviert und damit diffusionsfähig, bis sie wieder von einer Haftstelle eingefangen werden. Das wesentliche ist nun, daß wir die Stromgleichung (1) bzw. (3) oder (4), die vektoriellen Charakter trägt, wegen des CURIESchen Prinzips nur auf die aktivierten Ionen anwenden.

Die Unterscheidung zwischen den Ionen, die an Haftstellen fixiert sind, die sich also in Potentialmulden befinden und denjenigen, die sich frei bewegen, ist für das Folgende grundlegend; denn nur die letzteren tragen zum eigentlichen Diffusionsvorgang bei. Wir unterscheiden daher zwischen dem eigentlichen Diffusionsraum, wobei die Konzentration  $c_i^*$  der darin befindlichen Ionen die maßgebliche Größe

zur Beschreibung der Transportvorgänge ist und dem Raum, den die Potentialmulden in Anspruch nehmen. Den letzteren bezeichnen wir als den „Quellen-Senkenraum“, weil in diesem Raum die eine Ionensorte „versinkt“ und dafür im Austausch die andere Sorte „entspringt“. Wir nennen ihn auch den Reaktionsraum, weil der eigentliche Austauschvorgang im Grunde eine chemische Reaktion darstellt. Wir müssen jetzt aber beachten, daß letzterer Vorgang durch skalare Größen beschrieben wird, während der Diffusionsvorgang durch Vektoren beschrieben wird.

### Die Kopplung von Diffusion und Reaktion

Die Aufgabe, die Vektoren der Diffusionsströme mit den Skalaren der Reaktionsströme zu koppeln, geschieht mittels des Gauß'schen Satzes. Das soll zunächst an einem Beispiel erläutert werden. Ein Draht wird elektrisch geheizt. Die dabei dissipierte Energie stellt einen Skalar dar, das in der Umgebung sich dabei aufbauende Temperaturgefälle dagegen einen Vektor. Die Kopplung dieser beiden Größen geschieht in bekannter Weise mittels des GAUSS'schen Satzes. Zur Beschreibung des Temperaturgefälles darf natürlich wegen des CURIE'schen Prinzipes nur der Vektor des Wärmestromes dienen.

Um den GAUSS'schen Satz in der Austauschkinetik anwenden zu können, denken wir uns die Haftstellen der Austauschermatrix als singuläre Stellen und sie durch kleine Kugelflächen aus dem eigentlichen Diffusionsraum (Vektorraum) ausgeschlossen. Im freien Diffusionsraum beschreiben wir dann die Transportvorgänge mit den üblichen Stromvektoren und bezeichnen die dort vorhandenen Molmengen an Ionen der Sorte  $i$  mit  $n_i^*$  und deren Konzentration mit  $c_i^*$ . Innerhalb der von Haftstellen gebildeten Singularitäten findet die chemische Umsetzung statt, die durch eine skalare Reaktionsgleichung beschrieben wird. Dabei bezeichnen wir die Molmenge der an den Haftstellen gebundenen Ionen der Sorte  $i$  mit  $N_i^*$ , deren Konzentration mit  $C_i^*$ . Da aber das Volumen des eigentlichen Reaktionsraumes gar nicht definierbar ist, errechnen wir die Konzentrationen  $c_i^*$  und  $C_i^*$  durch Division von  $n_i^*$  und  $N_i^*$  durch das Gesamtvolumen  $V$ . Das ist berechtigt, weil, wie wir noch sehen werden, es immer nur auf das Konzentrationsverhältnis der beiden auszutauschenden Ionen ankommt.

Anstelle der Kontinuitätsbedingung erhält man bei Berücksichtigung dieses Tatbestandes jetzt den Ausdruck

$$\frac{\partial c_i^*}{\partial t} = - \operatorname{div} J_i - \frac{\partial C_i^*}{\partial t} . \quad (6)$$

Die Konzentrationsänderung wird jetzt nicht nur durch den zur Umrandung des Volumenelementes ein- und austretenden Strom  $J_i$  hervorgerufen, sondern auch noch durch die in die Singularitäten (Haftstellen) einmündenden bzw. dort entspringenden Ströme, die wir durch die damit verbundene Konzentrationsänderung  $C_i^*$  an den Haftstellen zum Ausdruck bringen. Das bedeutet einfach die Anwen-

dung der Kontinuitätsbedingung auf die durch kleine Kugelschalen aus dem Diffusionsraum ausgeschlossenen Reaktionszentren (Haftstellen). Verwandeln wir den rechterhand stehenden Divergenzausdruck mittels des GAUSSSchen Satzes in ein Oberflächenintegral, so erhalten wir bei kugelsymmetrischer Oberfläche

$$\iiint (\dot{c}_i^* + \dot{C}_i^*) dV = -J_i F. \quad (7)$$

$F$  bedeutet dabei die Oberfläche des Austauschers. Bevor wir uns aber dem in Abb. 1 dargestellten Falle zuwenden, wo die Partikeldiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wollen wir die Kopplung von Reaktion und Diffusion erst in einem einfachen Falle, nämlich bei der Filmdiffusion untersuchen. Letztere liegt bekanntlich bei niederen Konzentrationen der umgebenden Lösung vor ( $\simeq 0,01$  n) die erstere bei hohen Konzentrationen ( $\simeq 1$  n).

### Filmdiffusion

Im Gegensatz zur Partikeldiffusion, wo jede Haftstelle als eine individuelle Quellen-Senken-Anordnung wirkt, übernimmt bei der Filmdiffusion das Austauscherkorn als Ganzes eine solche Funktion. In diesem Falle können wir in Gl. (7) die Konzentrationen  $c_i^*$  und  $C_i^*$  als örtlich konstant ansehen und erhalten nach Integration unmittelbar die Koppelungsgleichung für den Diffusionsstrom  $J_i$  mit dem Reststrom  $\dot{C}_i$  nämlich

$$\dot{c}_i^* + \dot{C}_i^* \equiv \dot{C}_i = -\frac{F}{V} J_i \quad (i = 1, 2). \quad (8)$$

Da wir in diesem Falle nicht mehr zwischen  $c_i^*$  und  $C_i^*$  zu unterscheiden brauchen, schreiben wir dafür  $\dot{C}_i$ . Man erhält quantitative Ergebnisse, wenn man die Diffusion in einem ternären System unter Verwendung der Gl. (3) beschreibt [7]. Dabei beziehen sich die Ströme  $J_1, J_2, J_3$  der Reihe nach auf die beiden auszutauschenden Ionen und das Gegenion,  $\bar{\mu}_i$  bedeuten in derselben Reihenfolge deren elektrochemische Potentiale und  $l_{ij}$  irgendwelche Koeffizienten. Nach Berücksichtigung aller Nebenbedingungen erhält man schließlich [7] die einfachen Formeln

$$J_i = -D_i(c_i - \bar{c}_i), \quad (i = 1, 2). \quad (9)$$

Darin sind die  $D_i$  Funktionen der allgemeinen Transportkoeffizienten  $l_{ij}$ , wobei zur Beschreibung eines ternären Systems letzten Endes 3 unabhängige Koeffizienten erforderlich sind.

Die Kopplung von Diffusion und Reaktion geschieht nun einfach in der Weise, indem man den aus dem Austauscher austretenden Strom  $J_i$ , der durch die Gl. (8) gegeben ist, in den Diffusionsstrom an der austauscherseitigen Begrenzung übergehen läßt. Das liefert

$$\dot{C}_i = \frac{F}{Vl} \cdot D_i(c_i - \bar{c}_i) \quad (i = 1, 2). \quad (10)$$

Dabei nimmt man an, daß die Konzentrationen der beiden Kationen 1 und 2 innerhalb des Films der Dicke  $l$  sich linear von den Lösungskonzentrationen  $c_i$  bis zu den Konzentrationen  $\bar{c}_i$  an der Oberfläche des Austauschers ändern. Die Konzentrationen  $\bar{c}_i$  wiederum sind durch das chemische Gleichgewicht bedingt, das wir im Falle einwertiger Ionen, auf die wir uns hier beschränken wollen, durch das Massenwirkungsgesetz

$$\frac{\bar{c}_1 C_2}{\bar{c}_2 C_1} = K \quad (11)$$

zum Ausdruck bringen. Stellt sich das chemische Gleichgewicht rasch gegenüber dem Diffusionsablauf ein, dann liefert die Integration der Differentialgleichungen (10) den Ausdruck

$$\ln \frac{C_1 - C_1^\infty}{C_1^0 - C_1^\infty} + \kappa \frac{C_1 - C_1^0}{C_1^\infty} = \tau t, \quad (12)$$

wobei  $C_1^0$  bzw.  $C_1^\infty$  die Ausgangs- bzw. Endkonzentrationen bedeuten, und  $C_1$  die Konzentration im Zeitpunkt  $t$  [7]. Die Konstanten  $\tau$  und  $\kappa$  sind verwickelte Funktionen der Gesamtkonzentrationen  $c$  und  $C$ , ferner der Endkonzentration  $C_1^\infty$  mit  $F$ ,  $V$ ,  $l$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  und  $K$  als Koeffizienten. Als Maß für die Geschwindigkeit des Ablaufes kann man die Halbwertszeit

$$t_h = \frac{1}{\tau} \ln 2 + \frac{\kappa}{2\tau} \left( 1 - \frac{C_1^0}{C_1^\infty} \right) \quad (13)$$

ansehen. Führt man die Messungen in kleinen Konzentrationsintervallen durch, wo  $C_1^0 \simeq C_1^\infty$  ist, so kann man in Gl. (13) das zweite Glied auf der rechten Seite vernachlässigen. Da die Theorie für  $\tau$  den Wert

$$\tau = \frac{F c C D_1 D_2 K}{V l [C_1^\infty (1 - K) + C K] [D_1 C_1^\infty - D_2 C_1^\infty K + D_2 C K]} \quad (14)$$

liefert und darum bis auf die Filmdicke  $l$  alle Größen meßbar sind, gestattet diese Formel bei Kenntnis der Werte der Diffusionskoeffizienten  $D_1$  und  $D_2$  den Verlauf der Halbwertszeit als Funktion von  $C_1^\infty$  bzw. des Molenbruches bis auf einen konstanten Faktor zu berechnen.

Für das Verhältnis der Halbwertszeiten an den beiden Grenzen erhält man aus (13) und (14)

$$(t_h)_{C_1 \rightarrow 0} : (t_h)_{C_2 \rightarrow 0} = \frac{D_2}{D_1} [K_{C_1 \rightarrow 0} \cdot K_{C_2 \rightarrow 0}]. \quad (15)$$

Dabei ist berücksichtigt, daß die Gleichgewichtskonstante  $K$  selbst noch eine Funktion der Zusammensetzung ist. Da sich die reziproke Halbwertszeit als ein

Interdiffusionskoeffizient interpretieren läßt, kommt man für  $K = 1$ , also beim Fehlen einer Selektivität zu dem unter Abschnitt 1.2. besprochenen Ergebnis zurück, also zu der Formel (5). Das Vorhandensein einer Selektivität führt aber, da die Gleichgewichtskonstante quadratisch in die Formel (15) eingeht, im allgemei-

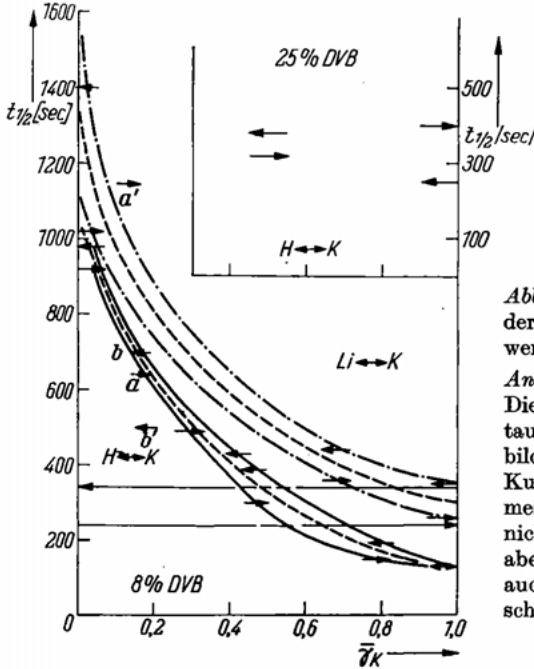


Abb. 2: Konzentrationsabhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit (Halbwertszeit) bei der Filmdiffusion

Anmerkung zu Abb. 2:

Die Werte für den 25% DVB-Austauscher sind rechts oben in der Abbildung zu finden. Da für jeden Kurvenast mit zwei Meßpunkten gemessen wurde, sind die Kurven selbst nicht eingezeichnet. Man erkennt aber, daß sich diese, wie man sie auch immer zeichnet, auf jeden Fall schneiden müssen.

nen zu erheblichen Abweichungen gegenüber dem einfachen Diffusionsablauf. Das sollen die folgenden Experimente zeigen.

Untersucht wurde dabei neben dem System  $H' - K'$  ebenfalls das System  $Li' - K'$ . Letzteres wurde deshalb ausgewählt, weil hier die Diffusionskonstanten des ternären Systems aus Messungen von DUNLOP [8] bekannt sind. Die Ergebnisse sind in der Abb. 2 graphisch wiedergegeben. Man erkennt aus der Abbildung, daß Hin- und Rückreaktion nicht zusammenfallen. Diese Aufspaltung kehrt sich um, wenn die Gleichgewichtskonstante von  $K > 1$  nach  $K < 1$  wechselt. Das ist tatsächlich der Fall bei einem 25% vernetzten Austauscher, bei welchem für den Austausch  $H' \rightarrow K'$  bei  $\gamma = 0,89$   $K = 1$  ist; bei höheren  $\gamma$ -Werten ist  $K < 1$  bei kleineren  $K > 1$ . Aus der Abb. 2 erkennt man, daß in diesem Falle die Kurven der Diffusionskoeffizienten für Hin- und Rückreaktion sich zwangsläufig schneiden müssen. Die eingezeichnete Mittelkurve ist beim  $Li' - K'$ -Austausch nach der Formel (13) und (14) mit einem Wert von  $l = 2,5 \cdot 10^{-3}$  cm theoretisch errechnet, wobei die von DUNLOP [8] gemessenen ternären Diffusionskoeffizienten der Berechnung von  $D_1$  und  $D_2$  zugrunde gelegt wurden [7]. Man sieht, daß die vorliegende Theorie innerhalb der Fehlergrenze die Meßresultate richtig wiedergibt.

Im übrigen liefert die ältere Theorie von ADAMSON und GROSSMAN [9], die von einem phänomenologischen Ansatz ausgeht, bei entsprechender Interpretation der phänomenologischen Koeffizienten dieselben Endformeln. Das ist deshalb wichtig, weil diese Autoren den Einfluß der elektrischen Felder außer Acht lassen und ist in Übereinstimmung mit der Interdiffusionstheorie der Elektrolyte [6].

Zum Schluß wollen wir noch ein paradox anmutendes Ergebnis aus unserer Experimentenserie bringen. Führt man die eben beschriebenen Versuche an einer Membran durch, und mißt man jetzt die Abhängigkeit der Ionenströme von der mittleren Konzentration, dann stellt man fest, daß diese völlig konzentrationsunabhängig sind. An die Stelle der starken Konzentrationsabhängigkeit im Falle der nichtstationären Filmdiffusion, tritt jetzt eine Konstanz bei der stationären Filmdiffusion. Hier liegt eine mathematische Trivialität vor. Die Bedingung für die stationäre Diffusion bedeutet, daß die Konzentrationen an allen Stellen konstant sein müssen. Damit ist aber  $(c_i - \bar{c}_i)/l$  in Gl. (10) ebenfalls eine Konstante. Da aber nach der Theorie die Koeffizienten  $D_i$  nur von den konstanten Koeffizienten des Schemas (3) abhängen, sind die Ströme  $J_i$  nur Funktionen von Konstanten und damit selbst konstant. Die im Bereich der Partikeldiffusion bei diesen Versuchen gefundene starke Konzentrationsabhängigkeit (Abb. 1) steht dazu natürlich nicht im Widerspruch. Die obigen Überlegungen bzgl. der Konstanz der  $l_{ij}$ -Werte des Schemas (3) werden jetzt hinfällig.

### Die Partikeldiffusion

Bei hohen Außenkonzentrationen tritt als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Diffusion der Ionen durch den Austauscher in Erscheinung. Jetzt müssen wir das innere Gleichgewicht berücksichtigen, d. h. die Tatsache, daß die Ionen erst aus den in Abschnitt 1.3. beschriebenen Potentialmulden gehoben werden müssen, bevor sie überhaupt diffusionsfähig sind. Dieser Vorgang ist mit der Zufuhr einer bestimmten Aktivierungsenergie verbunden. Da diese sicher für die verschiedenen Ionen verschieden groß angenommen werden muß, resultiert daraus eine verschiedene Selektivität für die verschiedenen Ionen, die wir durch das Massenwirkungsgesetz in der Form

$$\frac{c_2^* C_1^*}{c_1^* C_2^*} = K^* \quad (16)$$

zum Ausdruck bringen.  $K^*$  bedeutet dabei die innere Massenwirkungskonstante. Wir bilden das Differential des obigen Ausdrucks

$$dK^* = \frac{c_2^*}{C_2^* c_1^*} dC_1^* - \frac{C_1^* c_2^*}{C_2^{*2} c_1^*} dC_2^* + \frac{C_1^*}{C_2^* c_1^*} dc_2^* - \frac{C_1^* c_2^*}{C_2^* c_1^{*2}} dc_1^* = 0 \quad (17)$$

und da wegen der Beziehung

$$C^* = C_1^* + C_2^* \quad \text{bzw.} \quad c^* = c_1^* + c_2^*, \quad (18)$$

aber  $dC_1^* = -dC_2^*$  und  $dc_1^* = -dc_2^*$  ist, erhalten wir, wenn wir noch die Molenbrüche  $\Gamma_i = C_i^*/C^*$  und  $\gamma_i = c_i^*/c^*$  einführen

$$\frac{dC_i^*}{C^*\Gamma_1\Gamma_2} = \frac{dc_i^*}{C^*\gamma_1\gamma_2}. \quad (19)$$

Formt man mittels der Beziehung  $K = (\Gamma_1/\gamma_1)(\Gamma_2/\gamma_2)$  um, so erhält man

$$dC_i^* = \frac{C^*}{c^*} \left( \frac{1 - \Gamma_i}{1 - \gamma_i} \right)^2 \cdot K^{*(-1)^i} dc_i^*. \quad (20)$$

Diese Gleichung stellt die Änderung der Konzentration  $dC_1^*$  des gebundenen Ions in Abhängigkeit von der Änderung der Konzentration des freien Ions bei einer Variation der ionischen Zusammensetzung dar. Setzen wir dieses Differential in Gl. (6) ein, so erhalten wir

$$\frac{\partial c_i^*}{\partial t} \left[ 1 + \frac{C^*}{c^*} \left( \frac{1 - \Gamma_i}{1 - \gamma_i} \right)^2 K^{*(-1)^i} \right] = -\operatorname{div} J_i. \quad (21)$$

Bei der Partikeldiffusion stellt also die Gl. (21) die gesamte Divergenz eines Volumenelementes dar, die sich einerseits unmittelbar aus der Konzentrationsänderung  $dc_i^*/dt$  ergibt, andererseits mittelbar aus der damit gekoppelten Austauschreaktion.

Es sei bemerkt, daß auf Grund der Ableitung diese Beziehung nur Gültigkeit hat, wenn sich das chemische Gleichgewicht schnell gegenüber dem Diffusionsablauf einstellt.

Wir wenden auf den Diffusionsvorgang der beiden Ionen  $J_1$  und  $J_2$  die TAYLORsche Diffusionstheorie der Elektrolyte [5] an, nach welcher der Diffusionsstrom  $J_i$  vom Gradienten des chemischen Potentials des neutralen Elektrolyten abhängig ist. Demnach können wir schreiben

$$J_i = -D \operatorname{grad} c_i^*. \quad (22)$$

Dabei wird das CURIESche Prinzip berücksichtigt, indem wir den Strom  $J_i$  nur vom Gradienten der Konzentration der freien, aktivierten Ionen abhängig betrachten.  $D$  bedeutet den wahren Diffusionskoeffizienten, der im allgemeinen noch als eine Funktion der Konzentration zu betrachten ist. Setzt man die Gleichung (22) in (21) ein, so erhält man, wenn man sich auf kleine Konzentrationsintervalle beschränkt, um mit konstanten Diffusionskoeffizienten rechnen zu können

$$\frac{\partial c_i^*}{\partial t} = \left[ \frac{D}{1 + \frac{C^*}{c^*} \left( \frac{1 - \Gamma_i}{1 - \gamma_i} \right)^2 K^{(-1)^i}} \right] \operatorname{grad} c_i^*. \quad (23)$$

Den in den eckigen Klammern stehenden Ausdruck können wir als scheinbaren Diffusionskoeffizienten bezeichnen. Da die in Gl. (23) vorkommende Größe  $c_i^*$ , d. h. die Konzentration des freien Ions  $i$  aber keine Meßgröße ist, müssen wir sie noch durch die Gesamtkonzentration ausdrücken. Mittels der Beziehung

$$dC_i = dC_i^* + dc_i^* \quad (24)$$

und der Gleichung (20) kann man sich leicht überzeugen, daß man wegen der Proportionalität der Größe  $c_i^*$  und  $C_i$  die erstere in der Gl. (23) einfach durch die letztere ersetzen kann.

Ist nun  $C \gg c$ , d. h. befindet sich die überwiegende Zahl der Ionen im Durchschnitt in den Potentialmulden, dann liefert Gl. (23) das Grenzgesetz

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial t}\right)_{\gamma_1 \rightarrow 0} : \left(\frac{\partial C_2}{\partial t}\right)_{\gamma_2 \rightarrow 0} = \frac{D_{\gamma_1 \rightarrow 0}}{D_{\gamma_2 \rightarrow 0}} [K_{\gamma_1 \rightarrow 0}^* \cdot K_{\gamma_2 \rightarrow 0}^*], \quad (25)$$

das formal mit dem Grenzgesetz (15) übereinstimmt. Da wir das Verhältnis  $D_{\gamma_1 \rightarrow 0} / D_{\gamma_2 \rightarrow 0}$  aus den Membranmessungen (Abb. 1, Kurve I) kennen, können wir aus Kurve II das in Gl. (25) rechterhand stehende Geschwindigkeitsverhältnis ermitteln und daraus die mittlere innere Gleichgewichtskonstante zu  $K = 5,8$  ermitteln. In dieser steckt das Gleichgewicht der inneren Lösung zu dem als feste Mischphase aufgefaßtem Haftstellengerüst.

### *Der osmotische Sprung der Diffusionskoeffizienten*

#### Allgemeines

Der Einfluß der Haftstellenbindung beschränkt sich nun keineswegs auf die oben geschilderte Kinetik. Es treten vielmehr noch zwei weitere Effekte hinzu, die den Reaktionsablauf in einem ganz ungewöhnlichen Maße beeinflussen. Einen davon wollen wir ausführlich besprechen. Wir haben bislang nämlich verschwiegen, daß man bei den Messungen der nichtstationären Partikel-Diffusion im Differentiellen, d. h. in kleinen Konzentrationsintervallen nicht eine Kurve II erhält, wie wir das in unserem Diagramm angegeben haben, sondern 2 voneinander unabhängige Äste (siehe Abb. 3). Der eine höherliegende Ast — und das ist der von uns in der Abb. 1 dargestellte — beschreibt den Ablauf, wenn damit ein Quellvorgang verbunden ist, der tieferliegende den Ablauf in Richtung der Schrumpfung.

Wir wollen dieses Phänomen beim Austausch  $H^+ - K^+$  besprechen und betrachten zunächst die Verhältnisse im Diagramm Abb. 2 bei der Filmdiffusion im Bereich  $\gamma_K = 0,2$ , wo der Pfeil  $a$  die Reaktion in Richtung höherer  $K^+$ -Werte, der Pfeil  $b$  die Reaktion in Richtung niedrigerer  $K^+$ -Werte veranschaulicht. Wiederholt man diesen Versuch im Bereich der Partikeldiffusion ( $c \simeq 1$  n), dann hebt sich der

Pfeil *a* in die Lage *a'*, während der ursprünglich höher liegende Pfeil *b* in die Lage *b'* absinkt. Diese Aufspaltung beruht, wie wir im folgenden zeigen werden, auf einem Koppelungseffekt der Wassersorption mit dem Austauschvorgang.

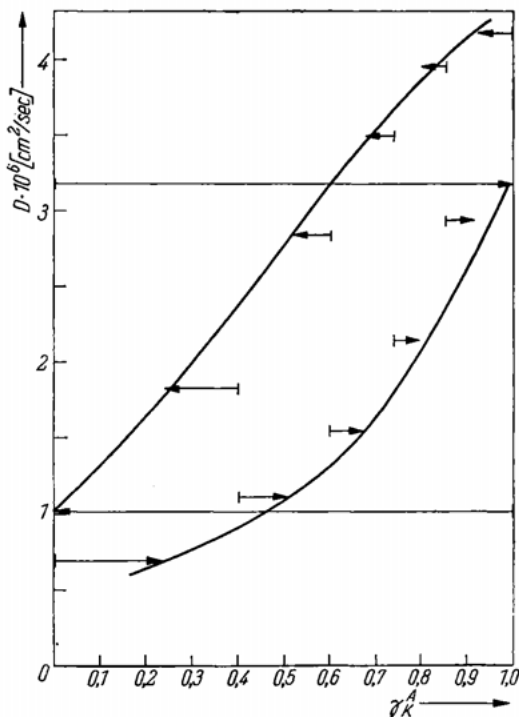


Abb. 3: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei der Partikeldiffusion beim System K—H

### Die osmotische Koppelung

Wir wissen nämlich aus der Erfahrung, daß der Ionenaustausch immer mit einer Änderung eines strukturell gebundenen Wasseranteils verbunden ist. Das wurde auf Grund thermodynamischer [10], kalorimetrischer [11], dielektrischer [12] und Infrarotmessungen [13] festgestellt. Werden mit dem Ion 1  $\alpha_1$  Moleküle des Lösungsmittels in den Potentialmulden gebunden, mit dem Ion 2 dagegen  $\alpha_2$  Molekeln, so bezeichnen wir mit

$$\alpha_{st} = \alpha_1 - \alpha_2 \tag{26}$$

den statischen Osmosefaktor beim Austausch von  $I_2$  gegen  $I_1$ . Falls dagegen eine neutrale Molekel unter Wasseraufnahme sorbiert wird, drückt die Anzahl der dabei sorbierten Molekeln bereits den Osmosefaktor aus.

Die Wassersorption unterliegt einem Gleichgewicht, das heterogener Natur ist und das sich zwischen der „Porenlösung“ und den darin befindlichen aktivierten

Ionen einerseits, dem Netzwerkgerüst mit den daran sorbierten Ionen bzw. Molekeln andererseits einstellt. Das letztere System fassen wir als eine feste Mischphase auf, wobei an jeder Haftstelle eine bestimmte Anzahl von Wassermolekülen gebunden ist. Ändert sich ein in einem herausgegriffenen Volumenelement durch Austausch die Haftstellenkonzentration um  $\dot{C}^*$ , so führt das zu einer Änderung der Wasserkonzentration, für welche die Umsatzbedingung

$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = -\alpha_d \frac{\partial C_1^*}{\partial t} \quad (27)$$

gilt. Darin bedeutet  $\alpha_d$  den dynamischen Osmosefaktor, für den

$$\alpha_d \leq \alpha_{st} \quad (28)$$

gilt und wobei das Gleichheitszeichen nur im idealisierten Grenzfall des unendlich langsamen Ablaufes gilt.

Je nach dem in welcher Richtung der Vorgang abläuft, führt das zu einer Verdünnung oder einer Konzentrierung in der Diffusionsphase. Die damit pro Volumeneinheit dieser Phase zugeführte (oder entzogene) freie „Quellungsenthalpie“ beträgt beim Austausch von  $dn_1$  Ionen wegen Gl. (27)

$$F_q = \Delta\mu_L \frac{dn_L}{V} = -\Delta\mu_L \alpha \frac{dC^*}{dt}. \quad (29)$$

Diese Energie wird dort dissipiert und führt zu einer zusätzlichen Entropieerzeugung, für die man auf Grund der GIBBS-DUHEM-Gleichung

$$c_R \delta\mu_R + c_L \delta\mu_L = 0, \quad (30)$$

auch schreiben kann

$$T \left( \frac{\partial s}{\partial t} \right)_L = -\Delta\mu_R \alpha \frac{c_R}{c_L} \frac{\partial C_1^*}{\partial t}. \quad (31)$$

Dadurch erhöht sich die gesamte Entropieerzeugung infolge der chemischen Reaktion auf

$$T \left( \frac{\partial s}{\partial t} \right)_R = \Delta\mu_R \left( 1 + \alpha \frac{c_R}{c_L} \right) \frac{\partial C_1^*}{\partial t}. \quad (32)$$

Dieser Ausdruck stellt, wie üblich, das Produkt einer treibenden Kraft mit einem Strom dar. Da man in Gl. 21 den Strom  $J_i$  proportional dieser treibenden Kraft annimmt, erscheint diese beim Vorhandensein einer Wasserreaktion um den rechterhand in Gl. (32) in Klammern stehenden Faktor erhöht und Gl. (23)

liefert jetzt

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \left[ \frac{D \left( 1 + \alpha \frac{c_R}{c_L} \right)}{1 + \frac{C^*}{c^*} \left( \frac{1 - \Gamma_i}{1 - \gamma_i} \right)^2 K^{*(-1)^i}} \right] \text{grad } C_i. \quad (33)$$

Das Vorzeichen von  $\alpha$  wird nun negativ, wenn man die Reaktion in der Richtung ablaufen läßt, daß das Wasser dem Diffusionsraum entzogen wird. Daraus folgt daß der Diffusionskoeffizient bei der Umkehr des Reaktionsablaufes um den Betrag

$$\Delta D = D^* \left( 1 + 2\alpha \frac{c_R}{c_L} \right) \quad (34)$$

kleiner wird. Diese Größe nennen wir den osmotischen Sprung des Diffusionskoeffizienten. Dabei bedeutet  $D^*$  den scheinbaren Diffusionskoeffizienten ohne

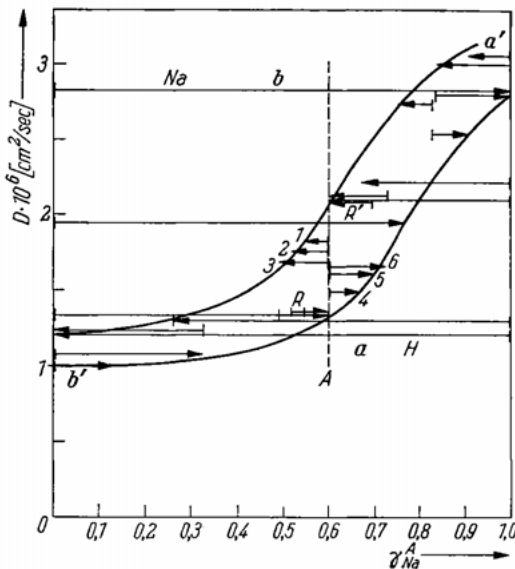


Abb. 4: Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei der Partikeldiffusion beim System  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$

Wasserreaktion. Unsere Versuche am System  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ , die in Abb. 4 dargestellt sind, liefern den Wert  $\Delta D = 0,35 D^*$  und dieser Wert ist im Konzentrationsbereich von  $\gamma = 0,1$  bis  $\gamma = 0,8$  tatsächlich unabhängig vom Molenbruch. Die übrigen Meßwerte betragen  $\alpha_{st} = 2,85$ ,  $c_R/c_L = 1:9$ . Daraus errechnet sich  $\alpha_d : \alpha_{st} = 0,63$ .

### Die Osmose

Das wichtigste Ergebnis unserer Untersuchungen ist die Tatsache, daß wir einen Schalter gefunden haben, der es uns gestattet die chemische Reaktion ein- und auszuschalten: nämlich bei der stationären Diffusion ist sie ausgeschaltet, beim

nichtstationären Vorgang eingeschaltet. Dennoch macht sich die chemische Reaktion auch bei der stationären Diffusion bemerkbar. Wandern nämlich durch einen festen Querschnitt der Membran von links nach rechts  $J_1$ -Ionen und in umgekehrter Richtung das Äquivalent an  $J_2$ -Ionen, so stellt dieser Vorgang eine Haftstellenpermutation dar, bei der laufend Ionen  $J_1$  von linkerhand liegenden Potentialmulden, im Austausch gegen Ionen  $J_2$ , in rechterhand liegende Potentialmulden überwechseln. Bei der damit gekoppelten Wasserreaktion werden nun pro Permutation eines Mols an Ionen  $\alpha_d$  Mole Wasser links von dem ins Auge gefaßten Querschnitt desorbiert und rechts davon sorbiert. Das führt zu einer starken Störung des chemischen Potentials des Wassers im Diffusionsraum beiderseits des ins Auge gefaßten Membranquerschnitts, die durch den Nachtransport des Wassers wieder ausgeglichen wird. Dieser Effekt kann als eine Überführung der Quellungsentropie aufgefaßt werden, für die mit Gl. (2) und (29) die Beziehung

$$T \left( \frac{\partial s}{\partial t} \right)_q = J_L \Delta \mu_L = J_1 \alpha_d \Delta \mu_L \quad (35)$$

folgt, wenn  $\Delta \mu_L$  jetzt die durch die Störung hervorgerufene chemische Potentialdifferenz des Wassers bedeutet. Der so zustande kommende Wassertransport ist weiter nichts, als die mit dem Ionentransport einhergehende Osmose; diese ist demnach singulären Ursprungs und kommt im Prinzip dadurch zustande, daß die Haftstellen in wechselseitiger Folge bald als Wasserquellen fungieren, bald als Wassersenken. Wird  $\alpha = 0$ , so verschwindet dieser Effekt; er verschwindet aber auch dann, wenn keine Wechselwirkung der Ionen mit den Haftstellen vorhanden ist, diese also frei in der Porenlösung diffundieren.

Dieser osmotische Wasserstrom führt nun zu den bekannten elektrokinetischen Erscheinungen, also insbesondere zum Aufbau eines elektrischen Strömungspotentials, das wieder auf die Ionenströme rückwirkt. Die formale Beschreibung dieser Vorgänge ist bekannt [14]. Es soll hier nur erwähnt werden, daß das Verhältnis von  $\alpha_d : \alpha_{st}$  eng mit der Osmose zusammenhängt.

#### Die Labilitäten

Die vorliegenden Überlegungen gelten nur in unmittelbarer Nähe des Gleichgewichts. Bei größeren Störungen tritt ein Effekt hinzu, der ebenfalls dem Chemismus der Austauscher entspringt. Bekanntlich faßt man den Ionenaustauscher als einen Polyelektrolyten auf, wobei dessen ionisch verursachte Dampfdruckerniedrigung durch den sich bei der Wassersorption einstellenden Quellungsdruck kompensiert wird; dadurch wird die Wasseraufnahme, die bei einem gewöhnlichen Elektrolyten erst bei unendlicher Verdünnung erreicht wird, begrenzt. Diese thermodynamisch bedingte Wassersättigung [15] bringt es mit sich, daß der stärker aufgequollene H'-Austauscher einen geringeren Quellungsdruck besitzt, als die schwächer gequollene Na'-Form. Offensichtlich wird hier durch Wasserstoffbrückenbildung die Vernetzung zusätzlich verstärkt. Auf keinen Fall darf

man den Quellungsdruck im Austauscher mit einer einfachen Feder beschreiben [16], sondern mit einer Feder von variabler Elastizität. Dieser Umstand führt nun zu Labilitätseffekten, von denen wir hier ein Beispiel bringen wollen.

Bringt man einen Na<sup>+</sup>-Austauscher in Säure, so läßt sich die Oberflächenzone zunächst in die H<sup>+</sup>-Form um, während die Kernzone noch in der Na<sup>+</sup>-Form weiter existiert. Die äußere Zone quillt jetzt auf, wobei aber der Druck dort absinkt, während er im Inneren noch den ursprünglichen hohen Wert besitzt. Die Folge davon ist ein starker Wasserstrom vom Inneren in die Randzone, wobei sich wieder ein starkes Strömungspotential aufbaut, das zu weiteren Effekten Anlaß gibt. Beobachtet man nun den bei diesem Vorgang stattfindenden Quellungsvorgang, etwa mittels eines Mikroskops, so findet man anstelle der zu erwartenden Quellung zunächst eine Schrumpfung, die dann erst langsam in eine Quellung übergeht. [17, 18]. Es ist deshalb nicht verwunderlich, wenn die beim vollständigen Austausch gemessenen Diffusionskoeffizienten ein ganz anderes Verhalten zeigen, wie die im Differentiellen gemessenen. Das zeigt die Abb. 4, wo man erkennt, daß das Verhältnis der „integralen“ Diffusionskoeffizienten  $D_H:D_{Na}$ , das durch die Höhe der ausgezogenen Linien  $a$  und  $b$  dargestellt wird, sich genau entgegengesetzt verhält zu dem durch die Höhe der Pfeile  $a'$  und  $b'$  dargestellten Verhältnis der im Differentiellen gemessenen Diffusionskoeffizienten. Die Theorie dieser Vorgänge zu bringen, würden den Rahmen dieser Darlegungen weit übersteigen und kann nur im Zusammenhang mit der vollständigen Beschreibung der osmotischen Vorgänge erfolgen.

### Literatur

- [1] G. DICKEL u. H. GRIMMEIS: J. de chim. phys. et de physicochim., **biol.** 17 (1958), 1
- [2] G. DICKEL u. E. HÜBNER: Z. Kolloid. **179** (1961), 60
- [3] G. DICKEL u. D. KÖRNER: Z. phys. Chem. N. F. **58** (1968), 64
- [4] F. HELFFERICH: „Ion Exchange“, Mc Graw-Hill Book Comp., Inc., 1962 oder „Ionenaustauscher“, Verlag Chemie, Weinheim, 1959 (S. 253)
- [5] P. B. TAYLOR: J. Physik. Chem. **31** (1927), 1478
- [6] G. E. BOYD, A. W. ADAMSON u. L. S. MEYERS: J. Am., Chem. Soc., **69** (1947) 2836.
- [7] K. BUNZL u. G. DICKEL: Z. Naturforschung, eingereicht
- [8] P. J. DUNLOP: J. physik. Chem. **68** (1964), 3062
- [9] A. W. ADAMSON u. J. J. GROSSMANN: J. Chem. Phys. **27** (1949), 1002
- [10] E. GLÜCKAUF u. G. P. KITT: Proc. Roy. Soc. (London) **A**, **228** (1955), 322
- [11] G. DICKEL, H. DEGENHARDT, K. HAAS u. J. W. HARTMANN: Z. Physik. Chem. NF. **20** (1960), 121
- [12] G. DICKEL u. K. BUNZL: Makromol. Chem. **79** (1964), 54
- [13] G. ZUNDEL u. A. MURR: Z. Physik. Chem. NF **54** (1967), 49  
G. ZUNDEL: „Polyelectrolyte membranes — IR-investigations of hydration and intermolecular interaction“, — Academic Press, New York, im Druck
- [14] R. SCHLÖGL: „Stofftransport durch Membranen“, Dr. D. Steinkopf, Darmstadt, 1964
- [15] G. DICKEL u. K. BUNZL: Z. Physik. Chem. **39** (1963), 198
- [16] H. P. GREGOR: J. Amer. Chem. Soc. **78** (1951) 692
- [17] C. PULIDO: Acta Chemica Scandinavia **10** (1956), 49
- [18] G. DICKEL u. K. RICHTER: J. of Polymer Science, im Druck.



## Some Aspects of Ion Exchanger Structure and Synthesis

J. R. MILLAR, M. A., F.R.I.C.

The Permutit Co. Ltd., U. K., London

Over the past thirty years advances in polymer science have resulted in the development of ion-exchangers from the early condensation resins to the sophisticated present-day materials, the ionogenic groups and internal structures of which can be modified to enable them to be used to their best advantage. Although few present-day applications were not already foreseen by Adams and Holmes, the work of the British school on the relation of properties to crosslinking, and its more recent extension to cover the effects of polymer microstructure, in which the author and his colleagues have been interested for a number of years, has aided the design of resins for particular conditions of service.

In this talk attention is directed to particular aspects of the research into resins and their structure which have occupied the author and his colleagues — the problems of network entanglement and heterogeneity of microstructure, the synthesis and properties of macroporous exchangers, anion exchange equilibria, and the search for more homogeneous structures.

The thirty years of ion-exchangers which are the theme of our symposium have, in one sense, been years of tremendous development. In another, there is little done today by ion-exchange resins that was not foreshadowed in the classic paper by Adams and Holmes delivered in December 1934 to a meeting of the Society of Chemical Industry in London.

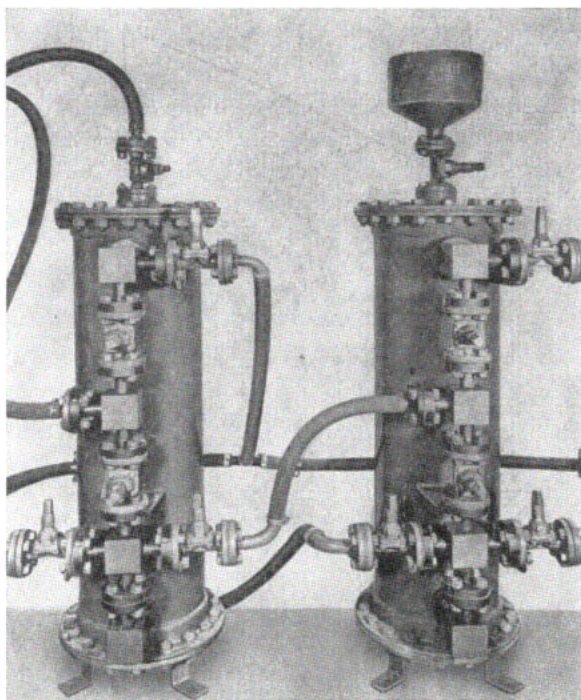
This paper was the result of their research on phenol- and amine-formaldehyde condensation products at the former Chemical Research Laboratory at Teddington, and was published in the Transactions of the Society of Chemical Industry in January 1935 [1]. I should like, if I may, to quote two short passages from their conclusion:

The resins, they said, "have pronounced and selective adsorptive properties, and, as some of these products may be prepared at an economic price, their applications to the purification of solutions and to the extraction of dissolved substances are practicable. Base-exchange softening of water by means of tannin resins has been described, and although it may be possible to improve their softening capacities, the results in some cases already compare favourably with . . . commercial silicate base-exchange materials. It is also possible to utilise the acid-calcium exchange, in which case the filtrate would contain all the original anions as free acids, yet containing no dissolved salts — a water which might be advantageous in certain industries." A little later on they commented "The amino-resins open up the possibility of the removal of fluorides, silicates, sulphates, chlorides, etc. from drinking and boiler feed water."

"By the consecutive use of phenolic and amino-resins it is possible to effect complete removal of dissolved salts from solution, yielding a filtrate equivalent to distilled water. Waters

may be encountered having too high a saline content to allow complete removal in one operation. In this case repetition of the process will produce the required results. The two types of resins might be applied to the treatment of trade effluents, both for the purification of such liquors, and for the economic recovery of small amounts of inorganic or organic substances. Also the adsorption of rare elements from mineral and other waters may be worthy of consideration, as well as the purification of organic and inorganic chemicals."

Thirty years ago, Eric Leighton HOLMES, as Senior Research Chemist to The Permutit Company Ltd., had developed both his cation- and anion-exchange resins on a commercial scale. The first „demineralisation“ plant in the world had



*Fig. 1:* The first demineralisation plant, Friary Holroyd Distillers and Brewery, 1937

already been installed by the Company, and was producing almost a cubic metre of purified water per hour at the Friary Holroyd Distillers and BREWERY at GUILDFORD in Surrey. This historic ion-exchange plant, is shown in the first slide (Fig. 1).

Today, demineralisation, which now implies the production of water of very high purity, usually for steam-raising in high pressure boilers, is still the biggest single application of ion-exchange resins. The trend to higher and higher boiler pressures, and larger and larger installations, particularly in the electricity generating industry, means much more stringent requirements of quantity and quality. Nowadays, the plant is more sophisticated, and the resins often tailor-made.

To illustrate what I mean, the second slide (Fig. 2) shows a view of the demineralising plant installed by Zerolit Ltd. (a subsidiary of The Permutit Co. Ltd.) six years ago in Gela, Sicily, for the Italian petrochemical complex of the Azienda Nazionale Idrogenazione Combustibili. With its four lines of 3 and  $3\frac{1}{2}$  metre diameter units, it is even now one of the biggest fully automatic demineralising plants in the world. Each line was designed to take a throughput of 250 cubic metres per hour of the local supply, giving water of resistivity greater than 12 megohm · cm.

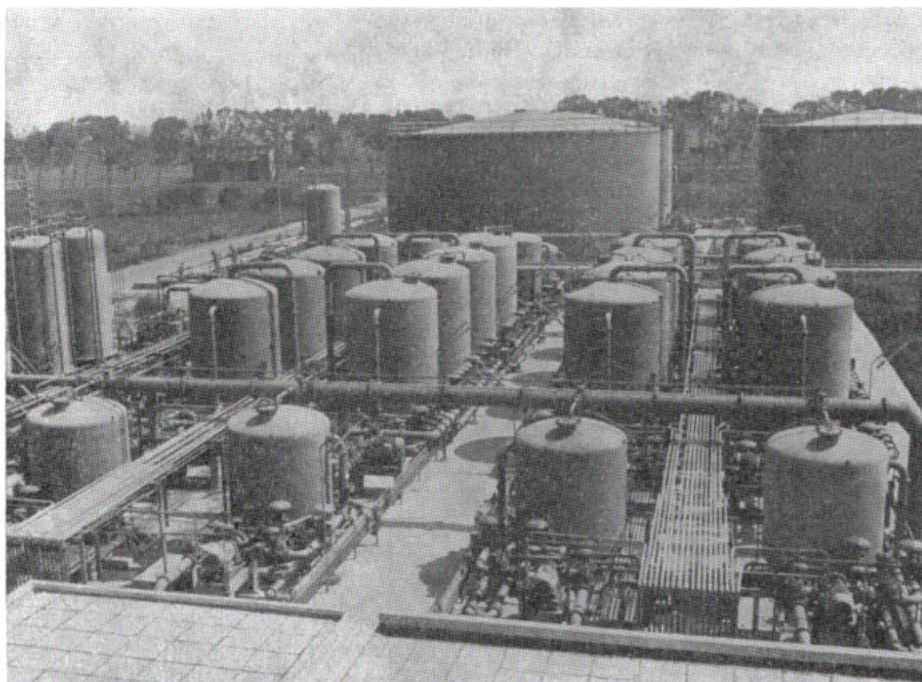


Fig. 2: General view of the demineralising plant, A.N.I.C., Gela, Sicily, 1962

with an average residual Silica content of less than 0.01 mg · litre. To meet this exacting specification, the most up-to-date resins were used, including the macroporous Zerolit K and the forerunner of what is now the isoporous Zerolit FF strongly basic anion-exchange resins.

It was not only in Britain, of course, that the development of synthetic ion-exchange resins was being actively pursued. By 1938 IG Farben Industrie at Wolfen had also been carrying out systematic research on these materials, and two excellent cation exchangers, Wofatit A and Wofatit P were already in production [2]. Because the next decade was overshadowed by the War, little research was published on new resins and their applications. Much development work went on, however, particularly in the United States. There, as a result of the requirements of the so-called Manhattan Engineer District (the atomic bomb project), the search

for better and more stable exchangers had been joined by the Resinous Products and Chemical Co. of Philadelphia (now Rohm & Haas Co.) and the Dow Chemical Co. Both companies were manufacturers of vinyl monomers, the former specialising in acrylics, the latter in styrene and related products, and their wartime production of aircraft glazing and synthetic rubber meant that both had acquired a considerable amount of know-how and technical capability on the subject of addition polymerisation. As a result, by 1948 almost the complete range of exchangers, carboxylic and sulphonic cation resins and strongly and weakly basic anion resins had been successfully prepared from addition polymers of the vinyl type and the stage was set for their industrial exploitation.

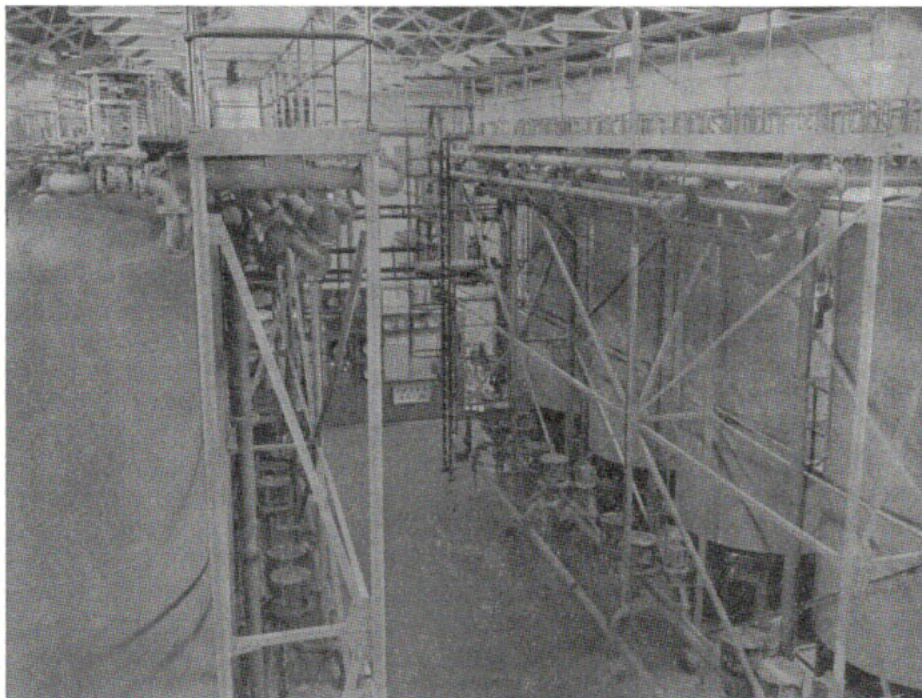
The story of this exploitation was summarised here in Leipzig in April 1958, when the Chemische Gesellschaft in der DDR, held a symposium on "Ion-Exchangers in Chemical Industry", during which were discussed the applications of ion exchange to metallurgy and metallurgical analysis, rare earth separation, catalysis and in a number of other fields.

During this decade, however, one of the most striking applications of ion exchange to what Holmes called the extraction of dissolved substances was in winning uranium from low grade ores by the sulphate leaching process. The original idea was to remove uranium by cation exchange, but this was unsuccessful because of the simultaneous absorption of other cations and it was only after the discovery, in 1949, that uranium could be removed selectively from the sulphate leach liquors by strongly basic anion exchangers that progress was made.

The complex sulphate anion  $[\text{UO}_2(\text{SO}_3)_3]^{4-}$  which is formed on the sulphate form of the resin [3] has a very high affinity indeed for the anion exchanger, and when the liquors are passed through columns of anion exchanger the uranium becomes concentrated on the resin by a frontal development process, while the other components of the solution pass through the resin unchanged. The uranium, together with traces of ferric iron which also forms anionic sulphate complexes and is not completely replaced by uranium, is obtained on regeneration, with a recovery of over 98%. The structure of the anion exchanger plays a significant part in determining the economics of the process as high capacity and good elution properties must be combined in one resin, which has in addition to be capable of withstanding fairly drastic conditions both of physical environment and of chemical attack. Among the new anion resins prepared for this application were, in America, Permutit SK (a quaternised polyvinylpyridine resin) [4], and in Britain an experimental divinylketone crosslinked polystyrene exchanger. Neither were wholly successful, and in the event most of the uranium extraction was carried out on conventional resins, somewhat more tightly crosslinked than had been used for ordinary water treatment.

The work on this particular application remained secret until the Geneva Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy in 1955 [5] but over the period 1953 to 1958 uranium extraction plant using ion exchange separation was designed and built by the Permutit Co. Ltd. in South Africa, Canada, Australia, Sweden, France and Spain. The next slides (Fig. 3) show part of the uranium extraction plant for

the Mary Kathleen mine in Queensland, Australia (March 1958) which is representative of the culmination of this period in the history of ion exchange. The plant included three sets of columns working on a 12-cycle process involving not only adsorption and elution steps, with the appropriate intermediate rinses, but also resin cleaning with acid during every cycle. Provision was further made for easy removal of the resin from the plant for occasional special cleaning processes. Although subsequently the ion exchange process for uranium recovery was super-



*Fig. 3:* General view of uranium extraction plant, Australia, 1958

sed by liquid extraction processes, the economic arguments are dependent on circumstances and the ion exchange method is still one which offers certain advantages.

This emphasis on uranium as the key to atomic energy led us to an interesting line of research which still continues to occupy the attention of many workers, the search for specific ion exchangers. The idea had been mentioned by GRIESSBACH [6] at Wolfen in 1939, and SKOGSEID in 1946 reported the synthesis of potassium-selective resin based on dipicrylamine [7]; in 1950 GREGOR reported the chelation of transition metals by a condensation resin containing complexing groups [8], and within two or three years the specific ion-exchanger became the philosopher's stone of the '50s.

In our case the goal was not gold, but uranium, and the aim, despite the sad example of Fritz HABER, was to win the metal from the oceans which contain some 4,000 million tons of it, albeit at a concentration at best on twentieth of that of gold.

The selectivity shown by anion exchange resins was of no avail here, although the uranium was shown to be present chiefly as the tricarbonato complex  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ . We were dealing with what was essentially an infinite bath of very dilute uranium complex in presence of relatively quite high concentrations of other competing ions, at neutral or very slightly alkaline pH. What was required was a sorbent which would complex more strongly than the carbonate ion with the uranium, under the prevailing conditions of pH, without being swamped by the other components of the system.

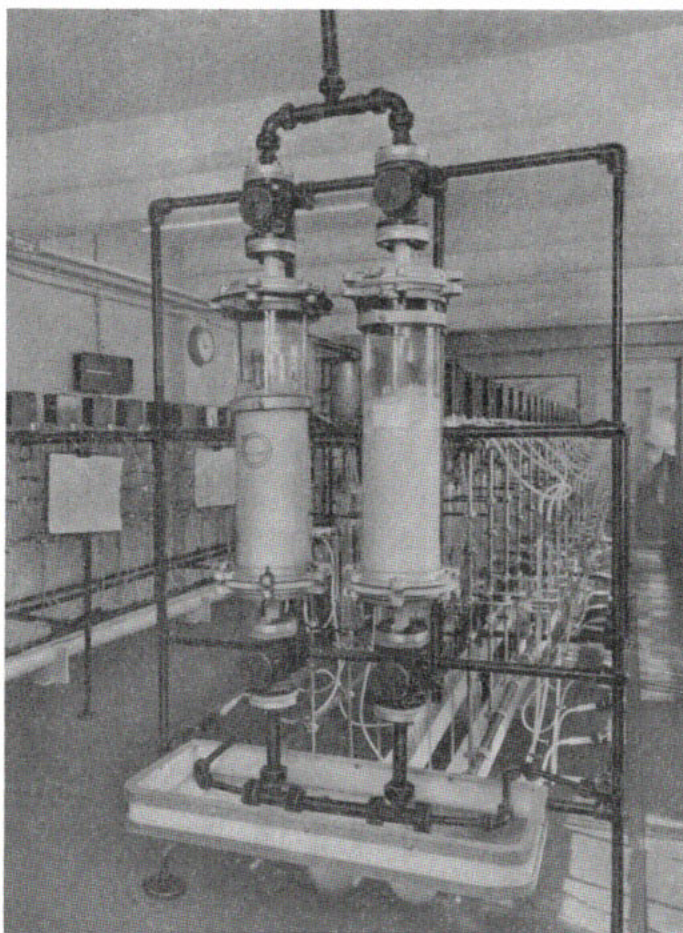
The story of the project has been briefly described in an article by Spence and his co-workers at HARWELL [8]. My own laboratory played a small part in this, synthesising resins with chelating groups and carrying out preliminary tests on some of our own materials which showed some promise. The next slide (Fig. 4) shows a portion of the pilot plant built by the Atomic Energy Research Establishment at Portland harbour for the testing of the most promising of the resins under "natural" conditions.

Among the resins development as a result of this collaboration were aromatic phosphonic and phosphinic resins [10], aliphatic secondary phosphate and phosphinates [11],  $\alpha$ -hydroxyphosphonic resins [12] and hydroxyarsonic resins [13]. We even found that the normal carboxylic resins, as the result of carboxylato-complex formation with the uranyl ion, showed quite high affinities for uranium in comparison even with ferric iron [14]. Inorganic ion exchangers were also developed by AERE which showed even more promise than the organic-based materials [9]. Unfortunately, the development of suitable exchangers, and what was much more important, adequate methods of contacting the resins with the vast amounts of sea water involved took several years.

During this time, however, partly because of easing of political tension and better understanding between the Great Powers and partly due to the advent of the breeder reactor stockpiled uranium became available for peaceful purposes. Indeed, the point was reached where it was believed that existing stocks would be sufficient to support the atomic energy programme for many years, and the project was abandoned. However, recently revised estimates [15] by the European Nuclear Energy and International Atomic Energy Agencies, both of uranium resources and future requirements, suggest that the assured  $\text{U}_3\text{O}_8$  reserves at a fair price correspond to less than fifteen years supply, even allowing for a trebling of annual production by 1980. In the absence of any further (terrestrial or extra-terrestrial) sources of medium-priced uranium, it is possible that man may yet seek to win it from the seas.

While we were gaining practical experience during this period of industrial application, ion-exchange theory was developing apace. What Kitchener has described [16] as the "period of the first approximation" was ending, and giving way

to the more sophisticated ideas of the early 60's. My own attention had already been focussed on some of the problems involved in the selectivity of ion-exchangers. Now work from the U.S.A., Germany, and above all from Teddington,



*Fig. 4:* Seawater test equipment at Bincleaves Laboratory, Portland Harbour (courtesy of Dr. R. Spence, A.E.R.E.)

the birthplace of the synthetic ion exchange resin, drew attention to the considerable influence on selectivity of the structure of the resin itself. BETWEEN 1949 and 1955 PEPPER, REICHENBERG and their colleagues, in a classic series of papers on "*The Properties of Ion-Exchange Resins in relation to their Structure*", had described the effect of crosslinking on the swelling properties [17] and kinetic [18] and equilibrium [19, 20] behaviour of sulphonated polystyrene resins. Their work on equilibria in particular suggested that the usual assumption that the resin

structure was that of a homogeneous waterswollen gel might be a considerable oversimplification [20]. At the same time in the realms of more conventional polymer science, the concept of chain entanglement was beginning to be discussed.

In May 1954 some experiments carried out by two colleagues, G. S. SOLT and K. W. HUGH, showed that large styrene-divinylbenzene copolymer beads could readily be made by swelling those from a normal preparation in more of the original monomer-catalyst mixture and repolymerising. The resins prepared from such beads, however, were of low regain; although sulphonation was apparently nor-

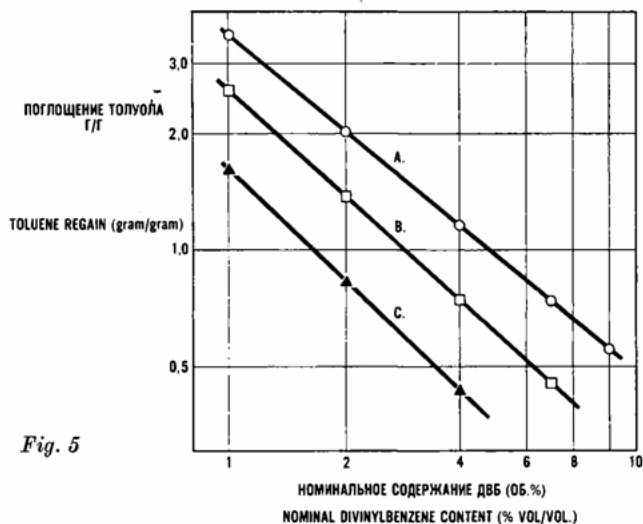


Fig. 5

- |                                    |                                       |
|------------------------------------|---------------------------------------|
| A. ПЕРВИЧНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ            | A. PRIMARY COPOLYMERS                 |
| B. ВТОРИЧНЫЕ СЦЕПЛЕННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ | B. SECONDARY INTERMESHEDED COPOLYMERS |
| C. ТРЕТИЧНЫЕ СЦЕПЛЕННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ | C. TERTIARY INTERMESHEDED COPOLYMERS  |

mal, chlormethylation and amination gave products of low capacity and the method was never followed up, although the technique was patented [21]. We decided, nevertheless, that the structure of such polymers should be interesting and worth an investigation. Using the background of the C. R. L. work on polystyrene sulphonates, I made a systematic investigation of the swelling properties on both the hydrocarbon beads made in such a manner and the sulphonated resins prepared from them [22]. I was able to show that the results were consistent with an increase in apparent crosslinking as the result of network entanglement and that for these materials the normal relationship between swelling and DVB content no longer held good. (Fig. 5.) Later on in collaboration with W. E. MARR and D. G. SMITH I demonstrated that the sodium-hydrogen exchange behaviour of a sulphonated copolymer with two interpenetrating polymer networks was very different from that of a conventional exchanger with similar water regain and ion-exchange capacity [23]. While its kinetic behaviour corresponded to its overall DVB content (Fig. 6), the equilibrium behaviour was that of very highly cross-

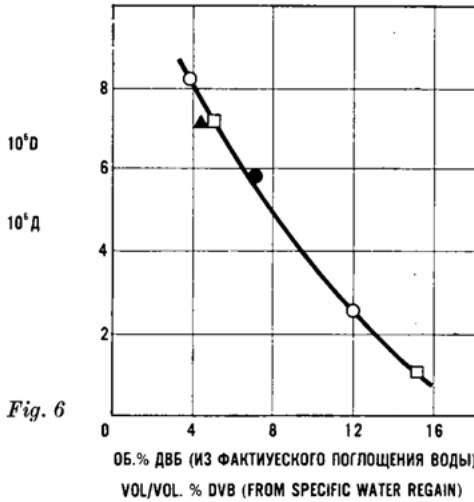


Fig. 6

- |  |  |
|--|--|
| ▲ 4.5 x 4.5 RESIN                            | ▲ СМОЛА 4.5 x 4.5                            |
| ● ZEROLIT 225                                | ● ЗЕРОЛИТ 225                                |
| ○ SULPHONATED CROSSLINKED POLYSTYRENE RESINS | ○ СУЛЬФИРОВАННАЯ СШИТАЯ ПОЛИСТИРОЛОВАЯ СМОЛА |

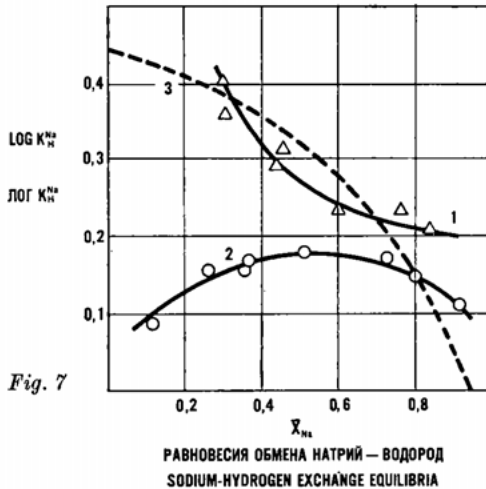


Fig. 7

- |                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| (1) СМОЛА 4,5 x 4,5 | (1) 4,5 x 4,5 RESIN |
| (2) ЗЕРОЛИТ 225     | (2) ZEROLIT 225     |
| (3) 15% ДВБ СМОЛА   | (3) 15% DVB RESIN   |

linked resin (Fig. 7). This suggested to us that even in conventionally polymerised materials heterogeneity of internal structure resulting from entanglement could play an appreciable part in determining the ion exchange behaviour.

From this the next obvious step was to try and minimise entanglement, and prepare resin matrices in which the networks were formed in the swollen state.

When we commenced this work in 1956 we found, as we had expected, that this procedure led to considerably higher swellings for a given crosslinker content. The toluene regain of the copolymer was found, in fact, to be almost exactly linear with the amount of swellant initially incorporated. (Fig. 8.) It seemed that if the ion exchangers were to be of practical importance the crosslinker content would have to be increased to compensate, at least in part, for the loss of entanglements, and little would be gained.

Some early experiments, however, using comparatively large amount of crosslinker, showed that under certain conditions unique products were obtained, in

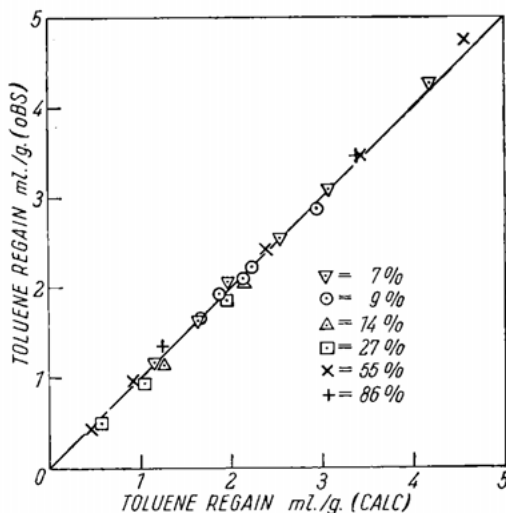


Fig. 8: Proof of general linear relation

Regains are calculated from expression  $U_x = U_n + S$ . Line is drawn with unit slope

which the normal gel structure was transformed into a porous structure which persisted even when the resin matrix was converted by conventional techniques into sulphonated or chloromethylated and aminated derivatives. By January 1957 we were already looking into the properties of macroporous ion-exchangers of this type.

At the same time, independently, Corte of Bayer (Leverkusen) was developing a method of making porous matrices using modifiers like heptane, kerosine, etc. [24]. We ourselves did not extend our researches to include these non-solvating diluents until somewhat later in 1957, with the result that Bayer's patent anticipated our own by several months.

These macroporous materials have since been the focus of a great deal of interest. Their structures lend themselves to application as chromatographic support materials, gel-filtration media, catalysts for non-aqueous use and in many other roles to which conventional polymer matrices are inapplicable. In the U.S.A. KUNIN, MEITZNER, FRISCH, KUN and others, and in Czechoslovakia SEIDL, DUSEK, MALINSKY and their colleagues first at Pardubice and now at Praha, have

contributed greatly to our knowledge of such materials. Indeed, the Czechoslovak workers together with HERTZ at the University of Mainz have recently published in German an excellent review of the subject which I would commend to your attention [25].

Essentially there are three main types of macroporous resin matrix. The first, with which much of my own work has been concerned, occurs in copolymers of relatively high crosslinking made in the presence of solvating diluents. These materials have expanded and disentangled structures in the gel portion, and a porosity which is dependent on the crosslinker content and the dilution [26], at which the matrix is made.

The second is more complex, and is the result of a copolymerisation of the type described by Corte in presence of non-solvating or precipitating diluents such as iso-octane, or n-amyl alcohol. During the polymerisation phase-separation occurs to give, eventually, aggregated microgel particles whose structure is comparatively entangled [27] and whose size (and hence the pore structure of the matrix) is probably dependent upon the interfacial tension between the precipitated polymer and the monomer-diluent mixture they came from [28]. Their properties depend also on the extent of polymerisation which has taken place before phase separation. The earlier the separation, the less is the effect of polymerisation in presence of the diluent, and the more nearly will the final pore volume reflect that of the diluent. Porosity in such systems can either be encapsulated (i.e. non-inter-connecting) or such that over a small range of concentrations both polymer and diluent form continuous phases. The so-called "macroreticular" resins are examples of the latter type of matrix. When the dilution is too great, the polymer phase in its turn becomes discontinuous [29], with dire consequences for the mechanical stability of the resin particle.

The third type of macroporous matrix occurs when, instead of a low-molecular weight liquid, a high molecular weight polymer is used as diluent. This technique was introduced by Abrams in the U.S.A. [30]; it was some years later before it was investigated adequately, by the Czech workers at Pardubice, and some general rules for the behaviour of such systems were expounded [31]. British workers have contributed little or nothing to our knowledge in this field; my own experience is limited to the preparation and characterisation of only two or three resins of this type, so that for details I must refer you to the Czech review in *Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung* [25].

Our own work on exchangers with matrices of the first and second type (which for convenience I shall call SOL and NONSOL respectively) has shown that a major difference is in the number of sites situated on the internuclear chains, which are particularly accessible to large ions. Thus in SOL materials which otherwise are comparable with the NONSOL ones, for example in average internal molality of functional groups, or in their  $\text{Na}^+$  uptake kinetics, the kinetics of uptake of large organic ions, e.g.  $\text{NEt}_4^+$  are faster even than those of the NONSOL materials [27]. Again, the SOL materials show a lower extent of electrolyte invasion than the NONSOL, although both of course show much higher concentrations of non-

exchange electrolyte than do conventional resins. (Fig. 9.) This difference in internal structure shows up even in the optical properties of the two hydrocarbon matrices.

Both types of macroporous matrix show scattering of light as a result of the optical discontinuities arising from airfilled pores. The difference between the refractive index of the polymer ( $\sim 1.6$ ) and that of air ( $\sim 1.0$ ) is considerable. When

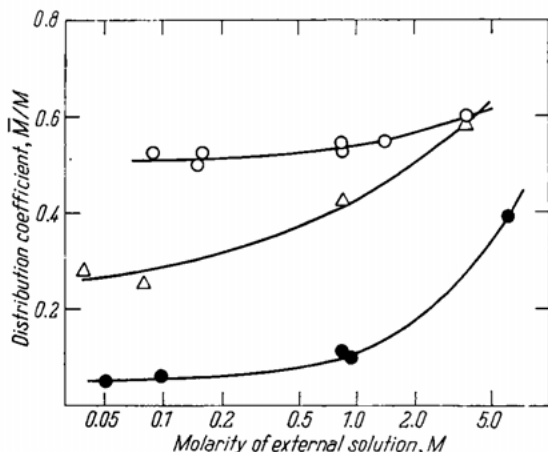


Fig. 9: Electrolyte (HCl) invasion in a conventional exchanger and in comparable toluene- and heptane-modified exchangers ( $H^+$ -form): (○) heptane-modified, 21% divinylbenzene,  $F_M = 0.62$ ,  $SWR = 0.20$ ; (△) toluene-modified, 27% divinylbenzene,  $F_M = 0.51$ ,  $SWR = 0.22$ ; (●) conventional resin, 7% divinylbenzene,  $F_M = 1.00$ ,  $SWR = 0.21$

the pores are filled with an organic liquid of a suitable refractive index, the discontinuity can be minimised to the extent that the polymer appears transparent. For a typical NONSOL material the range of refractive index for which this was accomplished was between 1.57 and 1.63, while for the 55% TOL macroporous resin whose macroporosity was shown in the electron micrograph in our original paper the range was greater, from about 1.45 to over 1.7, which suggested the presence of a great many more internuclear polymer chains throughout the porosity.

The higher rates of exchange for large organic ions both in NONSOL and particularly in SOL macroporous resins were of technical interest at this time in the anion exchange resin field. For several years, as the requirements for treated water had become more stringent, we in common with most manufacturers of ion exchange resins were plagued with the problem of irreversible uptake of waterborne organic matter on strongly basic anion exchange resins in mixed-bed demineralising units. The symptoms of this so-called organic fouling were high rinse water requirements for the regenerated resin, leading to low capacity, and poor conductivity [32].

It was found that the macroporous anion resins did not suffer from this trouble, and at first we proposed to use such a resin in the mixed bed itself. However, the

working capacity of even the best of such resins is low, and its cost high, and we found that the most economical use of the excellent reversibility of these resins to organic matter was in the organic trap column which protects a following mixed bed from fouling, and which could be conveniently regenerated with brine to remove the organic matter which had been absorbed.

The trouble with conventional resins lay in their heterogeneous structure in which at many of the exchange sites, which were accessible to the organic materials, large London binding forces were involved, resulting in very high affinities. The use of a macroporous trap resin, in which the organic matter was excluded from the sites which would otherwise have had very high affinity for it, and where it was in fact adsorbed within the bulk of the resin on macropore sites which showed good reversibility, permitted the removal of virtually all the sorbable organic matter before it reached the anion exchange resin in the mixed bed. The SOL materials as a result of their structure were particularly suitable for this purpose.

Obviously, if we could make a more homogeneous structured anion resin showing good penetration but containing few sites of high affinity for large organic ions, we should be able to use this with even more confidence in the mixed bed, and it might even be possible, at a pinch, to do without a trap at all, although this was never really seriously considered to begin with.

We soon realised that our own Zerolit/FF (which, to avoid infringement of existing patents, was made using an aliphatic crosslinker [33] in place of divinylbenzene) was far less affected by the poisoning problem than our competitors' DVB crosslinked resins. There was evidence that in the chloromethylation technique we were using part, if not all, the aliphatic crosslinks could be replaced by FRIEDEL-CRAFTS crosslinks, due to the reaction of the chloromethyl groups with adjacent benzene rings. An improved chloromethylation procedure was introduced which formed sufficient random FRIEDEL-CRAFTS crosslinks to replace the aliphatic links as they were cleaved, and it was clear that for a given degree of swelling, we had achieved a considerable more homogeneous network than in conventional divinylbenzene-crosslinked resins. This new structure was dubbed "isoporous" [32], in line with our use of the term "macroporous" for the solvent-modified resins which showed appreciable amounts of true porosity.

Evidence for this structure is somewhat difficult to obtain, as the porosity is what ABRAMS has described [30] as a "pseudoporosity resulting from an expanded gel structure" rather than a separation of phases as in truly macroporous resins. However, the isoporous anion exchangers do show a higher electrolyte invasion at a given average internal molality than do conventional DVB-crosslinked materials, and moreover the extent of invasion is virtually independent of the crosslinking, whereas in the DVB materials it is markedly dependent on the crosslinking (Table 1, page 50).

The absence from the isoporous resin of those regions of localised high crosslinking which occur in DVB-crosslinked materials is also shown on amination of the chloromethylated intermediate with large amine molecules. The falling off of the extent of amination in the isoporous resin, even with an amine as large as

triethanolamine, is small, although it is quite marked on the corresponding DVB-crosslinked matrix (Table 2).

The quantitative conversion of the chloromethylated intermediate to the appropriate quaternary resin with one, two or three 2-hydroxyethyl groups attached to nitrogen in these isoporous resins enabled us to study the effect of such substitution on the anion exchange equilibria on these resins [34]. Previous attempts had

Table 1:  
*NaCl invasion in anion-exchange resins*

Resin	AV. Internal molality	$(\bar{m}/m)$ at $m = 0.5$
ISOPOROUS	1.6 to 5	$0.45 \pm 0.03$
DVB 2%	2.3	0.38
4%	3.0	0.29
8%	6.8	0.15
10%	8.8	0.10

Table 2:  
*Maximum extent of amination observed on chloromethylated conventional and isoporous matrices*

Amine	M. W.	max. % conversion	
		DVB	IP
trimethylamine	59	100	99
dimethylethanolamine	89	96	98
methyldiethanolamine	119	84	98
triethanolamine	149	63	90

been limited, because of the use of DVB-styrene copolymers, to the first two resins in the series, since the incompletely substituted resins were no longer comparable with the fully-substituted trimethylamine-aminated resin. The main effect is, as would be expected, on equilibria involving the hydroxide ion. It is already well known [35] that the so-called type II quaternary ammonium anion exchangers (containing one 2-hydroxyethyl group in place of a methyl) show higher affinity for  $\text{OH}^-$  than do the type I exchangers whose functional group is a substituted benzyl trimethyl ammonium group. This tendency continues with the benzyl-methyl diethanol ammonium resin, in which  $K_{\text{Cl}}^{\text{OH}}$  is about 6 at  $\bar{X} = 0.5$ , and the benzyl triethanol ammonium exchanger, although formally a quaternary ammonium resin, behaves in many respects like a weakly basic resin (Fig. 10).

For other exchanges, for example, nitrate/chloride or benzenesulphonate/chloride, we found that the chemical nature of the group, at least so far as the hydroxyamines are concerned, has only a second order effect on the equilibrium. The main determining factor is the resin matrix structure, and in most of the macroporous resins there is a notable reversal of affinity order for nitrate and

benzene-sulphonate, the larger organic ion showing lower affinity than nitrate [34]. On conventional resins and indeed even on the isoporous resin, the order of affinity is  $\text{OH}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{BSO}_3^-$ .

Much more needs to be known about anion exchange equilibria, particularly as a number of important applications depend on anion exchange separations. It is not too much to expect that with the ability to influence crosslinking, entangle-

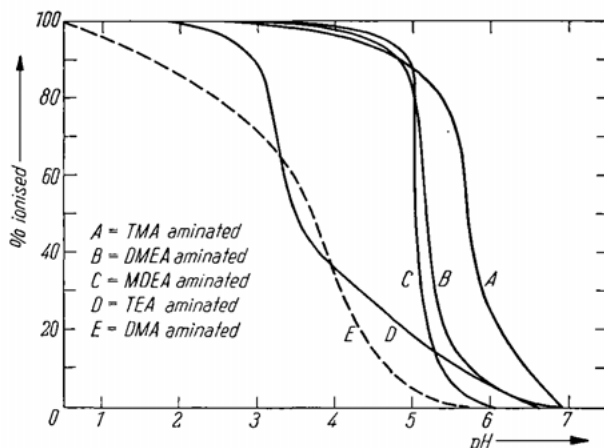


Fig. 10: Titration curves of variously aminated isoporous matrices (hydrochlorid acid, in absence of added electrolyte)

ment, and heterogeneity of the anion exchanger matrix, and with (in comparison to cation exchange) an enormous range of anion exchange groups to choose from, we should be able to tailor our resins to individual applications more closely.

We have seen how ion exchanger structure, once of academic interest is now significant in determining the uses to which resins can be put. We have also considered one or two of the large-scale applications of the exchangers over the last 10 to 15 years. I believe that the next few years will be years of consolidation rather than spectacular advance, and that the most significant large-scale application of our new knowledge will be in the field of water conservation and reuse. On the other hand, the macroporous polymer is now a tool available to organic, analytical, and biochemists, and developments in gas chromatography, molecular weight determination, or even in protein synthesis, could all be speeded by the use of specialised sorbents. I am not going to be rash enough to speculate, we shall have to wait and see.

## References

- [1] B. A. ADAMS and E. L. HOLMES: *J. Soc. Chem. Ind.* (1935), **54**, 1 T
- [2] N. E. TOPP: B. I. O. S. Final Report No. 621 "*The Manufacture of Wofatit Base Exchange Resins*", H. M. S. O. (London), 1946
- [3] T. V. ARDEN and G. A. WOOD: *J. Chem. Soc.*, (1956), 1596

- [4] The Permutit Co. Ltd., B. P. 755 773
- [5] FISHER and R. KUNIN: Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, 8, U. N. (N. Y.), 1956
- [6] R. GRIESSBACH: *Angew. Chem.*, (1939), **52**, 215
- [7] A. SKOGSEID: Dissertation, Norges Tekniske Hogskole, Trondheim, 1946
- [8] H. P. GREGOR, M. TAIFER, L. CITAREL and E. I. BECKER: *Ind. Eng. Chem.* (1952), **44**, 2834
- [9] R. V. DAVIES, J. KENNEDY, R. W. McILROY, R. SPENCE and K. M. HILL: *Nature*, (1964), **203**, 1110
- [10] T. R. E. KRESSMAN, F. L. TYE: (to The Permutit Co. Ltd.), B. P. 748 234
- [11] J. KENNEDY and R. V. DAVIES: *Chem. and Ind.*, (1956), 378
- [12] J. R. MILLAR: (to The Permutit Co. Ltd.), B. P. 781 780
- [13] "Chemistry Research 1957", D. S. I. R., H. M. S. O. (London), 1958, p. 43
- [14] T. R. E. KRESSMAN and J. R. MILLAR: (to The Permutit Co. Ltd.), B. P. 812 815
- [15] Anon.: *Nature*, (1968), **217**, 893
- [16] J. A. KITCHENER: "*I. E. & its Application*", S. C. I., London, (1955), 24
- [17] K. W. PEPPER, D. REICHENBERG and W. K. HALE: *J. Chem. Soc.*, (1952), 3129
- [18] D. REICHENBERG: *J. Amer. Chem. Soc.*, (1953), **75**, 585-97
- [19] D. REICHENBERG, K. D. PEPPER and D. J. McCaULEY: *J. Chem. Soc.*, (1951), 493
- [20] D. REICHENBERG and D. J. McCaULEY: *J. Chem. Soc.*, (1955), 2741
- [21] G. S. SOLT: (to The Permutit Co. Ltd.), B. P. 728 508
- [22] J. R. MILLAR: *J. Chem. Soc.*, (1960), 1311
- [23] J. R. MILLAR, D. G. SMITH and W. E. MARR: *J. Chem. Soc.*, (1962), 1789
- [24] H. CORTE: (to Bayer Farbenfabriken), B. P. 885 719 and 894 391
- [25] J. SEIDL, J. MALINSKÝ, K. DUŠEK and W. HEITZ: *Adv. Polymer Sci.*, (1967), **5**, 113-213
- [26] J. R. MILLAR, D. G. SMITH, W. E. MARR and T. R. E. KRESSMAN: *J. Chem. Soc.*, (1963), 218
- [27] J. R. MILLAR, D. G. SMITH and T. R. E. KRESSMAN: *J. Chem. Soc.*, (1965) **1**, 304
- [28] F. T. FANG, and R. F. GOLOWNIA: *A. C. S. Polymer Preprints*, (1967), **8**, No. 1, 374
- [29] N. FRISCH: *Chem. Eng. Sci.*, (1962), **17**, 735
- [30] J. ABRAMS: *Ind. Eng. Chem.*, (1956), **48**, 1469
- [31] J. SEIDL, J. MALINSKÝ and E. KREJCAR: *Chem. prumysl*, **15**, 414 (1965)
- [32] T. R. E. KRESSMAN: *Effluent & Water Treatment J.*, (1966), **6**, 119
- [33] T. R. E. KRESSMAN and E. I. AKEROYD: (to The Permutit Co. Ltd.), B. P. 694 778
- [34] G. O. ROBERTS and J. R. MILLAR: (to be published)
- [35] a) H. A. STROBEL and R. W. GABLE: *J. Amer. Chem. Soc.*, (1954), **76**, 5911.  
b) H. DEUEL and K. HUTSCHNEKER: *Chimia*, **9**, 1955, 49-72.

## Porositätspolymerisation zur Erzeugung von submikroskopischen Diskontinuitäten

J. A. MIKES

Forschungsinstitut für die Plastikindustrie, Budapest

Das gesamte Gebiet der „Porosität“ hat bereits heute einen großen Umfang angenommen. Das Thema soll deshalb etwas eingeschränkt werden und im wesentlichen die Polymerisation behandeln, in der die Bildung der Porosität erfolgt. Die Porosität selbst soll durch die Anwesenheit submikroskopischer Diskontinuitäten charakterisiert werden.

Es ist nicht möglich, die gesamte Thematik eingehend zu behandeln. Außerdem sind die Begriffe der Porosität nicht exakt beschrieben, die Methoden und Ergebnisse sind nicht klar und eindeutig. Die Versuche sind in der Literatur in einer manchmal subjektiven und eigenartigen Weise durchgeführt und ausgewertet worden. Das alles wirkt sich nicht positiv aus.

Zuerst soll etwas zur Nomenklatur gesagt werden. Porosität bedeutet etwas Schwammartiges; als Beispiel seien Bimsstein oder ein Schaumelastomer genannt. Bei Ionenaustauschern dagegen handelt es sich um eine Gelstruktur, wodurch ein gewisser Stofftransport — überwiegend von gelösten Stoffen — ermöglicht wird. Die Natur der genannten Porosität wird variiert vom lockeren Hydrogel von PEPPER [1], im Jahre 1951, über die Übergangssysteme des Verfassers in den 50er Jahren [2, 3, 4], d. h., die mit quellenden oder nicht-quellenden Lösungsmitteln polymerisierten Copolymeren, die also den heute üblichen makroporösen Typen entsprechen, bis zu den mehr oder weniger iso- oder homoporösen Sorten, die entweder durch Polymerzusatz oder durch nachträgliche Vernetzung ausgebildet werden. Die Handhabung der jüngsten Typen, die die Uniformität demonstrieren, ist ein Erfolg ausgedehnter internationaler Arbeit, in der die Polymerzusätze von DUŠEK und Mitarbeitern [5, 6, 7], die systematische Strukturforschung von MILLAR [8, 9, 10], die grundlegende Arbeit von KUNIN [11] und Mitarbeitern, die PAŠKOV-Schule [12] und viele Arbeiten, die zur Herstellung von iso- oder homoporösen Harzen in verschiedenen Ländern durchgeführt wurden, gleichfalls beitrugen.

Wenn man über Probleme der Porosität spricht, läuft man immer Gefahr, in physikalische Methoden und deren Mathematik zu versinken; die gesamte Problematik der Strukturfragen übersieht man. In der Literatur sind zahlreiche Methoden zu finden. Es ist aber immer ratsam, kritisch zu betrachten, ob sie zu absoluten oder nur zu untereinander relativ wertbaren Resultaten führen.

Die Diskussionen über Porenwände und physikalische Oberflächen im Falle von hochporösen Harzen sind mit einer gewissen Vorsicht zu betrachten. Mit Hilfe der

BET-Methode, d. h. Messung der Gasadsorption, kann man schlecht auf Gänge, Oberflächen und deren Ausdehnung Schlüsse ziehen. Ein Ionenaustauschergel ist im gequollenen Zustand gasdurchlässig und die Adsorptionspunkte sind aktive Zentren in der Gelphase. Das Resultat aber entspricht eher einer Phasenverteilung, als einem Adsorptionsgleichgewicht. Im eingefrorenen oder ausgetrockneten Zustand ermitteln wir Daten, die über unseren Ionenaustauscher als funktionierendes System nichts sagen.

Ähnlicherweise können wir die Quecksilber-Methode negativ bewerten. Die Struktur des Ionenaustauscherkorns besteht aus verschiedenartigen widerstandsfähigen Porenwänden, wenn hier die Bezeichnung „Wand“ überhaupt angebracht

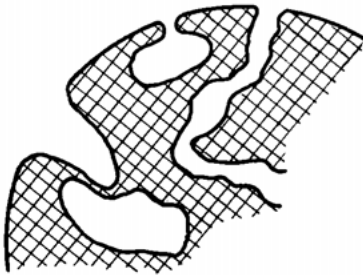


Abb. 1: Schema der Struktur des Ionenaustauscherkorns

ist. Dem Quecksilber treten aber tatsächlich Wände entgegen. Aus Druck und Menge des Quecksilbers läßt sich aber nur dann eine exakte Porenverteilung bestimmen, wenn die Poren überall den gleichen Durchmesser besitzen. Meistens besitzen aber die Hohlräume keinesfalls die Abmessungen der davon abgehenden Kanäle. Abb. 1 soll das noch einmal verdeutlichen.

Negative Beispiele stammen auch von elektronenmikroskopischen Aufnahmen, die durch eine Abdruck-Methode hergestellt wurden. Uns interessiert aber nicht die Stoffstruktur des Ionenaustauschers, sondern die Struktur der funktionierenden Gallerte, wobei die Polymerstruktur und die Verteilung der aktiven Gruppen gleichwertig sind.

Literaturangaben über Quelldaten sind auch mit Vorsicht zu behandeln. Die Zwischenraumflüssigkeit kann durch sorgfältiges Zentrifugieren zwar mit einer gewissen Genauigkeit abgeschleudert und so die Gewichtsquellung ermittelt werden, aber nach wie vor treten Schwierigkeiten vor der Messung einer Raumquellung auf, da anhaftende Flüssigkeits- und Gasblasen große Fehlerquellen darstellen. Bei theoretischen Messungen an einem einzigen Körnchen muß man sich darüber im klaren sein, daß das ausgewählte Korn nicht immer den Durchschnitt repräsentiert.

Weiterhin ist in den meisten Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend. Hier wird jedoch mit einer Diffusionskonstante gearbeitet, die eine Summe von mindestens vier bis sieben Teilvorgängen beinhaltet. Diese Faktoren können miteinander unbeeinflusst variiert werden. So ist die sog. Diffusionskonstante keine eindeutige definierte physikalische Einheit, wird aber zu Berechnungen herangezogen.

Diese Kritik will aber nicht besagen, daß alle diese Messungen wertlos sind. Die physikalisch bestreitbaren Methoden führten bei der Durchführung von Versuchsreihen zu relativen Ergebnissen, die es erlaubten, eine Forschungsarbeit zielgerecht voranzutreiben. Über die Strukturforschung an Ionenaustauschern erzielte man dabei schöne Erfolge. Es sei aber davor gewarnt, die Meßergebnisse als absolute Werte zu betrachten.

Es soll jetzt noch ein historischer Abriß der Entwicklung von porösen Harzen folgen. Die Firma Röhm und Haas, Darmstadt, führte im Jahre 1932 Porositätspolymerisationen durch. Es wurden schwammartige Methacrylat-Polymere mit Paraffinzusatz hergestellt [13]. Als weitere porositätserzeugende Methode kann man die Darstellung von Kondensations-Entfärbungsharzen betrachten. Die Verdienste der GRIESSBACH-Schule [14] und auch von Irwing ABRAMS und Mitarbeitern [15, 16] bestehen darin, erkannt zu haben, daß Wasser als porositätserzeugendes Verdünnungsmittel dienen kann, wenn man die Kondensate während der gesamten Herstellung nicht austrocknen läßt. Diese Produkte sind keine wahren Ionenaustauscher, da sie nur sehr schwach dissoziierbare polare Gruppen besitzen. Sie enthalten meistens Gruppen beider Ladungsart, treten also amphoter auf [17, 18].

Adsorberharze auf Polymerisat-Basis wurden 1950 von PEPPER und Mitarbeitern [1] hergestellt. Die geringe Divinylbenzol-Menge führte zu einer stark quellbaren Gallerte, die zur praktischen Arbeit kaum geeignet war. Zur selben Zeit erschien schon das makroporöse Carboxylharz Amberlite IRC-50. Die Herstellungsmethode wurde nicht veröffentlicht. Durch eine Polymerisation von Methacrylsäure und Divinylbenzol, mit Äthylbenzol verdünnt und in Salzwasser dispergiert, konnten wir schon 1951 gleiche Resultate erzielen. Das Verfahren wurde auch patentiert [19]. Unserer Meinung nach ist das die erste Veröffentlichung, in der eine gewisse vorgesehene Porosität durch geeignete Verdünnungspolymerisation erreicht wird. Das Produkt wurde zur Streptomycingewinnung benutzt.

Schon im nächsten Jahr, 1952, publizierten wir ein Sulfonsäureharz zur Alkaloidherstellung [20], dessen Polymerisation aus einer monomeren Phase mit Kohlenwasserstoffverdünnung durchgeführt wurde. Entsprechende Anwendungsergebnisse wurden 1956 veröffentlicht [21]. Weiterhin wurden auch Polymerisations-Anionenaustauscher synthetisiert.

Als grundlegende Untersuchungen zur Aufklärung der Porosität wurden Quellungs- und Ionensiebversuche in Abhängigkeit von der Vernetzung durchgeführt. Die Untersuchungen wurden mit den PEPPERschen Messungen verglichen [22].

Die Abb. 2 und 3 zeigen eine Zusammenfassung des wesentlichen Inhalts. In Abb. 2 zeigt die Kurve *c* die PEPPERschen Meßergebnisse einer Toluolquellung von Perlen mit einem DVB-Gehalt, wie er auf der Abszisse ersichtlich ist. Der Rest bis zu 100% wird durch Styrol ergänzt. Eine auf 3,75 bis 12 Gew.-% DVB verdünnte Ölphase (Monomere und Verdünnungsmittel) ergab Perlen, die die in Kurve *a* aufgezeigten Quellungswerte besaßen. In Kurve *b* wurden verschiedene Quellungen von Kugeln durch geeignete Verdünnung der Monomerenphase, die ursprünglich 21% DVB enthielt, erreicht. Die Bruchzahlen auf der Abszisse sollen die DVB-Menge in der Monomerenphase angeben. Im Zähler ist der DVB-Gehalt

im reinen Monomergemisch, im Nenner der DVB-Gehalt in der verdünnten Phase angegeben. Abb. 3 zeigt ähnliche Ergebnisse zur Messung der Hydratationsquellung von Carboxylharzen. Die Volumenänderung von rund 70% des 10%-vernetzten unverdünnten Harzes konnte durch ca. 50-%ige Verdünnung einer Monomerenphase, die ursprünglich 16% DVB enthielt, erzielt werden.

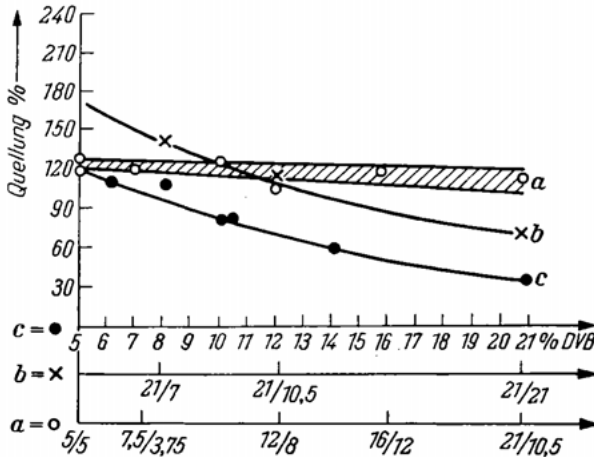


Abb. 2: Quellwerte von Ionenaustauschern mit verschiedenen DVB-Gehalten

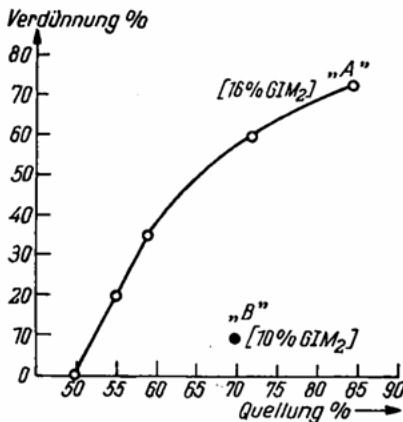


Abb. 3: Hydratationsquellung von Carboxylharzen (Übergang  $R - COOH \rightarrow R - COO - Na^+$ )  
GIM<sub>2</sub> = Glykoldimethacrylat

1953 bis 1954 wurde ein neuer Weg eingeschlagen. Als Verdünnungsmoleküle wurden Polymere eingelagert. Gleichzeitig wurden derartige Versuche von CORTE bei Bayer-Leverkusen, von BODAMER bei Rohm und Haas, Philadelphia und von TSUNODA und Mitarbeiter bei Asahi in Japan durchgeführt. Zwei verschiedene Formen können bei der Synthese dieser Produkte erhalten werden. Die erste Form ist ein „Intermesh“-Polymeres. Ein Vorpolymerisat mit wenig Vernetzungsmittel wurde mit einer weiteren Menge Monomergemisch angequollen und nochmals

polymerisiert. Solche Polymere erwiesen sich als poröse, aber quellfähige Körper, sind aber gegenüber den nachfolgenden Typen nicht konkurrenzfähig.

Die zweite Arbeitsweise bediente sich polymerer Zusätze. Der Grundgedanke ist folgender: Zur Polymerisation werden Polymermoleküle in das Gerüst hineingebracht. Nach der Polymerisation werden diese wieder herausgelöst. Es entstehen Löcher, Kanäle und Poren, die den vorher darin eingebetteten Polymermolekülen entsprechen. TSUNODA und Mitarbeiter [23, 24] beschrieben eine ganze Reihe solcher Stoffe, auch MILLAR [8] beschäftigte sich mit dieser Methode und während der letzten 10 Jahre haben DUŠEK und Mitarbeiter aus Pardubice [5, 6, 7] erfolgreich und umfassend mit diesem Typ überwiegend im theoretischen Sinne gearbeitet.

Bei diesem Verfahren besteht natürlich die Gefahr, daß durch Kettenübertragung die beigemengten Polymermoleküle festgehalten werden. Die Bearbeiter sind aber überzeugt, daß die eingewogene Menge des Polymerenmaterials nachträglich durch Extraktion quantitativ zurückerhalten wird. Bei den Intermesh-Polymerisaten und den Vorpolymerisaten von TSUNODA verhält es sich etwas anders. In beiden Fällen setzt man frische, wahrscheinlich noch beträchtlich reaktionsfähige Polymere als Verdünnungsmittel ein, wogegen es sich beim Polymerzusatz um ein gut definiertes nachbehandeltes Material handelt. Eigentlich sollte es kein Zufall sein, wenn die wiedergewonnenen Polymermengen in einer solchen Vielzahl übereinstimmen, wie es aus Arbeiten von DUŠEK und Mitarbeitern ersichtlich ist; völlig sicher kann man jedoch nur dann sein, wenn mit  $C_{14}$ -markierte Polymermolekeln die Resultate bestätigen\*).

#### *Verdünnungspolymerisation*

Der Unterschied zwischen einer Verdünnungspolymerisation mit quellfähigen und nichtquellfähigen Lösungsmitteln läßt sich leicht aufzeigen. Mit einem Zusatz eines Quellmittels wird das Polymere durchsichtig, mit einem Zusatz eines nichtquellenden Lösungsmittels wird es opak. Die Voraussetzungen für die Opazität liegen in genügend hoher Vernetzerkonzentration und genügend starker Verdünnung. Die Abb. 4, 5, 6 sollen das in schematisierter Weise verdeutlichen. Abb. 6 zeigt eine schematisierte Darstellung von phaneroporösen (makroporösen) Strukturen. Die Abb. 6b zeigt ein typisches Photo eines Übergangssystems. Hier sind Austauscherpartikel zu sehen, die sowohl opak als auch optisch durchsichtig sind, obwohl sie alle aus einheitlich vernetztem Polymerisat hergestellt wurden.

Die Polymerisation mit einem nichtquellenden Lösungsmittel kann kolloidchemisch verfolgt werden. Zuerst liegt eine homogene Lösung vor. Diese enthält die Monomeren, in unserem Falle Styrol und den Vernetzer, den Initiator und das Lösungsmittel, z. B. Octan. Mit fortschreitender Polymerisation werden Keime erzeugt, die sich unter Beteiligung des Vernetzers als eine pseudoheterogene Phase absondern. Diese Keime bilden eine disperse Phase, die durch das Monomere und das Verdünnungsmittel solvatisiert und durch Oligomermoleküle als Schutzkolloide

\*) *Anmerkung des Herausgebers:* Versuche sind inzwischen durchgeführt worden, Lit.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **31** (1966), 3985

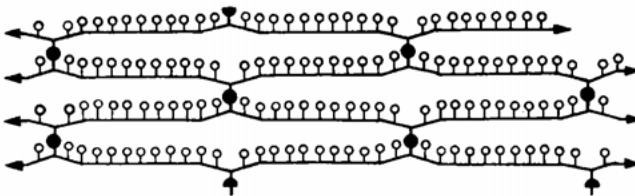
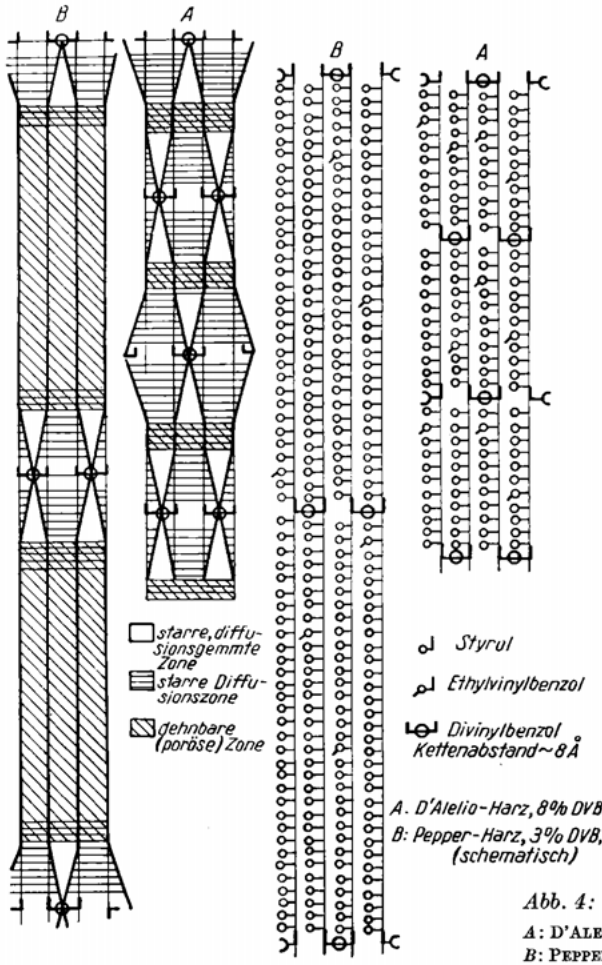


Abb. 5: Strukturschema eines Styrol-DVB-Harzes

stabilisiert und gut verteilt bleibt. Die Keime werden nun immer stärker vernetzt, die Oligomere wachsen zu Polymeren. Beides hat letzten Endes eine Einschränkung der Solvation zur Folge. Dazu kommt noch durch die Reaktion der Monomeren die Abnahme der flüssigen Phase. Die größeren, härteren, weniger solvatisierten

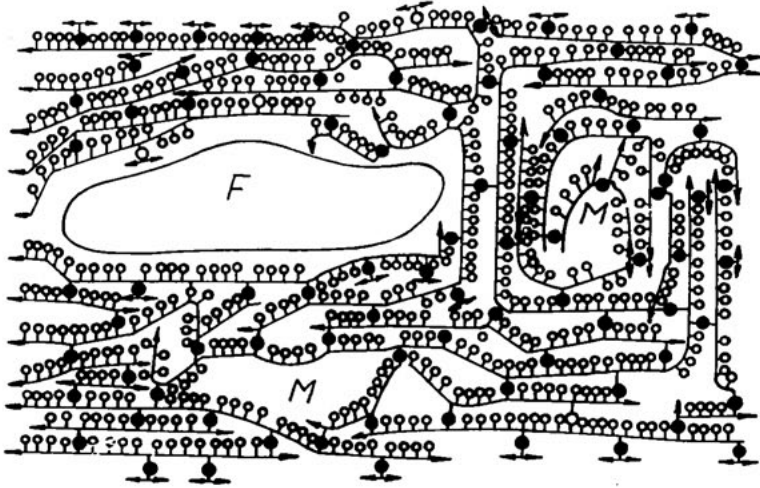


Abb. 6a: Schema einer phaneroporösen Struktur

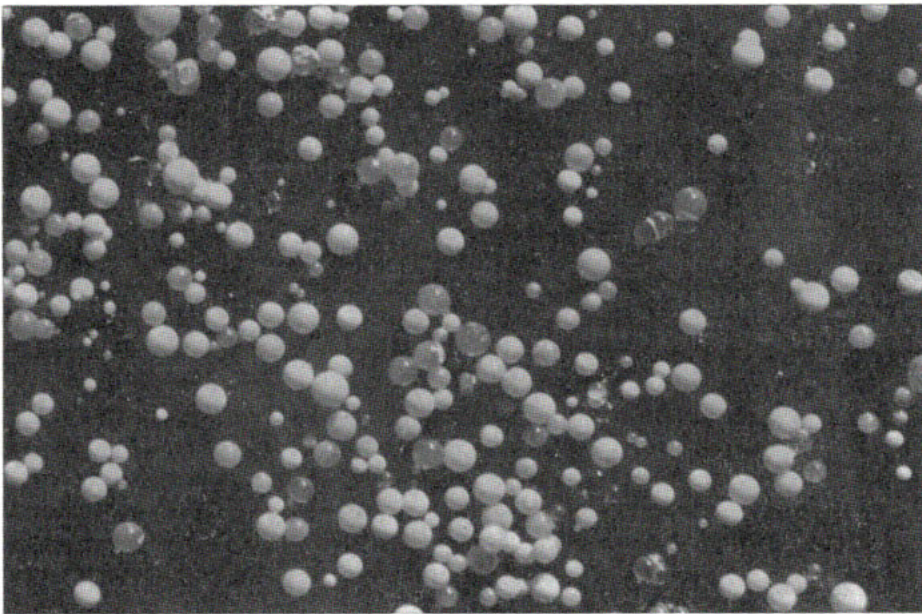


Abb. 6b: Photographie eines typischen Übergangssystems

Dispersanteile verlieren an Koaleszenzstabilität, ebenso büßt der lineare Polymeranteil an Stabilisierungsfähigkeit mit fortlaufender Reaktion ein. Als Ergebnis erfolgt eine Ausfällung der dispersen Keimphase, wodurch sich die aus dem Solvationsmedium abgesonderte Octanmenge als polymerarme Flüssigkeitsphase

lokal anhäuft. Dieser Vorgang läuft als quasistationärer Zustand während der Polymerisation ab und führt zu einer lockeren porösen Gelphase mit starker Vernetzung und zu diffusen Zwischenräumen mit reduzierter Vernetzung, überwiegend mit Octan gefüllt. Die Phasengrenzen sind teilweise kontinuierlich oder sprunghaft übergehende Zonen des unterschiedlichen Vernetzungsgrades. So könnte die phanoporöse, makroretikuläre oder heteroporöse Struktur entstehen.

Da dieser Vorgang kolloidchemisch gut vorstellbar ist [25], liegt es nahe, daß der Dispersitätsgrad, damit auch die Ausfällung (Koaleszenz) beeinflussbar sind. Wir können tatsächlich die Stabilität des dispersen Systems durch Zusatzstoffe, aber in erster Linie durch die Wahl des Verdünnungsmittels, beeinflussen. Ebenso spielt die Art des Katalysators eine Rolle. Da die Koaleszenzstabilität temperaturabhängig ist, hat auch die Polymerisationstemperatur ihren Einfluß auf die Struk-

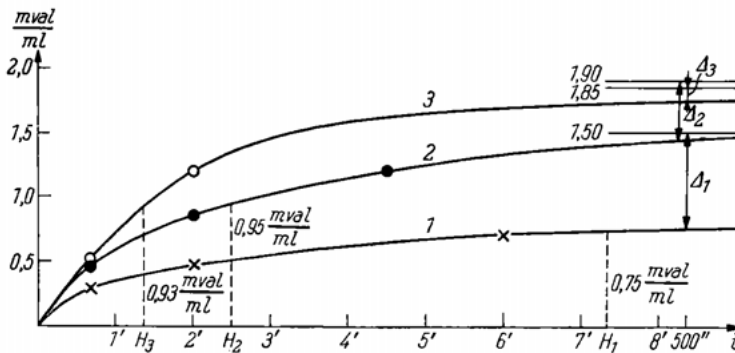


Abb. 7: Austauschkurven von Sulfonsäureharzen auf Basis Azenaphtylen-DVB-Copolymerer

tur. Auch die Geschwindigkeit der Polymerisation kann maßgebend sein. Die Rolle der Vernetzerkonzentration ist dagegen völlig klar. Es wird ein Mindestwert benötigt, um die geeignete Phasendifferenz, damit letzten Endes Koaleszenz erzeugen zu können. Aussagen über Porosität vom optischen Bild der Kugel her zu machen, sind sehr unsicher. Die Harze erlangen die Opazität keineswegs durch ein heterogenes System mit Abmessungen der Wellenlänge des Lichtes. Die charakteristischen Diskontinuitäten liegen von 6 bis 8 nm und bis 100 nm und in diesem Bereich liegen sowohl durchsichtige als auch getrübe Polymere vor. Vor einigen Jahren wurde danach gestrebt, Perlen mit einem Maximum an Opazität zu erhalten. Der Grund dafür ergab sich aus der totalen Volumenstabilität der makroheterogenen Harze. Quellungsdaten in Toluol und Cyclohexan waren gleich [26], die Perlen hart und widerstandsfähig. Dagegen zeigte sich eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Auch die Kapazität sank mit der starken Opazität.

Um die Vorteile der porösen Struktur ohne deren Nachteile benutzen zu können, haben wir zuerst die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet. An einer Serie phanoporöser Copolymerer aus Azenaphtylen und DVB [27] konnte festgestellt werden, daß die Kinetik des Austausches mit steigender Phaneroporosität ständig schlech-

ter wird. In Abb. 7 sind Austauschmessungen ersichtlich. Es fanden Sulfonsäureharze (1), (2) und (3) von Azenaphtylen-DVB-Copolymeren Verwendung, die mit einem Paraffinkohlenwasserstoffzusatz polymerisiert wurden. Der Vernetzeranteil nahm von (1) bis (3) ab. Wie ersichtlich, besitzen die Kinetik-Kurven eine ansteigende Vorperiode, danach einen flachen Verlauf. Die  $\Delta$ -Werte zeigen die Restkapazität.

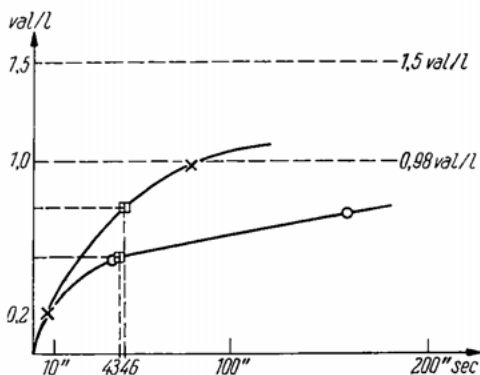


Abb. 8: Austauschkurven zweier Harze mit annähernd gleicher Halbwertszeit

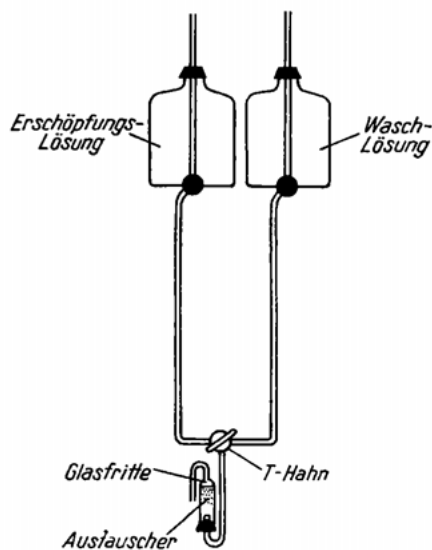


Abb. 9: Einfache Apparatur zur Messung der Austauschkinetik von Ionenaustauschern

zität nach 500 min Reaktionszeit. Ebenso verhalten sich die mit „H“ markierten Halbwertszeiten, die einem Reaktionsverlauf von 0 bis 50% Kapazität entsprechen.

Diese Halbwertszeit ist zwar in mehrerer Hinsicht maßgebend, sollte jedoch nicht zur eindeutigen Charakterisierung von Austauschern dienen. Sie gibt Auskunft über Geschwindigkeit, Regenerierbarkeit, usw. Man muß aber zur Bewertung des Harzes dazu noch andere Kenndaten heranziehen [28]. Die nächste Abbildung soll die Grenzen dieser Methode zeigen (Abb. 8). Die zwei Harze besitzen annähernd gleiche Halbwertszeiten. Jedoch besitzt das eine Harz einen rund doppelt so großen Ausnutzungsgrad. Entgegengesetzt dazu liegen die Gesamtkapazitätswerte bei 1 und 1,5 mval/ml. Zu den Messungen von Halbwertszeiten ist also ähnliches zu sagen, wie bereits zu den genannten Methoden der Porositätsmessung. Sie führen zu praktisch wertvollen Ergebnissen, ohne eine absolute Auswertung zu sichern.

Die kinetischen Messungen dagegen sind recht gut auswertbar. Der Verlauf der Kurve gibt wertvolle Hinweise. Man kann z. B. aus der Steilheit, aus dem Halbwertsablauf und aus der Restkapazität nach einer längeren Zeit, beispielsweise nach 500 Minuten, Schlüsse ziehen. Die Messung wurde in einer einfachen Einrichtung durchgeführt (Abb. 9). Über den Austauscher in regenerierter Form wird Wasch-

flüssigkeit gegeben. Mittels des T-Hahnes wird für eine genau bestimmte Zeit auf Erschöpfungsflüssigkeit umgeschaltet. Nach Ablauf der bestimmten Zeitspanne wird wieder zurückgeschaltet. Die Mischungs- und Entmischungszeiten gleichen sich aus. Danach wird die Restkapazität ermittelt und die abgelaufene Reaktion in die Kurve eingetragen. Eine Serie solcher interessanter Messungen ist in Abb. 10 aufgetragen. Kurve (4) deutet, zumindestens kinetisch betrachtet, auf ein „Wunderharz“ hin [26]. In weniger als 60 sec läuft der gesamte Austausch ab. Dagegen ist die Gesamtkapazität gering: sie beträgt 0,8 mval/ml. Das Harz ist extrem porös; eine Sulfonierung in mehreren Stufen konnte bloß in der Außenschicht ab-

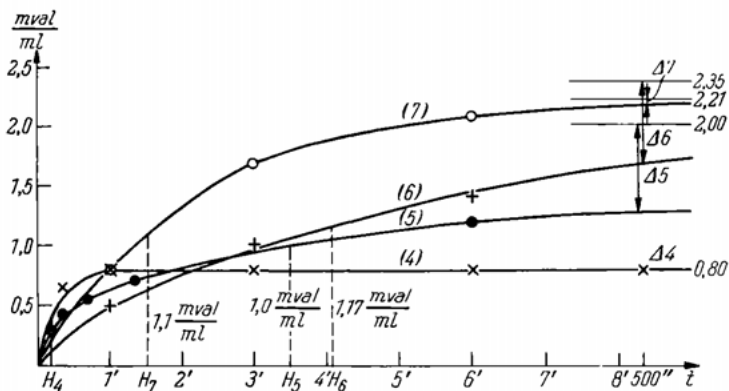


Abb. 10: Austauschkurven makroporöser Sulfonsäureharze

laufen, das schwarze Korn besaß einen weißen Kern im Inneren. Kurve (5) entspricht einem handelsüblichen makroporösen Austauscher aus dem Jahre 1965. Die Kurve (6) verläuft ähnlich, das Harz besitzt aber etwas verbesserte Eigenschaften. Kurve (7) gehört einem Harz mit makroporöser Struktur und außerordentlich hoher Kapazität. Gleichzeitig liegt eine hohe Austauschgeschwindigkeit vor. Dieses Harz war nur mäßig opak und nicht tadellos quellungsfrei. Jedoch gab es Anregung zur weiteren Untersuchung, in erster Linie mit der Fragestellung, wovon es abhängt, ob polymeranalogue Reaktionen am Polymerisat leicht durchführbar sind oder nicht, ob ein Harz eine rasche Reaktion ermöglicht, oder nur langsam reagiert, welche strukturellen Bedingungen zu guten Eigenschaften führen.

Die Anregung zum o. g. Mechanismus der Porositätsentstehung gaben Polymerisationsversuche, bei denen das Produkt aus einem organischen Medium ausgeschieden wurde. Eine Lösung von bifunktionellen und polyfunktionellen Monomeren in organischen Lösungsmitteln führte zur Ausscheidung des Polymeren. Die Ausscheidung hängt von den eingesetzten Mengenverhältnissen ab. Bei geeigneten Verhältnissen kann man ein feines Pulver erhalten. Ein typisches mikroskopische Bild eines solchen Pulvers ist in Abb. 11 zu sehen. Solche Partikel können durch Ausfällung (Koaleszenz) dann entstehen, wenn die Absonderung der Solvatflüssigkeit mit fortschreitender Reaktion vor sich geht.

Zum konkreten Verstehen der Struktur aber sollte eine direkte Methode dienen. Eine Möglichkeit, die Feinstruktur zu betrachten, ist durch die Elektronenmikroskopie gegeben. Allerdings gaben elektronenmikroskopische Aufnahmen der üblichen Art, also durch Bedämpfen der Oberflächen mit Palladium, Graphit oder dgl., Bilder, wie z. B. ein Palladium-Abdruck in Abb. 12, die sich zur weiteren Auswertung schlecht eignen. Unsere Methode, die von A. KALLO in unserem Institut ausgearbeitet wurde und eine umfangreiche Anwendung findet [31, 32], trachtet danach, die Austauscher als funktionierende Systeme abzubilden, d. h. die austauschaktiven Gruppen des sich im gequollenen Zustand befindlichen Harzes



Abb. 11: Mikroskopisches Bild eines pulverförmig ausgeschiedenen Polymerisates

zu fotografieren. Als erste Bedingung mußte der Kationen- oder Anionenaustauscher mit elektronenstreuenden Gruppen beladen werden. Zu diesem Zweck dient die Uranylgruppe, die sowohl als Kation, als auch als Anionenkomplex benutzt werden kann. Die zweite Bedingung war ungleich schwieriger. Die Einbettung von Austauscherkörnchen im gequollenen Zustand konnte nur durchgeführt werden, wenn das Quellungsmittel auch polymerisierbar ist. Ein solches Quellmittel haben wir in der Methacrylsäure gefunden. Das Einquellen der ausgetrockneten Harzkörner in Methacrylatmonomeren hat sich nicht bewährt, da die Struktur des Harzes schon bei der Austrocknung gelitten hatte. Die ursprüngliche Struktur konnte durch das Einquellen mit Monomeren nicht wieder hergestellt werden.

Es ist sinnlos, das elektronenmikroskopische Bild eines konventionellen Austauschers vorzulegen, da es unter den Bedingungen der üblichen Elektronenmikroskopie nur eine homogene graue Oberfläche zeigt. Ein interessantes Bild zeigt aber ein Harz, das bei der Polymerisation mit einem Quellungsmittel verdünnt und nicht allzu stark vernetzt wurde. Es ist also ein homogenporöses Gel. Die Struktur wird bei 45000facher Vergrößerung in Abb. 13 gezeigt.

Daneben ist in Abb. 14 ein typisches makroheterogenes Harz ersichtlich, das offensichtlich grobporös ist, jedoch eine Halbwertszeit von größer als 150 min aufweist und eine Kapazität von 1,8 mval/ml nicht erreicht.