

Prom. Nr. 1966

**Untersuchungen über die Elektrodialyse
von Tönen und synthetischen Kationen-
Austauschern**

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von
JOST EDUARD VON FELLEBERG
von Bern

Referent: Herr Prof. Dr. H. Deuel
Korreferent: Herr Prof. Dr. W. D. Treadwell

1952
Juris-Verlag, Zürich

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite:
A. EINLEITUNG	5
B. BESCHREIBUNG DER APPARATUR	7
C. VERSUCHSMATERIAL	13
1) Italienischer Bentonit	13
2) Amerikanischer Bentonit	14
3) Permutite	15
4) Austauschharze	16
D. EXPERIMENTE	18
Allgemeines	18
Membranen	19
Versuch I. Elektrodialyse von italienischem K-Bentonit mit und ohne Salzsäure in der Anodenkammer	20
Versuch II. Elektrodialyse von italienischem Bentonit mit verschiedenen Gegenionen bei vollständiger Sättigung	22
Versuch III. Elektrodialyse von italienischem Bentonit mit verschiedenen Gegenionen bei nur 20 %iger Sättigung	24
Versuch IV. Elektrodialyse von stark quellfähigem Wyoming K-Bentonit	26
Versuch V. Elektrodialyse von Li-Permutit verschiedener Korngrösse	29
Versuch VI. Elektrodialyse von Permutit mit verschiedenen Gegenionen	30
Versuch VII. Elektrodialyse von Na-Amberlite IRC 50 und Na-Amberlite IR 120	32
Versuch VIII. Elektrodialyse von Na-Amberlite IRC 50 bei halber Sättigung	33
Versuch IX. Elektrodialyse von Amberlite IRC 50 mit verschiedenen Gegenionen bei halber Sättigung	34
E. THEORETISCHE BETRACHTUNGEN UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE	35
F. ZUSAMMENFASSUNG	46
G. LITERATURVERZEICHNIS	48

Meinen verehrten Lehrern, Herren Prof. Dr. H. Pallmann und Prof. Dr. H. Deuel, danke ich herzlich für ihr begeisterndes Interesse am Fortgang meiner Untersuchungen. Ihre Hilfsbereitschaft und ihr Vorbild waren mir stete Führung bei den wissenschaftlichen Problemen.

A. EINLEITUNG.

In der bodenkundlichen Forschung hat das Problem der Bestimmung der austauschbaren Basen immer eine hervorragende Rolle gespielt; hängt doch die Fruchtbarkeit des Bodens mit der Menge an austauschfähigen Kationen zusammen. Die zu ihrer Ermittlung angewandten Methoden lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1. Perkolation und Ausschütteln mit wässrigen Lösungen von Säuren, Neutralsalzen usw.
2. Elektrodialyse und Elektro-Ultrafiltration.

Die erstgenannte Methode wird in landwirtschaftlichen Versuchstationen mit zum Teil international standardisierten Verfahren angewendet. Die immer noch intensive Forschung auf diesem Gebiete hat zu einer Verfeinerung und Beschleunigung der Methoden geführt (35). Spektralanalyse und Kolorimetrie (54) konnten in weitgehendem Masse die Serien-Bestimmung der Nährstoffionen im Boden stark vereinfachen.

Die Elektrodialyse, die vor allem zur Reinigung von hochmolekularen Verbindungen und Kolloiden benützt wird, wurde schon 1905 von Cameron und Bell (7) zur Bestimmung der Kationen, die leicht von Mineralien ablösbar sind, verwendet. Immer wieder wurden von den verschiedensten Seiten neue Konstruktionen von Elektrodialysatoren vorgeschlagen. Bisher konnte sich aber diese Methode für analytische Zwecke neben den anderen nicht behaupten, obwohl es von grossem Vorteil wäre, die gesuchten Ionen zur quantitativen Bestimmung ohne grosse Ueberschüsse an Fremdionen in der Lösung zu haben. Der Grund liegt wohl hauptsächlich in der langen Dauer der Elektrodialyse und dem relativ umständlichen Auswechseln der Proben in den Apparaten.

Die Elektro-Ultrafiltration nach Köttgen und Diehl (20) soll wesentlich rascher arbeiten und sich für Serienuntersuchungen eignen. Ob die mit dieser Methode bestimmten Ionen tatsächlich den austauschfähigen Kationen entsprechen, müsste erst an Modellversuchen gezeigt werden.

Es fehlt in der Literatur nicht an Arbeiten, die die Elektrodialyse zur Nährstoffbestimmung des Bodens mit den üblichen Extraktionsmethoden vergleichen oder gar an Hand der Elektrodialyse-Zeit Kurven etwas über

"Haftfestigkeit" (Ionenbindungsvermögen), Verwitterungsbereitschaft, Nährstoffreserve usw. auszusagen versuchen (27). Immer wurden zu solchen Untersuchungen natürliche Böden verwendet. Bisher wurden in keiner Arbeit, unseres Wissens, die Vorgänge bei der Elektrodialyse systematisch untersucht. Es wurde nicht mit bekannten Mengen definierter hochmolekularer Elektrolyte, sondern mit Gemischen wie Böden gearbeitet.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war zunächst, einen handlichen Dreikammerapparat zu konstruieren. Ausserdem sollte an definierten Modellsubstanzen, wie reinen Tonen und synthetischen Ionenaustauschern mit bekannten Gegenionen, der Elektrodialysevorgang quantitativ verfolgt werden.

B. BESCHREIBUNG DER APPARATUR.

Vor der Beschreibung der eigenen Apparatur soll die Konstruktion einiger in der Literatur angegebener Elektrodialysatoren skizziert werden.

Das Prinzip der meisten Elektrodialyseapparate besteht in einer Unterteilung eines gewöhnlichen Elektrolyseurs in drei Kammern durch zwei zwischen die Elektroden geschaltete Membranen. Die meisten Membranen sind instabil und leicht verletzbar und erfordern deshalb für Apparate mit grösserem Querschnitt zusätzlich Membranträger. Der Aufbau der Apparate zu analytischen Zwecken kann aus den erwähnten Bestandteilen in verschiedener Weise erfolgen.

Odén (39) konstruierte seine Apparate, die zu Serienuntersuchungen von Böden dienten, aus drei imprägnierten, quaderförmigen Holzteilen, deren mittlerer eine grosse, durchgehende, kreisrunde Bohrung als Mittelkammer enthielt. Die beiden anderen Teile, mit zur Mittelkammer kongruenten Vertiefungen als Elektrodenkammern, wurden von beiden Seiten an den Mittelteil mit Hilfe von vier Schrauben gepresst. Dazwischen wurden, durch Gummiringe abgedichtet, Membranen und Elektroden eingeklemmt. Die Zu- und Abführung der Spülflüssigkeit der Elektrodenkammern und die Einführung des Materials, des Rührers und der Kühlschlange in die Mittelkammer geschah durch Bohrungen, parallel zu den Membranflächen.

Mattson (34) setzte seine Apparate aus 3 Gummirahmen und 2 Hartgummiplatten zusammen, die mit 4 Schrauben zusammengehalten wurden. Dazwischen presste er Membranen und Elektroden.

Die Apparate von Wo. Pauli (42), Loddesöl (28), Maricq und Rochat (29, 30) bestanden aus 3 zylindrischen Glasteilen, senkrecht zu deren Achse Membranen und Elektroden fixiert wurden.

Bradfield (5) bediente sich für Bodenuntersuchungen einer zweiräumigen Zelle, deren einzige Membran aus einem "Alundum"-Zylinder bestand. Die Bodenproben wurden in diesen Zylinder als Anodenraum gegeben. Der Kathodenraum, aus dem die dialysierten Kationen periodisch entnommen wurden, wurde durch den Raum zwischen dem Membranzylinder und einem äusseren Glasgefäss gebildet.

Crowther (10) verwendete in der landwirtschaftlichen Versuchstation Rothamsted eine ganze Reihe von Apparaten, die ähnlich aufgebaut waren, wie jene Bradfields.

Die vorliegende Aufgabe, den zeitlichen Verlauf des Elektrodialysevorganges zu untersuchen, setzte in erster Linie einen Apparat voraus, mit welchem die Proben einwandfrei in Suspension und die Temperatur konstant gehalten werden konnten. Dazu sollte an eine solche Apparatur die Forderung nach kleinem Elektrodenabstand bei grosser Membranoberfläche, um die Elektrodialysegeschwindigkeit zu erhöhen, gestellt werden. Ausserdem sind kleine Elektrodenräume erwünscht, um bei wenig Spülflüssigkeit doch ein wirksames Entfernen der dialysierten Ionen zu erreichen. Odéns (39) Apparat genügt diesen Anforderungen im allgemeinen; doch schien besonders im Hinblick auf eine eventuelle spätere Verwendung für Serienuntersuchungen, eine Verkleinerung der ganzen Apparatur (vor allem Umgehung der umständlichen Rührwerke) und die Wahl eines anderen Konstruktionsmaterials angezeigt.

Die Tatsache, dass Dialysierschläuche (in Form von künstlichen Wursthäuten aus Kollagen) auf dem Markte leicht zu haben sind, ermöglichte es, die ganze Anordnung der Kammern konzentrisch zu wählen. Die Apparate, mit denen die Versuche dieser Arbeit durchgeführt wurden, bestehen also aus vier Zylindern, die ineinander gestellt werden (s. Fig. 1 und 1 a).

Der äusserste und der innerste Zylinder (K bzw. A) tragen die drahtförmigen Elektroden (k und a), die in einem inneren bzw. äusseren Gewinde auf den Zylindern befestigt sind. Die Kathode (k); ein rostfreier Stahldraht von 0,5 mm Dicke, ist im äusseren Zylinder eingespannt. Die Anode (a), ein Platindraht von 0,2 mm Dicke, ist auf dem innersten Zylinder aufgewunden. Die beiden mittleren Zylinder (M) sind stark perforiert und werden mit den Membranen (m), durch einfaches Umstülpen über die Ränder, gespannt. Zusammengehalten werden diese vier Zylinder durch 2 runde Platten (P), die den vier Zylindern entsprechende Rillen (r) mit Gummipackungen (g) enthalten. Die Platten, die mit zentralen Bohrungen (b) versehen sind, werden mit einer einzigen Schraube (S) von beiden Seiten gegen die Zylinder gepresst. Für diese Schraube steht der Hohlraum des innersten Zylinders zur Verfügung. Die Zu- und Abführung der Spülflüssigkeit für die Elektrodenkammern geschieht durch Stutzen (St), die in die Platten geschraubt sind.

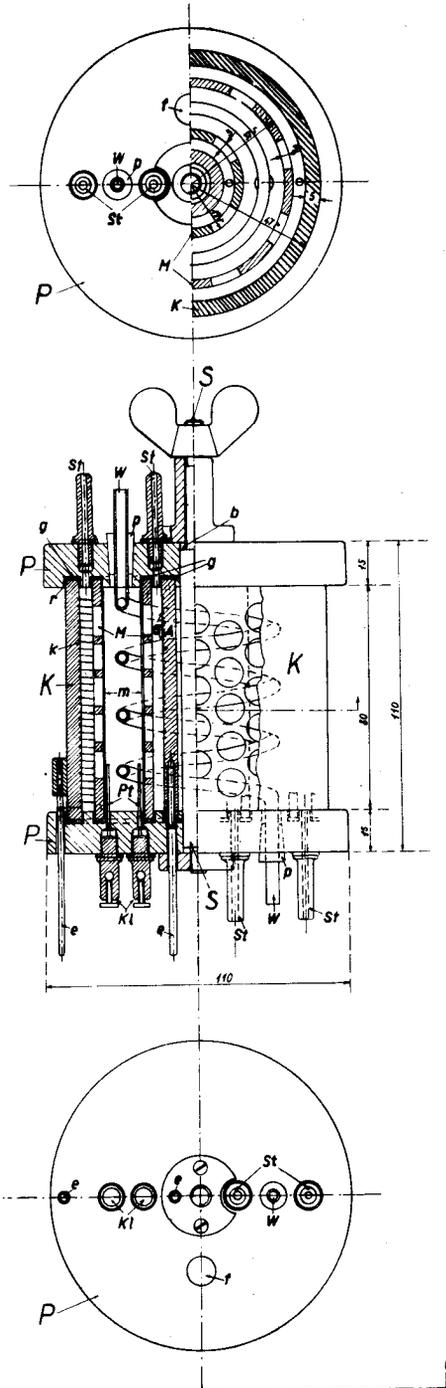


Fig. 1:

Schnitt und Aufriss des Elektrolyseapparates mit den Grundrissen der Abdichtungsplatten. (Die Buchstaben beziehen sich auf die Beschreibung im Text).

Die Füllung der Mittelkammer mit Untersuchungsmaterial geschieht durch Bohrungen (f) in den Platten, die mit Gummistopfen (p) verschlossen werden. Die Zuführung des Stromes wird durch Messingstäbchen (e), die an die Elektrodenzylinder geschraubt sind, bewerkstelligt. Die Elektroden-drähte (a und k) sind zu diesem Zweck durch eine Bohrung in der Zylinderwand geführt worden und ausserhalb des Elektrodenraumes an die Messingstäbchen gelötet. In der Mittelkammer befindet sich eine Kühlschlange (W) aus Glas, die ebenfalls durch die Platten, mit Gummistopfen abgedichtet, ein- und austritt.

Drei Zylinder und die Platten bestehen aus Plexiglas, der Anodenzy-linder aus Hartgummi.

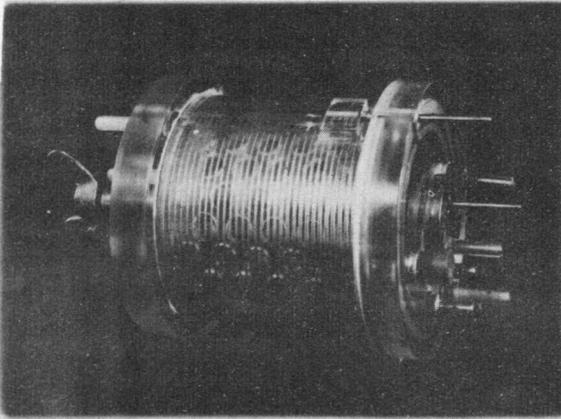


Fig. 1a:

Elektrodialyseapparat. Es ist eine Platte ersichtlich (der unteren Platte in Fig. 1 entsprechend) mit 2 Stromzuführungen e, 2 Klemmen Kl, 2 Stützen St, dem Eintritt der Kühlschlange W und einer Einfüllbohrung f mit Gummistopfen (Bezeichnungen in Fig. 1 und im Text).

Während der Elektrodialyse wird der ganze Apparat geschüttelt. Dabei ist natürlich Sorge zu tragen, dass die Mittelkammer nicht vollständig mit Flüssigkeit gefüllt ist. Die am Apparat befestigten Kabel und die Gummischläuche für die Zu- und Abführung der Elektroden-Spülflüssigkeit können die Schüttelbewegung ohne weiteres mitmachen, wenn sie an den festen Teilen der Einrichtung geeignet fixiert werden.

Für die vorliegenden speziellen Untersuchungen über die Spannungsverteilung innerhalb der Zelle sind an einer Platte auf den Mittelkammerseiten hart an den beiden Membranen 2 Platinsonden (Pt) eingebaut, die mit je einer Klemme auf den Platten versehen sind (Kl). Die Reservegefässe für die Spülflüssigkeiten befinden sich ca. 1 m über dem Elektrodialyse-

apparat. Vor dem Eintritt in den Apparat wird die Durchflussgeschwindigkeit mit Hilfe von Tropfenzählern und Quetschhahnen kontrolliert. Die Flüssigkeit tritt stets in die unteren Einlaufstutzen ein, um das Entweichen der bei Elektrolyse entstehenden Gase zu gestatten.

Die elektrische Schaltung ist aus Figur 2 ersichtlich. In den Stromkreis ist ein registrierendes Milliampèremeter (A) geschaltet, das mit Shunts versehen ist, um die von 10 bis über 1000 mA vorkommenden Stromstärken messen zu können. Für die Messung der Spannungsverteilung dient ein empfindliches Galvanometer (G), das an die Sonden und an die Elektroden angeschlossen werden kann. Der äussere Widerstand dieses Nebenkreises wird durch 1 M Ohm in Serie erhöht und zusätzlich vor dem Galvanometer ein Shunt von ca. 7 Ohm eingebaut. Auf diese Weise ist es möglich, die Spannung zwischen den Membranen und zwischen Membranen und Elektroden auch bei hohem innerem Widerstand im Apparat (E) ohne Kompensationsschaltung zu messen. Selbstverständlich können bei einer solchen Anordnung die erhaltenen Werte nicht genau den vorhandenen Spannungen entsprechen, da die Messung nicht bei Stromlosigkeit erfolgt. Der Sinn dieser Messungen war aber lediglich, ein approximatives Bild über die Spannungsverteilung während des Elektrodialysevorganges zu erlangen und deren Einfluss auf die Elektrodialysegeschwindigkeit zu ermitteln. Auch die Polarisationserscheinungen wurden bei diesen Messungen ganz vernachlässigt.

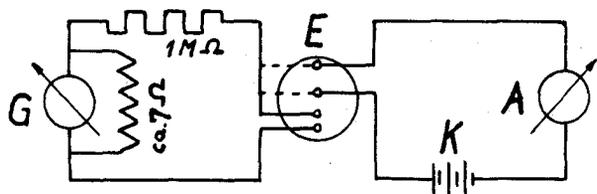


Fig. 2:

Schaltskizze für die Strom- und Spannungsmessungen während der Elektrodialyse.

E = Elektrodialyseapparat

A = Milliampèremeter

G = Galvanometer

K = Gleichstromquelle

Die Bedienung des Apparates ist sehr einfach. Zur Entleerung braucht der Apparat nicht auseinandergenommen zu werden. Es genügt eine scharfe Durchspülung der Mittelkammer durch die Einfüllbohrungen. Die Membranen sind für grössere Serien verwendbar, ohne je gewechselt

zu werden. Angenehm ist die Tatsache, dass von allen Seiten in die Kammern geschaut werden kann. Dies gestattet eine Kontrolle der Schüttelwirkung und der Heftigkeit der Elektrolyse. Die vollständige Demontierung einschliesslich Auswechseln der Membranen beansprucht fünf bis zehn Minuten.

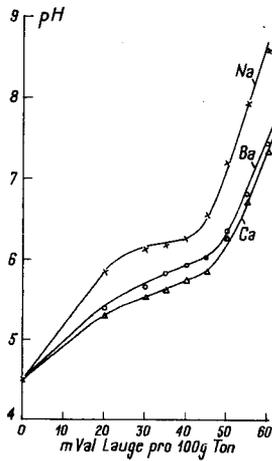


Fig. 3: Elektrometrische Titration von italienischem Bentonit mit verschiedenen Basen.

(Zu Seite 13 nebenstehend.)

C. VERSUCHSMATERIAL.

Nach einigen Elektrodialysevorversuchen mit Bodenproben, die auf ihren Nährstoffgehalt hätten untersucht werden sollen, zeigte sich, dass einerseits die vollständige Befreiung der adsorbierten Ionen erstaunlich lange dauert und andererseits diese Geschwindigkeit von verschiedenen, bisher nicht kontrollierten Faktoren abhängig ist. Um diese Fragen unabhängig von den undefinierten und stark variierenden Versuchsmaterialien, wie es natürliche Böden sind, abzuklären, wurden zwei verschiedene Bentonitsorten, Permutit und zwei synthetische, organische Kationenaustauscher verwendet. Es wurden die gereinigten Wasserstoffformen dieser Materialien mit bekannten Mengen an Basen in Salze übergeführt.

1) Italienischer Bentonit.

Als erstes diente ein italienischer Bentonit, der im hiesigen Institut bereits grossenteils in seiner Wasserstoffform vorlag. Der Rohbentonit war mit n/10 Salzsäure behandelt und, nach Auswaschung bis auf Chlorfreiheit, getrocknet worden. Trotz dieser Behandlung konnten durch 8-stündige Elektrodialyse noch 1,96 mVal Ca und 2,88 mVal Na pro 100 g abgelöst werden. Dies erklärt, weshalb zum Teil bei der Elektrodialyse dieses Materials beträchtlich grössere Kationenmengen ausgetauscht werden, als den anfangs zugesetzten Basenmengen entspricht. Da es aber äusserst fraglich ist, ob die Herstellung reiner H-Bentonite möglich ist (31), wurde auf eine Weiterbehandlung verzichtet, um einen Angriff auf das Silikatgerüst zu vermeiden.

Das Material hat wohl durch den Trocknungsvorgang seine Quellfähigkeit teils eingebüsst, da es bedeutend weniger als andere Bentonite quillt. Die potentiometrische Titration mit verschiedenen Basen ergibt sich aus Fig. 3 nebenstehend.

Die Titrationskurven ergaben sich wie bei den Messungen von Bradfield (6), Mukherjee (37), Baver (3) und Laatsch (27) durch Einwaage von 1 g Proben in einzelne Erlenmeyer-Kölbchen und Zugabe steigender Mengen an Basen. Nach 24-stündigem Schütteln wurden die pH - Werte mit der Chinhydron-Elektrode gemessen. Zur Vermeidung eines Austausches von H-Ionen des Tones gegen K-Ionen des KCl wurde auf Rührung

verzichtet und durch Verwendung eines Agarhebers statt Glaskapillaren oder Tonpfropfen die KCl-Diffusion möglichst tief gehalten. Bei verschiedenen Messungen, die mit einer Calomel-Elektrode mit Kapillare durchgeführt wurden, sanken die pH-Werte ständig, ohne einen konstanten Wert zu erreichen. Dieser Effekt konnte mit einem Agar-Heber vermieden werden.

2) Amerikanischer Bentonit.

Als hoch quellfähiger Montmorillonit diente ein Muster von Wyoming-Bentonit. Zur Gewinnung der gewünschten Bentonitsalze musste zunächst die Wasserstoffform hergestellt werden. Die hohe Quellfähigkeit des Wyoming Bentonits erschwert aber eine direkte Behandlung mit Säure. Eine Filtration beim Auswaschprozess ist ausgeschlossen und ein Auszentrifugieren oder Ausflocken grosser Bentonitmengen unter Laboratoriumsbedingungen ist kaum durchführbar. Da aber andererseits eine präparative Elektrodialyse sehr lange dauert und erfahrungsgemäss nicht zur vollständigen Entbasung führt, wurde die Schwierigkeit durch eine Kombination beider Methoden umgangen: Der grosse Elektrodialysator von Brintzinger (21) wurde mit einer dickflüssigen Suspension von Wyoming Na-Bentonit (= ca. 5%ig) beschickt und bei einer Spülung der Kathodenkammer mit $n/300$ HCl und steigender Spannung von 12 bis 110 V betrieben. Der Strom stieg auf 700 mA; die Temperatur stieg nur während kurzer Zeit bis maximal 50° . Nach dieser 8 Stunden währenden Behandlung wurde wieder mit destilliertem Wasser gespült, bis der Strom auf einen konstanten Wert gesunken war (30 mA). Die gesamten feindispersen Tonteile konnten dann, trotz ständiger Rührung während des Prozesses, als kompakte Masse von der Anodenmembran abgeschabt werden. Kleine Mengen von Sand, Eisenhydroxyd und andere Unreinheiten blieben an der Kathodenmembran zurück. Der so gereinigte H-Ton hatte dann folgende Neutralisationskurve bei potentiometrischer Titration mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (Fig. 4 nebenstehend). Die Messungen wurden wie beim italienischen Bentonit durchgeführt; nur die Einwaage der Proben erfolgte als wässrige Paste, um eine Trocknung zu vermeiden.

Aus der Titrationskurve ergibt sich eine Umtauschkapazität von 73 mVal/100 g bei pH 7. Der Na-Bentonit, von dem ausgegangen wurde,

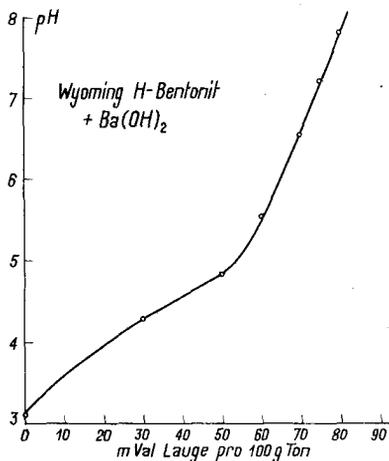


Fig. 4: Elektrometrische Titration von Wyoming-Bentonit mit Ba(OH)₂.

hatte, nach Bestimmungen von R. Iberg in unserem Institut, eine Umtauschkapazität von:

65 mVal/100g mit NH₄OOCCH₃ bei pH 7

67 mVal/100g mit BaCl₂ bei pH 7

70 mVal/100g im Kontakt mit H-Amberlite IR 120

Nach röntgenographischen Untersuchungen, die von Herrn Dr. Epprecht im Mineralogischen Institut der E. T. H. in verdankenswerter Weise ausgeführt wurden, handelt es sich bei dem gereinigten Material praktisch um reinen Montmorillonit.

3) Permutite.

Im Agrikulturchemischen Institut der E. T. H. wurden Versuche über Ionenaustausch am eingehendsten an Permutiten ausgeführt. Deshalb wurde auch dieses Material der Elektrodialyse unterworfen, da ein Vergleich der Ergebnisse von Umtauschversuchen und der Elektrodialyse interessant erschien. Die besonderen Eigenschaften der Permutite verunmöglichen aber die Herstellung der verschiedenen Salze durch Neutralisation der H-Form, da sich diese nicht oder nur schwer herstellen lässt. Ein Vorgehen wie bei

den anderen Versuchsmaterialien war also ausgeschlossen. Es wurde in den Jahren 1920 bis 1935 wiederholt versucht, Wasserstoffpermutit herzustellen (45, 15, 16). Es ist dies aber wegen der leichten Zersetzlichkeit des Permutits in Säuren niemals vollständig gelungen. Auch bei Anwendung schwächster Säuren wie Kohlensäure (48) war dieser Zerfall nicht zu verhüten. Am meisten austauschbare H-Ionen erzielte Renold (45) im Wiegnerschen Institut durch die Einwirkung verdünnter Essigsäure auf Li-Permutit. Aber auch hier musste ein Teil des Li (15%) auf der Permutitoberfläche zurückgelassen werden. Renold schreibt die Erhaltung der Permutitstruktur diesem Rest ausserordentlich stark hydratisierter Ionen zu, die ein Zusammenbrechen des lockeren Gerüstes des Permutits verhüten. Auch bei Elektrodialyseversuchen wurde derselbe Effekt des Zerbröckelns von Trénel (48) beobachtet. Ausserdem braucht dieser Entbasungsvorgang sehr lange Zeit. (Kappen (16) brauchte 130 Stunden bei 160 V, um die Hälfte der vorgelegten Basenmenge auf dem Permutit durch H-Ionen zu ersetzen.)

Die Sammlung unseres Instituts enthält noch viele Permutitproben von früheren Untersuchungen. So war es möglich, mit bereits hergestellten und genau bekannten Li-, Na-, K-, Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Permutiten zu arbeiten. Es wurden nur solche Proben ausgelesen, die von Renold (45) hergestellt wurden, die gleiche Korngrösse aufwiesen und die gleiche Herkunft hatten.

4) Austauschharze.

Durch das Vorhandensein synthetischer Austauschharze im Handel war es möglich, auch mit diesen säurestabilen Materialien Versuche durchzuführen. Es wurden zwei verschiedene Kationenaustauscher, die beide monofunktionell sind, sich jedoch in der Art der dissoziationsfähigen Gruppen unterscheiden, verwendet. Es handelt sich um Produkte der "The Resinous Products & Chemical Company, Philadelphia".

a) Amberlite IR 120 ist ein reine: Sulfogruppen-Austauscher. Ueber seine Konstitution ist nur so viel bekannt, als im Patent von D'Alelio (11) publiziert wurde, wo die Herstellung von sulfonierten Polymerisaten einer Mischung von Polyvinyl-Arylverbindungen mit einer Monovinyl-

Arylverbindung geschützt wird. Aus den Titrationskurven von Kunin (25) ist der starke Säurecharakter dieses Austauschers ersichtlich. Seine Adsorptionsaffinität für das Wasserstoffion ist infolgedessen bedeutend kleiner als für die übrigen Ionen. Er braucht zur Regeneration relativ konzentrierte Säure (10 - 15%ige Salzsäure) in 5-fachem Ueberschuss. Seine Umtauschkapazität beträgt 4,20 mVal/g (25).

b) Amberlite IRC 50 dagegen ist ein reiner Carboxylgruppenaustauscher. Kunin (26) und die Herstellerfirma (1) beschreiben ihn als schwache Säure mit hoher Regenerationsgeschwindigkeit sogar mit verdünnten Säuren und mit einer bedeutend höheren Adsorptionsaffinität für die Erdalkaliionen als für die Alkaliionen (2). Ueber seine Konstitution ist uns nichts bekannt. Seine Umtauschkapazität beträgt 10,0 mVal/g (25, 26).

D. EXPERIMENTE.

Allgemeines.

Die in ihre Wasserstoffform gebrachten Versuchsmaterialien erhielten Zusätze an Laugenmengen, die den Umtauschkapazitäten der Umtauschkörper entsprachen. Bei einigen Versuchen wurden diese nur partiell neutralisiert. Verwendet wurden Li-, Na-, K-, Ca- bzw. Ba-Hydroxyd. Die einzelnen Proben wurden jeweils 24 Stunden lang zur Einstellung des Gleichgewichts geschüttelt und dann durch die Einfüllbohrung in den Apparat gespült. Die Füllung in der Mittelkammer betrug stets 180 ccm.

Der Apparat wurde sodann mit einem Gummiband auf der Schüttelmaschine befestigt, und die Kabel und die Schläuche für die Spülflüssigkeiten und das Kühlwasser wurden angeschlossen.

Nachdem die Schüttelmaschine in Gang gesetzt wurde und der Durchfluss der Spülflüssigkeiten reguliert war, wurde während 10 Minuten ohne Strom laufen gelassen, um die Temperatureinstellung zu ermöglichen. Bei allen Versuchen wurde bei 12⁰ gearbeitet. Die Klemmenspannung betrug stets 110 V =.

Sofort nach Einschaltung des Stromes gelangten Messkolben von 250 bis 1000 ccm unter den Ausfluss der Kathodenkammer mit einer Vorlage von 1 bis 3 mVal n/10 Salzsäure. In Intervallen von 1/2 bis 2 Stunden wurden die Vorlagen gewechselt. Die Bestimmung der elektrodialysierten Kationen geschah durch Titration.

Die Versuchsergebnisse werden als Elektrodialyse-Zeit-Kurven dargestellt. Dabei wird die Zeit auf der Abszisse und die zugehörige Gesamtmenge an elektrodialysierten Kationen auf der Ordinate aufgetragen.

Einige Vorversuche mit italienischem Bentonit und verschiedenen Gegenionen zeigten, dass die Durchflussgeschwindigkeit der Kathodenspülung einen grossen Einfluss auf die Elektrodialyse-Zeit-Kurven hat. Allerdings besteht dieser zur Hauptsache nur darin, dass bei kleineren Geschwindigkeiten eine Verzögerung in der Entleerung der Kathodenkammer entsteht, d. h. eine zeitliche Verschiebung der anfallenden Ionenmengen. Erst bei wesentlich höheren Geschwindigkeiten blieb dieser Einfluss aus,

und es trat dafür gegen Ende der Dialysierzeit eine Spannungserhöhung in der Kathodenkammer ein. Durchflussgeschwindigkeiten, die für praktische Zwecke noch durchführbar sind, beeinflussen also sowohl die Entleerungsgeschwindigkeit der Kathodenkammer als auch die Spannungsverteilung innerhalb des Apparates. Um möglichst vergleichbare Verhältnisse zu haben, wurde im folgenden stets auf die genaue Einhaltung einer konstanten Spülgeschwindigkeit von 500 ccm/h geachtet.

Als Spülflüssigkeit für die Kathodenkammer diente destilliertes Wasser, das durch 2-stündige Behandlung mit Stickstoff CO_2 -frei gemacht wurde.

Membranen.

Es wurde bereits auf die Verwendbarkeit von Kunstdärmen für den Einbau in Elektrodialysatoren hingewiesen. Die nachfolgenden Versuche wurden alle mit sogenannten "Naturin" Kunstdärmen* ausgeführt. Diese werden aus Hautabfällen hergestellt und bestehen zum grossen Teil aus Kollagenfasern, die zusammengepresst und mit Formaldehyd gehärtet werden. K. H. Meyer und W. Straus (36) verwendeten dasselbe Material bei Permeabilitätsversuchen für Ionen im elektrischen Feld und konnten durch Methylierung positiv geladene Membranen herstellen.

Für die folgenden Versuche genügte es jedoch, die Membranen mit Aether zu entfetten, da bei Anwesenheit von nur einer dialysierbaren Ionensorte eine Selektivität für Kationen bzw. Anionen durch die Membranoladung nicht von Bedeutung sein dürfte. Schon ein Vergleich zwischen der Dialysiergeschwindigkeit bei Vorlage einer gleichen Menge Ca-Ionen einmal als CaCl_2 und ein andermal als Ca-Ton zeigt, dass die Permeabilität bei weitem ausreicht und für die vorliegenden speziellen Versuche in keiner Weise geschwindigkeitsbestimmend sein kann: Fig. 5 umstehend. Die Versuche wurden in gleicher Weise durchgeführt, wie die folgenden Versuche I und II.

*Die Kunstdärme wurden von der Firma Kuda AG. in Zürich bezogen.

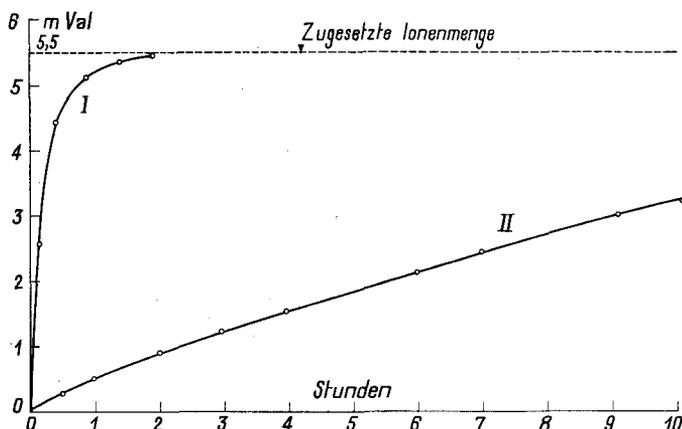


Fig. 5: Elektrolyse-Zeit-Kurven von CaCl_2 (I) und italienischem Ca-Bentonit (II).

Versuch I.

Elektrolyse von italienischem K-Bentonit mit und ohne Salzsäure in der Anodenkammer.

Da bei den hier untersuchten Umtauschkörpern nur die Kationen dialysierbar sind, ist der Spannungsabfall in den drei Kammern und sein Einfluss auf die Elektrolysegeschwindigkeit von Interesse. Eine Anodenkammer mit geringer Leitfähigkeit liess zum mindesten eine unrationelle Spannungsverteilung erwarten.

Um den Spannungsanteil der Anodenkammer zu reduzieren, wurde auf dieser Seite des Apparates statt destillierten Wassers eine n/500 Salzsäure durchlaufen gelassen. In der Tat gelang es so, die Geschwindigkeit der elektrolytischen Ionen zu erhöhen. In Fig. 6 ist am Beispiel des italienischen K-Bentonits demonstriert, wie rasch das K-Ion vom Ton abgelöst wird, wenn im einen Fall (Kurve I) ein Teil der Spannung im hohen Widerstand der Anodenkammer verloren geht und im andern Fall (Kurve II) dieser Widerstand durch Salzsäurezusatz vermindert wird. Ausgegangen wurde von je 10 g Bentonit mit 5,5 mVal K.

In Fig. 7 ist der Spannungsverlauf innerhalb des Apparates bei diesen Versuchen ersichtlich.

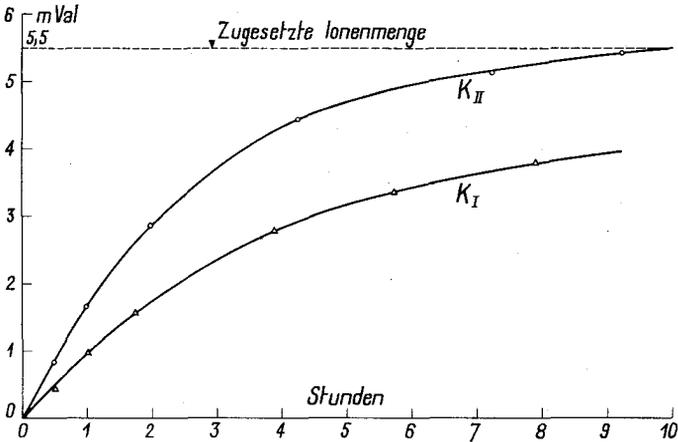


Fig. 6: Elektrodialyse-Zeit-Kurven von italienischem K-Bentonit mit (K II) und ohne (K I) Salzsäurespülung in der Anodenkammer.

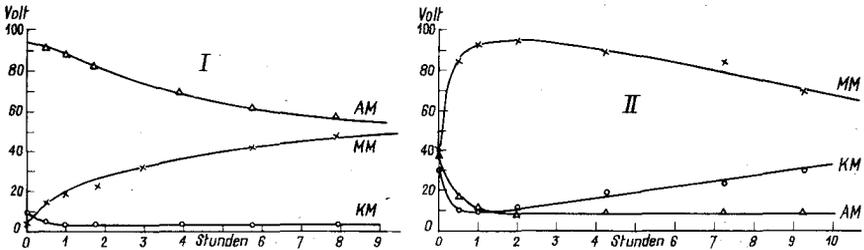


Fig. 7: Spannungsverlauf innerhalb des Apparates bei der Elektrodialyse von italienischem K-Bentonit mit (K II) und ohne (K I) Salzsäurespülung in der Anodenkammer.

AM_I und AM_{II} = Spannungsverlauf zwischen der Anode und der inneren Seite der Anodenmembran.

KM_I und KM_{II} = Spannungsverlauf zwischen der Kathode und der inneren Seite der Kathodenmembran.

MM_I und MM_{II} = Spannungsverlauf zwischen den beiden Membranen.

(Die gleichen Bezeichnungen werden auch in den folgenden Figuren verwendet.)

Nach diesen Ergebnissen wurde bei allen folgenden Versuchen die Anodenkammer mit n/500 Salzsäure gespült. Eine direkte Einwirkung der Salzsäure auf die Suspension in der Mittelkammer war nicht zu befürchten, besonders da in diesem Fall die Spannung zwischen den Membranen hätte sinken müssen, was nicht geschah, wie aus Fig. 7 ersichtlich ist.

Versuch II.

Elektrodialyse von italienischem Bentonit mit verschiedenen Gegenionen bei vollständiger Sättigung.

Die Arbeiten über die Elektrodialyse von Böden und Tonen, die bis jetzt bekannt wurden (z. B. Mattson (34), Odén (39), Loddessöl (28)), liessen eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Vorganges von der Ladung und der Hydratation der Ionen erwarten. Genaue Untersuchungen in dieser Hinsicht wurden allerdings keine gemacht. Es fehlen besonders Arbeiten mit Ton- oder Ionenaustauschermaterial, das mit nur einer Ionensorte in genau bekannter Menge gesättigt war. Bodenproben mit bunt zusammengesetzter Ionengarnitur liessen keine theoretischen Schlüsse zu. Insbesondere war auf diese Weise nie sicher zu ermitteln, wie weit die Elektrodialyse-Kurven den wirklich adsorbierten Ionen entsprachen und nicht dem Zerfall des Silikatgerüsts. Odén (39) versuchte aus der Form der Elektrodialyse-Zeit-Kurven die beiden Prozesse zu trennen.

Aus diesen Gründen wurden Li-, Na-, K-, Ca-, Ba-Bentonite hergestellt und diese unter möglichst gleichen Bedingungen der Elektrodialyse unterworfen. Verwendet wurden stets 10 g Bentonit, die mit je 5,5 mVal Ionen gesättigt waren. Aus Fig. 8 sind die Resultate ersichtlich.

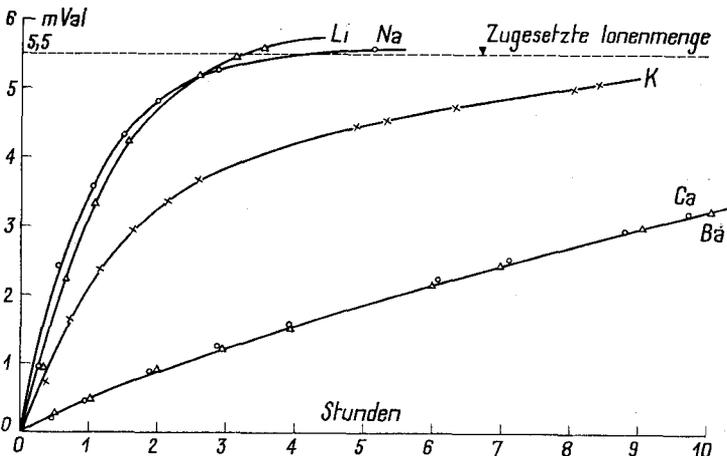


Fig. 8: Elektrodialyse-Zeit-Kurven von italienischem Li-, Na-, K-, Ca- und Ba-Bentonit bei vollständiger Sättigung.

In groben Zügen sind wohl Hydratations- und Ladungseinfluss auf die Bindefestigkeit ("Haftfestigkeit") der Ionen an der Tonoberfläche bemerkbar. Die Unterschiede zwischen Li und Na und Ca und Ba liegen innerhalb der Fehlergrenze der Methode, die wesentlich grösser ist als bei der Untersuchung von Umtauschgleichgewichten. Die Unterschiede von einem Ion zum andern sind aber in keiner Weise als quantitatives Mass für die Haftfestigkeitsunterschiede oder Unterschiede in den relativen Aktivitätskoeffizienten der adsorbierten Ionen aufzufassen, da gleiche Spannungsverteilungen bei den verschiedenen Versuchen, die für weitgehende Schlussfolgerungen unbedingt nötig wären, nicht eingestellt werden konnten. Fig. 9 gibt die zeitliche Aenderung des Spannungsverlaufes innerhalb der Apparatur wieder.

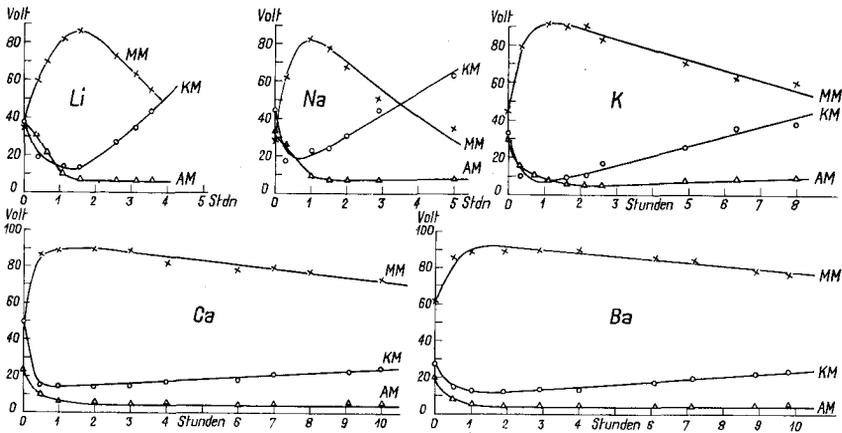


Fig. 9: Spannungsverlauf innerhalb des Apparates bei der Elektrodialyse von italienischem Li-, Na-, K-, Ca- und Ba-Bentonit bei vollständiger Sättigung.

Mit abnehmender Hydratation und mit zunehmender Ladung der Ionen erhöht sich der Spannungsanteil der Mittelkammer. Eine Tatsache, die offenbar auf eine Leitfähigkeitsverminderung durch geringere Aktivität der Gegenionen zurückzuführen ist. Der Spannungsanteil der Kathodenkammer musste sich dementsprechend vermindern, was nach den Erfahrungen, die auch mit anderem Material gemacht wurden, eine Verzögerung der Elektrodialysegeschwindigkeit mit sich bringen muss. Hydratations- und Ladungseffekt werden auf diese Weise übersteigert. Es ist verständlich, dass

der Spannungsverlauf während der Elektrodialyse bei Li und Na weitgehend ähnlich ist. Bei diesen Ionen wurden auch ähnliche Elektrodialyse-Zeit-Kurven gefunden. Das gleiche gilt für Ca und Ba. Es sei in der folgenden Fig. 10 noch die zeitliche Veränderung der Stromstärke während des Elektrodialyseprozesses wiedergegeben.

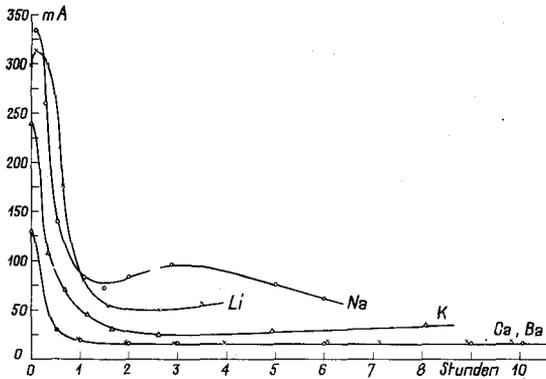


Fig. 10: Verlauf der Stromstärke mit der Zeit bei der Elektrodialyse von italienischem Li-, Na-, K-, Ca- und Ba-Bentonit bei vollständiger Sättigung.

Diese Kurven zeigen wohl das Fortschreiten des elektrodialytischen Ionenaustausches, es ist aber ausgeschlossen, aus ihrem Verlauf etwa auf einen Endpunkt des Vorganges schliessen zu wollen. Aus einem Vergleich dieser Kurven mit den Elektrodialyse-Zeit-Kurven ergibt sich jedoch klar, dass beim Einstellen einer niedrigen, mehr oder weniger konstanten Stromstärke der Eintausch von Wasserstoffionen noch längst nicht vollendet sein muss. Bei der präparativen Elektrodialyse zu Reinigungszwecken wird selten darauf geachtet.

Versuch III.

Elektrodialyse von italienischem Bentonit mit verschiedenen Gegenionen bei nur 20%iger Sättigung.

Nach den Untersuchungen von Wiegner und seinen Mitarbeitern (52, 8) über die Struktur der Ionenaustauscher (Permutite und Tone) und insbesondere über die Haftfestigkeitsunterschiede der Ionen je nach dem Ort ihrer Adsorption wurden Elektrodialyse-Versuche mit nur teilweise

gesättigtem Bentonit angesetzt. Es wurde erwartet, dass ein Wasserstoffbentonit, dessen saure Gruppen nur zu 20 % mit metallischen Kationen neutralisiert werden, diese Kationen weniger stark adsorbiert als bei völliger Sättigung, da nach Wiegners Vorstellung die zuletzt eintauschenden Ionen (in diesem Fall die metallischen Kationen) die Stellen schwächerer Adsorption besetzten. Dies setzt natürlich Unterschiede in der Adsorptionsfähigkeit der verschiedenen adsorptionsaktiven Orte der Oberfläche voraus, was für Bentonite in kleinem Masse zutreffen dürfte (8). Ausserdem muss ein wesentlicher Einfluss der Vorgeschichte des Ionenaustauschers auf seine Adsorptionseigenschaften vorausgesetzt werden. Bei Verwendung einer gleichen Menge Kationen auf die fünffache Menge Bentonit wäre also im Vergleich zu den Versuchen II eine raschere Elektrodialyse vor auszusehen. In den Versuchen wurden stets 50 g italienischer Bentonit mit je 5,5 mVal Kationen verwendet.

Die Resultate in Fig. 11 zeigen tatsächlich eine starke Beschleunigung der Elektrodialyse gegenüber jenen in Fig. 8, abgesehen von einem stärkeren Ueberschreiten der zugesetzten 5,5 mVal durch Kationen, die der Bentonit noch enthielt. Die Kurve "H" entstand durch Elektrodialyse von 50 g Wasserstoff-Bentonit ohne Zusatz von Basen. Es wurden aus diesem Bentonit 0,98 mVal Ca und 1,44 mVal Na abgegeben (vgl. Abschnitt C.1).

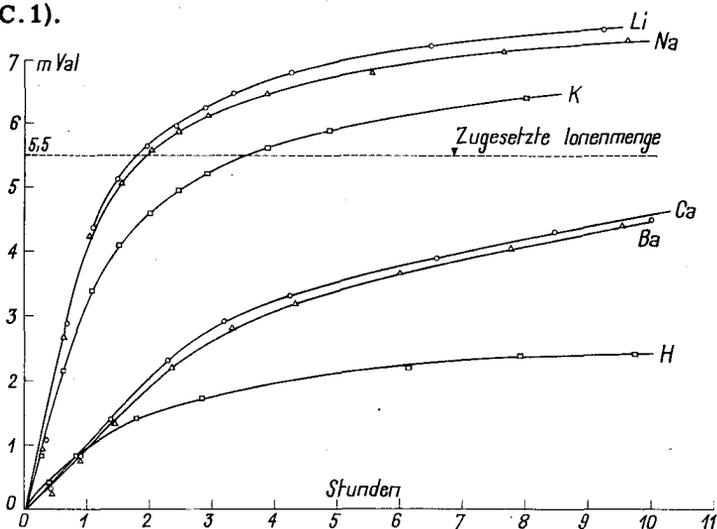


Fig. 11: Elektrodialyse-Zeit-Kurven von italienischem Li-, Na-, K-, Ca- und Ba-Bentonit bei 20%iger Sättigung.

Die beträchtlicherhöhte Konzentration des Bentonits (50 g in 180 ccm Wasser) ergab eine dickflüssige Suspension. Dadurch wurde die Leitfähigkeit in der Mittelkammer wesentlich erhöht, was gegenüber den Versuchen II (Fig. 8) einen vollständig veränderten Charakter der Spannungsverteilung verursachte: Fig. 12 nebenstehend.

Wie weit die Konzentrierung einer Tonsuspension die Elektrodialyse durch sog. Oberflächenleitfähigkeit (32) erleichtert, ist nicht abzuschätzen. Jedenfalls ist aber ein Vergleich zwischen den Versuchen II und III schon durch die günstigere Spannungsverteilung im letzteren Versuch verunmöglicht: Der erhöhte Spannungsanteil zwischen der Kathodenmembran und der Kathode, verursacht durch die grössere Leitfähigkeit in der Mittelkammer, begünstigt die Elektrodialyse. So ist der Einfluss partieller Sättigung nicht mehr nachzuweisen. Diese Versuche sind jedoch ein Beispiel für den Einfluss erhöhter Konzentration und erhöhter Leitfähigkeit der Suspension auf die Elektrodialyse. Ein ähnlicher Versuch wurde auch mit Austauschharz gemacht (s. Versuch VIII).

Versuch IV.

Elektrodialyse von stark quellfähigem Wyoming K-Bentonit.

Die grossen Unterschiede zwischen den Versuchen an italienischem Bentonit mit verschiedenem Sättigungsgrad haben gezeigt, dass durch die erhöhte Leitfähigkeit in der Mittelkammer die Elektrodialysegeschwindigkeit beschleunigt wird. Es war deshalb zu erwarten, dass stark gequollener Wyoming Bentonit im Vergleich zum italienischen Bentonit bei der Elektrodialyse seine Gegenionen rascher gegen Wasserstoffionen austauscht, da die Leitfähigkeit einer solchen Suspension grösser ist. Die erhöhte Leitfähigkeit ist wahrscheinlich auf erhöhte Gegenionenaktivität bei stärker gequollenem Umtauschkörper oder auf direkten Kontaktaus-tausch zwischen sich berührenden Tonpartikeln zurückzuführen.

10 g des Wyoming H-Bentonits wurden als wässrige Paste, dessen Konzentration nebenher bestimmt wurde, eingewogen. Durch die Umgehung jedes Trocknungsprozesses war das Material noch stark quellfähig. Da das K-Ion durch seine mittlere Elektrodialysegeschwindigkeit am genauesten analytisch zu bestimmen ist, wurde die Probe mit 5 mVal KOH gesättigt und mit der K-Kurve des Versuches II verglichen: Fig. 13.

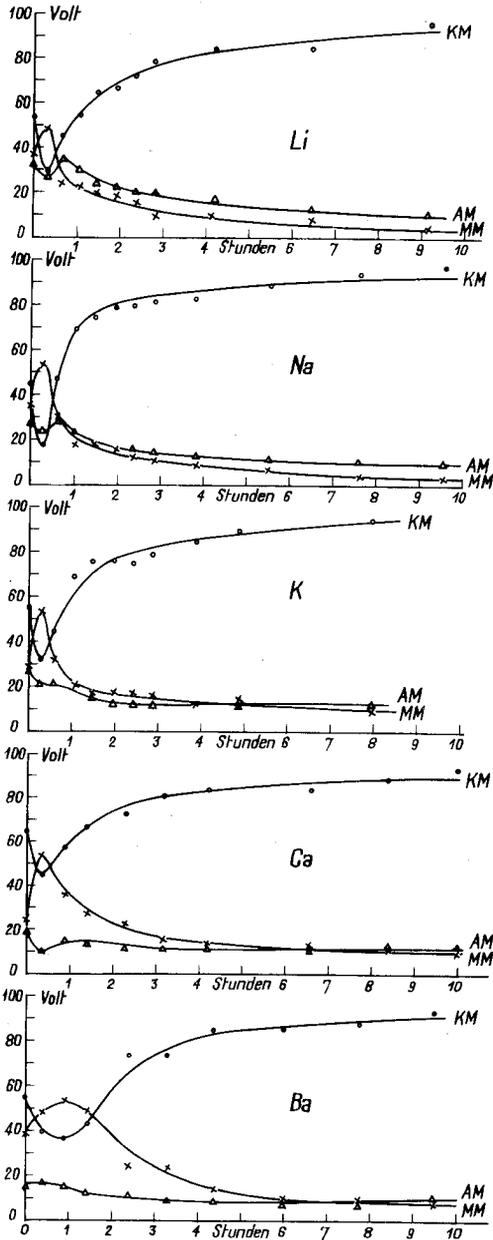


Fig. 12: Spannungsverlauf innerhalb des Apparates bei der Elektrodesorption von italienischem Li-, Na-, K-, Ca- und Ba- Bentonit bei 20%iger Sättigung.

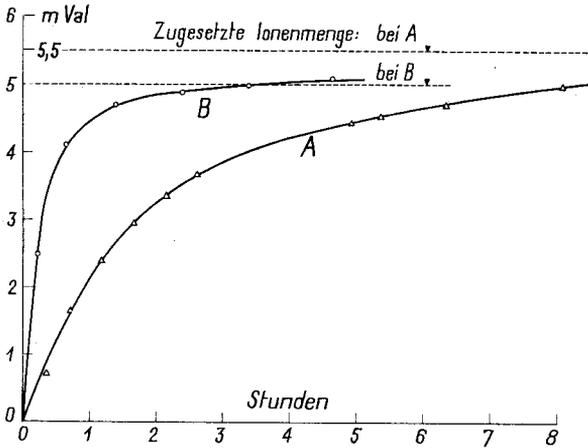


Fig. 13: Elektrolyse-Zeit-Kurven von italienischem K-Bentonit (A) und Wyoming K-Bentonit (B).

Die 10 gr Wyoming Bentonit in den 180 ccm Wasser der Mittelkammer geben beim Stehen einen dickflüssigen Brei. Beim Schütteln wird die Suspension durch den Thixotropie-Effekt etwas flüssiger. Die gleiche Konzentration italienischen Bentonits ergibt dagegen noch eine leichtflüssige Suspension, die beim Stehen teilweise sedimentiert. Die Folge dieses unterschiedlichen Verhaltens ist eine grössere Leitfähigkeit der Wyoming Bentonit Suspension und daher auch eine ganz andere Spannungsverteilung bei der Elektrolyse: Fig. 14.

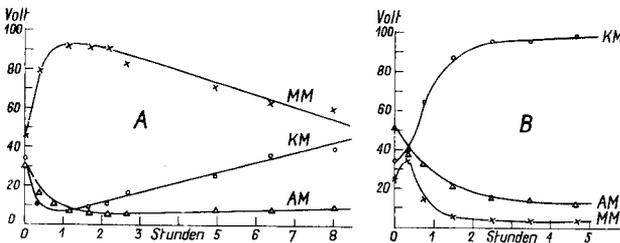


Fig. 14: Spannungsverlauf innerhalb des Apparates bei der Elektrolyse von italienischem K-Bentonit (A) und Wyoming K-Bentonit (B).

Eine plausible Erklärung für diese Erscheinung ist durch die Arbeit von Marshall (31) gegeben, der feststellte, dass Tonteilchen im elektrischen Feld längs ihrer Achse grösster Dielektrizitätskonstante ausgerichtet werden und Doppelbrechung zeigen. Berühren sich nun die einzelnen Teilchen der Suspension, so können sie eine Art Ionenleiter bilden, in dem die Ionen leichter von einem Teilchen zum andern wandern können. Tatsächlich konnte an diesem Material die Beobachtung von Marshall und Bradfield (32) bestätigt werden, die feststellten, dass beim Aufhören des Rührens (in diesem Fall des Schüttelns) während der Elektrodialyse, der Strom deutlich ansteigt. Dies kann auch als Erklärung für die Unterschiede bei den Versuchen II und III mit ganz und nur teilweise gesättigtem Bentonit dienen, da eine stärkere gegenseitige Berührung der Teilchen erst durch die erhöhte Konzentration erreicht wird.

Es zeigt sich also, (s. Fig. 13) dass die K-Ionen aus dem stark gequollenen Material bedeutend rascher abgelöst werden.

Versuch V.

Elektrodialyse von Li-Permutit verschiedener Korngrösse.

Im folgenden werden Versuche mit Permutiten beschrieben. Zunächst wurde die Korngrösse des Materials variiert. Verwendet wurde Li-Permutit mit 2,25 mVal Li/g. Pro Versuch wurden 11,10 g Permutit mit je 25 mVal Li eingewogen. Der Ausgangspermutit wurde dann in der Schlagmühle gemahlen. Aus dem erhaltenen Material wurden durch Sedimentation in Wasser zwei Fraktionen isoliert, und zwar eine mit Durchmessern von 0,1 bis 0,05 mm und die andere mit Durchmessern von 0,1 bis 0,01 mm.

Fig. 15 gibt die Resultate, die bei diesen Korngrössen erhalten wurden, wieder. Kurve I wurde bei Versuchen mit dem Ausgangspermutit, wie er in der Praxis verwendet wird, mit einer Korngrösse von 1 - 2 mm erhalten. Die übrigen Bedingungen waren bei allen drei Versuchen identisch. Als Anodenspülung diente wie bei den Versuchen II - IV n/500 Salzsäure.

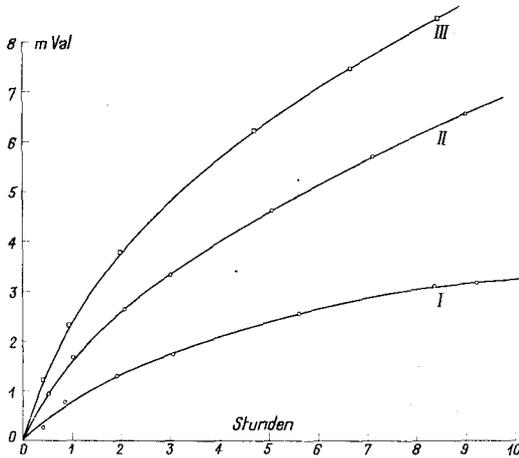


Fig. 15: Elektrodialyse-Zeit-Kurven von Li-Permutit verschiedener Korngrösse. I = 1-2 mm, II = 0,1-0,05 mm, III = 0,1-0,01 mm.

Auf die Wiedergabe der Spannungsverteilungs-Diagramme wird hier und in den folgenden Versuchen verzichtet, da sie keine genügend charakteristischen Unterschiede zeigen: Das Gemeinsame bei allen diesen Versuchen war ein hoher Anteil der Spannung zwischen den Membranen, und zwar betrug diese im Mittel zwischen 65 und 75 V von den gesamten 110 V.

Versuch VI.

Elektrodialyse von Permutit mit verschiedenen Gegenionen.

Es wurden nun Versuche an einem Permutit mit verschiedenen Gegenionen ausgeführt, in der Absicht, den Hydratations- und Ladungseinfluss auch an diesem Material mit Hilfe der Elektrodialyse nachzuprüfen. Nach Mahlung in einer Schlagmühle wurden die Fraktionen mit Durchmessern von 0,1 bis 0,01 mm durch Sedimentation abgetrennt. Auf diese Art sind Vergleiche zwischen den Proben mit verschiedenen Gegenionen einwandfrei, und ausserdem erfolgt die Elektrodialyse bei dem feineren Material wegen kürzerer Diffusionswege im Teilchen rascher. Aus den in der Arbeit von Renold (45) angegebenen Werten für die Umtauschkapazität

U der verschiedenen Permutite wurde die Menge berechnet, die einzuwägen ist, um bei allen Proben 25 mVal adsorbierter Kationen der Elektrodialyse zu unterwerfen. Die Versuchsmaterialien hatten nach Renold folgende Umtauschkapazitäten in mVal/g:

$$U_{\text{Li}} = 2,25, U_{\text{Na}} = 2,69, U_{\text{K}} = 2,70, U_{\text{Mg}} = 2,25,$$
$$U_{\text{Ca}} = 2,35, U_{\text{Sr}} = 2,35, U_{\text{Ba}} = 2,38.$$

Wegen der viel kleineren Geschwindigkeit des Elektrodialysevorganges bei Permutiten verglichen mit Tonen musste auf die Einwaage gleicher Mengen wie bei den Versuchen I - IV verzichtet werden. Schon 5 mVal Li-Permutit geben eine so flache Kurve, dass die Unterschiede zwischen den verschiedenen Gegenionen nicht deutlich genug auseinandergehalten werden können.

In Fig. 16 sind die Resultate der Elektrodialyse von Li-, Na-, K-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba-Permutit mit je 25 mVal adsorbierter Ionen und gleicher Korngrösse ersichtlich. Die Bedingungen waren dieselben wie in den vorangehenden Versuchen.

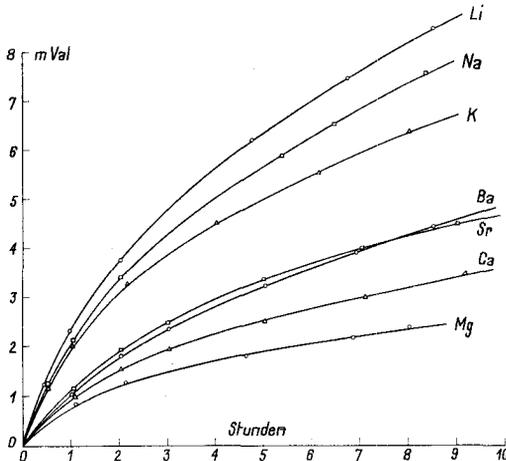


Fig. 16: Elektrodialyse-Zeit-Kurven von Li-, Na-, K-, Mg-, Ca-, Sr- und Ba-Permutit gleicher Korngrösse.

Die einwertigen Ionen zeigen auch bei der Elektrodialysegeschwindigkeit den normalen Einfluss der Hydratation; d. h. die Leichtigkeit der Ablösbarkeit der adsorbierten Ionen steigt mit deren Hydratation:



Bei den zweiwertigen Ionen hingegen bestätigt sich das abnorme Verhalten, das schon Jenny (54) an Hand von Umtauschversuchen beobachtete. Mit zunehmender Hydratation nimmt die Leichtigkeit der Ablösbarkeit ab:



Die kleine Löslichkeit der Erdalkalihydroxyde könnte auch einen Verlust durch frühzeitiges Ausfallen in der Membran vermuten lassen. Die durchschnittliche Konzentration der anfallenden Erdalkali-Kationen betrug aber $n/1000$, was diese Möglichkeit ausschliesst.

Versuch VII.

Elektrodialyse von Na-Amberlite IRC 50 und Na-Amberlite IR 120.

Nach den vorangegangenen Untersuchungen, die bereits eine komplizierte Abhängigkeit der Elektrodialyse von verschiedenen physikalischen und chemischen Faktoren erkennen liessen, soll im folgenden nach einer Beziehung zwischen den ionogenen Gruppen des Kationenaustauschers und der Elektrodialysegeschwindigkeit gesucht werden.

Im Amberlite IR 120 und im Amberlite IRC 50 standen zwei Kationenaustauscher zur Verfügung, deren ionogene Gruppen einheitlich und genau bekannt sind. Der erste, ein reiner Sulfosäuren-Austauscher, ist also in seiner H-Form stark dissoziiert. Seine Umtauschkapazität beträgt 4,2 mVal/g. Der zweite, ein reiner Carboxylgruppenaustauscher, ist hingegen schwach sauer. Er hat eine Umtauschkapazität von 10 mVal/g. Beide wurden in Kugelmöhlen gemahlen und durch ein 0,1 mm Sieb gesiebt. Durch Sedimentation wurde sodann die Fraktion zwischen 0,1 und 0,05 mm abgetrennt. Beide wurden mit NaOH neutralisiert. Der Sulfosäuren-Austauscher (IR 120) mit 25 mVal Na^+ auf 6 g, der Carboxylgruppen-Austauscher (IRC 50) mit 25 mVal Na^+ auf 3 g.

Die Elektrodialyse wurde wie in den vorangehenden Versuchen durchgeführt. Als Anodenspülung diente wieder $n/500$ HCl. In Fig. 17 sind die erstaunlich grossen Unterschiede in der Elektrodialysegeschwindigkeit der beide Austauschharze ersichtlich. Die Spannungsverteilung unterscheidet sich kaum in den beiden Versuchen. Als gemeinsames Merkmal

ist wieder (wie bei Permutit) der hohe Spannungsanteil zwischen den Membranen zu vermerken, 80 bis 90 V, während die Spannung in der Kathodenkammer zwischen 6 und 10 V schwankte. Es ist bemerkenswert, dass der Carboxylgruppen-Austauscher die Na-Ionen bedeutend rascher gegen Wasserstoffionen ersetzt.

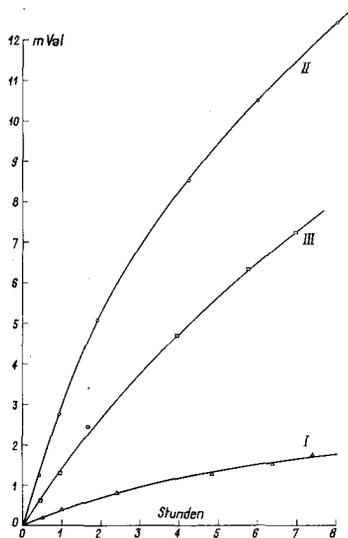


Fig. 17: Elektrodialyse-Zeit Kurven von Na-Amberlite IR 120 und Amberlite IRC 50.

- Kurve I: 6 g Na-Amberlite IR 120 mit 25 mVal Na.
- Kurve II: 3 g Na-Amberlite IRC 50 " " " "
- Kurve III: 6 g Na-Amberlite IRC 50 " " " "

Versuch VIII:

Elektrodialyse von Na-Amberlite IRC 50 bei halber Sättigung.

Im Versuch III wurde an Hand von italienischem Bentonit versucht, den Einfluss einer nur teilweisen Sättigung auf die Elektrodialysegeschwindigkeit zu untersuchen. Jene Versuche führten nicht zum eigentlich gewünschten Ziel, da durch die erhöhte Konzentration der Bentonit-Suspension die Leitfähigkeit der Mittelkammer derart erhöht wurde, dass kein Vergleich mit den Bedingungen bei ganzer Sättigung mehr möglich war. Nachdem aber die Spannungsverteilung bei den Versuchen mit Permutiten und Austauschharzen nicht stark schwankte, wurde nochmals ein Versuch mit

halb gesättigtem Amberlite IRC 50 durchgeführt. Zu den Messungen wurde eine Probe von 6 g H-Amberlite von 0,1 - 0,05 mm Körnung, die mit nur 25 mVal NaOH neutralisiert wurde (Umtauschkapazität = 10 mVal/g) verwendet. In Fig. 17 entspricht Kurve III diesem Versuch. Gegenüber Kurve II (25 mVal Na⁺ auf 3 g Amberlite IRC 50) zeigt sie eine wesentliche Verlangsamung des Vorganges.

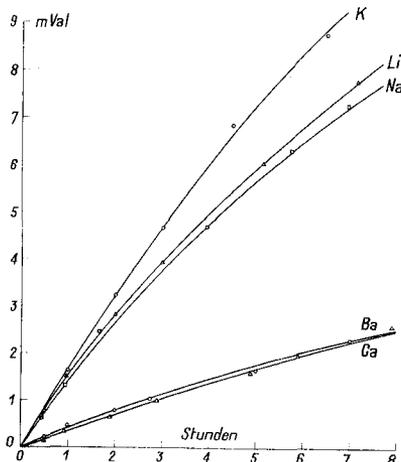
Versuch IX.

Elektrodialyse von Amberlite IRC 50 mit verschiedenen Gegenionen bei halber Sättigung.

Als Vergleich zu den vorangegangenen Arbeiten seien noch die Elektrodialyse-Kurven der übrigen Ionen aus Amberlite IRC 50 wiedergegeben: Fig. 18. Die Bedingungen, unter denen sie erhalten wurden, sind identisch mit denen von Kurve III in Fig. 17. Interessant ist dabei das besondere Verhalten des K-Ions, das wider Erwarten am raschesten abgelöst wird. Im Gegensatz dazu nimmt das K-Ion bei der Elektrodialyse von Bentonit (Fig. 8 und 11) eine Mittelstellung zwischen Li und Na einerseits und den Erdalkalien andererseits ein. Es ist schwierig, eine Erklärung für diesen Ausnahmefall, der offenbar mit dem Adsorptionsmechanismus an den Carboxylgruppen des Austauschharzes zusammenhängt, zu finden. Die Unterschiede zwischen Ca und Ba liegen innerhalb der Fehlergrenze der Methode.

Der grosse Unterschied im Zurückhaltevermögen zwischen den Alkali- und Erdalkalitionen scheint für dieses Austauschharz charakteristisch zu sein. Bauman (2) beschreibt Carboxylgruppen-Austauscher im allgemeinen als spezifische Adsorptionsmittel für Erdalkalitionen.

Fig. 18:
Elektrodialyse-Zeit
Kurven von je 6 g
Amberlite IRC 50 mit
25 mVal Li, Na, K, Ca,
Ba. Korngrösse
0,1 - 0,05 mm.



E. THEORETISCHE BETRACHTUNGEN UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE.

Die mitgeteilten Elektrodialyseversuche an Bentoniten, Permutiten und synthetischen Austauschharzen zeigen, dass der Ablösungsprozess der Kationen von verschiedenen Faktoren abhängig ist:

Er erfolgt umso rascher

- 1) je grösser der relative Spannungsabfall in der Kathodenkammer ist,
- 2) je feiner der Zerteilungsgrad der suspensierten Teilchen ist,
- 3) je kleiner der Dissoziationsgrad der Wasserstoffform des Kationenaustauschers ist,
- 4) je vollständiger der Ionenaustauscher in Bezug auf seine Umtauschkapazität an metallischen Kationen gesättigt ist,
- 5) je hydratisierter und je weniger geladen die Kationen sind (abgesehen von einigen Ausnahmen).

Was die Anwendung der Elektrodialyse zur quantitativen Bestimmung der austauschbaren Kationen von Böden oder Ton anbetrifft, ist zu sagen, dass die Methode für praktische Zwecke wohl viel zu langsam arbeitet. Besonders die bodenkundlich wichtigen Erdalkalitionen werden äusserst langsam abgegeben. Es wäre noch zu untersuchen, ob durch einen Zusatz von Säure in die Kathodenkammer eine wesentliche Beschleunigung erzielt werden kann. Bei der präparativen Elektrodialyse von Wyoming-Bentonit hat sich dieses Vorgehen als günstig erwiesen. Auch Purvis und Hanna (44) gelang in ähnlicher Weise, durch einen Zusatz von 0,05 n Borsäure, eine Beschleunigung der Elektrodialyse von Böden. Die Autoren verwendeten diese schwache Säure um einen Angriff auf das Silikatgerüst zu vermeiden.

Im folgenden sollen die mitgeteilten Elektrodialyseversuche an Hand verwandter Untersuchungen der Literatur theoretisch betrachtet werden.

Der Ersatz der austauschfähigen Ionen eines Ionenaustauschers durch Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen des Wassers bei der Elektrodialyse kann als erzwungene Hydrolyse aufgefasst werden. Die Geschwindigkeit des Vorganges hängt naturgemäss vom Potentialgefälle, von der Tempe-

ratur und von den Konzentrationsverhältnissen ab. Darüber hinaus spielen aber die Konstitution der Ionenaustauscher und der Gegenionen eine wichtige Rolle.

Bei Kationenaustauschern ist unter anderem die Dissoziationskonstante der sauren Gruppen, die Quellfähigkeit und die Länge der Diffusionswege (Dispersitätsgrad) von Bedeutung. Für die Gegenionen ist vor allem die Ladung und die Hydratation als wichtig erkannt worden. Die "Haftfestigkeit" der Gegenionen in einem bestimmten Fall ist als Resultante beider Einflüsse, der speziellen Konstitution von Ionenaustauscher und Gegenionen, zu betrachten. Die Gegenionen werden vor allem durch elektrostatische Kräfte vom Austauscher festgehalten.

Zum Verständnis des Elektrodialyse-Vorganges sind die Ergebnisse von Gleichgewichtsversuchen bei gewöhnlichen Ionenaustauschreaktionen (ohne äusseres elektrisches Feld) aufschlussreich. Grössere Ladung und kleinerer Minimalabstand der Ionen bedingen eine erhöhte Kontraktion der Ionenwolke und somit erhöhte Coulomb'sche Anziehungskraft. Beim Eintausch derartiger Ionen wird die freie Energie vermindert (17, 22). Boyd et al. (4) vermuten auch eine Verminderung der Entropie beim Eintausch eines adsorptionskräftigeren gegen ein adsorptionschwächeres Ion.

Der Begriff "Haftfestigkeit" ist bei Ionenumtauschreaktionen gebräuchlich (51, 52, 12, 41), allerdings nicht als energetische Grösse, sondern lediglich zur gegenseitigen Charakterisierung des Verhaltens der Ionen beim Umtausch.

In der folgenden Umtauschgleichung von G. Wiegner (51), (12) wurden zum Beispiel die K-Werte beim Eintausch verschiedener Ionen in ein und denselben Permutit als Mass für die mittlere relative "Haftfestigkeit" aufgefasst:

$$\frac{x}{u} = K \left(\frac{c}{u} \right)^{1/p}$$

x = Ausgetauschtes Kation in Normalitäten.

c = Konzentration des eintauschenden Kations im Gleichgewicht in Normalitäten.

u = Gesamtumtauschfähige Kationenmenge an der Oberfläche in Normalitäten.

K und p = Konstanten.

Die uneinheitliche Struktur aller Ionenaustauscher, die damals zur Verfügung standen, verunmöglichte nicht nur eine thermodynamische Berechnung der Haftfestigkeit, sondern sogar einer relativen Haftfestigkeit. Sogalt die Konstante $1/p$ als Ausdruck für die Veränderung der "Haftfestigkeit" innerhalb ein- und desselben Ionenaustauschers im Verlauf des Umtauschvorganges (55, 12, 50).

Auch die Umtauschmittelwerte von G. Wiegner (45) $[M]_c^0$ galten als Mass für die "Haftfestigkeit".

$$[M]_c^0 = \frac{K}{1 + 1/p} \left(\frac{c}{u}\right)^{1/p}$$

Aus dem Zusammenhang zwischen Ionenumtausch und elektrokinetischem Potential ζ leitete sich auch die Grösse d als Mass für die Haftfestigkeit der Schwarmionen ab (51, 12, 52).

$$\zeta = \frac{E \cdot d}{D \cdot r^2}$$

E = Ladung

r = Teilchenradius

d = mittlerer Abstand entgegengesetzt geladener Ionenschalen

D = Dielektrizitätskonstante

Das elektrokinetische Teilchenpotential ist eine experimentell meist mit Hilfe des Ultramikroskops bestimmte Grösse, die mit der Ionenhydratation zunimmt und mit der Ladung der Ionen abnimmt (38). Es ist also bei Betrachtung des Ultramikrons als Kondensator mit diffuser Doppelschicht eine Funktion der mittleren Annäherung der Ionen an ihre Gegenladung auf dem Teilchen und somit auch ein Mass für die Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Ion vom Teilchen wegzubringen.

In neuester Zeit schlugen Boyd et al. (4) den Parameter a aus den Debye-Hückelschen Gleichungen als Mass für die Adsorptionsaffinität der Ionen vor. (vgl. dazu Kressmann und Kitchener (22)). a leitet

sich aus der Gleichung für Aktivitätskoeffizienten bei Berücksichtigung der Ionendurchmesser ab (bis zu Ionenstärken $J = 10^{-1}$) und bedeutet den kleinsten Abstand entgegengesetzt geladener Ionen (19):

$$-\log f_{\pm} = \frac{|z_{+} \cdot z_{-}| A \sqrt{J}}{1 + B \cdot a \sqrt{J}}$$

z = Ladung der Ionen

f_{\pm} = Mittlerer Aktivitätskoeffizient

J = Ionenstärke = $1/2 \sum c_i z_i^2$

A und B sind theoretisch abgeleitete Konstanten.

Die Grösse a ist nicht theoretisch ableitbar, noch mit den aus Kristallgittern bekannten Ionendurchmessern identisch, sondern muss aus den Aktivitätskoeffizienten-Messungen ermittelt werden (22). Aus letzteren ist es möglich, die relative Adsorbierbarkeit gleich geladener Ionen vorherzusagen.

Die Arbeiten mit Austauschharzen, deren Konstitution gut bekannt ist und deren hohe Säurestärke auch ein Arbeiten mit ideal verdünnten Lösungen gestattet, brachten Klarheit in die lang umstrittene Frage des thermodynamischen Gleichgewichts einer Umtauschreaktion. Unter diesen Bedingungen ist es verschiedenen Autoren gelungen (17, 23, 4, 22), bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes konstante K - Werte zu erhalten und aus diesen die freien Energien der Reaktionen zu errechnen, da bekanntlich gilt:

$$\Delta F^0 = - R T \log K$$

Diese Grösse kann nun als Mass für die relative Haftfestigkeit verschiedener Ionen für einen Austauscher angesehen werden, da sie einen thermodynamisch definierten Sinn hat und von der Form der Umtauschkurven unabhängig ist. Boyd et al. zeigten bei ihren Umtauschversuchen mit Sulfosäure-Harz, dass die Reihenfolge der relativen freien Energien mit der lyotropen Reihe übereinstimmt. Sie fanden auch einen linearen Zusammenhang zwischen $1/a$ und der freien Bildungsenergie der Alkaliumtauscher.

ΔF^0 -Werte nach Boyd- Schubert und Adamson (4):

Ion	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ba ⁺⁺	Y ⁺⁺⁺	La ⁺⁺⁺
- F ⁰ cal/mgl bei 25 ⁰	0	-60	320	410	530	615	860	1680	1830	2110

In welcher Art der Ionenaustauscher die "Haftfestigkeit" zu beeinflussen vermag, ist noch weitgehend unabgeklärt. Aus den Arbeiten von Graf (12), Cernescu (8, 52) und Samuelson (46) geht jedoch hervor, dass abnehmende Quellung die Unterschiede in der Haftfestigkeit verschiedener Ionen vergrössert.

Die zitierten Arbeiten und Theorien über die Ionenadsorption weisen auf enge Beziehungen zwischen der Adsorptionsaffinität der Ionen an entgegengesetzt geladenen Ionenaustauschern und der interionischen Wechselwirkung starker Elektrolyte. Dies erlaubt wohl auch, die Vorgänge bei der Elektrodialyse von Ionenaustauschern mit Hilfe der Debye-Hückel'schen Theorie zu betrachten.

Die hohe Ladungsdichte des Austauschers verursacht Ionenwolken mit starker Kontraktion. Der Radius der Ionenwolke $1/k$ ist

$$1/k = K \frac{D \cdot T}{J}$$

wobei J die Ionenstärke und D die Dielektrizitätskonstante bedeutet. Diese Formel ist nicht nur in der Elektrochemie niedermolekularer Salzlösungen gebräuchlich, sondern sie wird auch bei der theoretischen Berechnung der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit von Kolloiden verwendet. In diesem Fall wird $1/k$ als "Dicke der Doppelschicht" bezeichnet (40).

Betrachtet man die Adsorptionsoberfläche als hochgeladenes Riesenion, so sind kleine Radien der Ionenwolken zu erwarten, da die Ionenstärke, durch die Grösse der Ladung und der Konzentration der Ionen an der Oberfläche, sehr gross wird. Nach der Stern'schen Theorie (47) über die Struktur der Doppelschicht ist sogar anzunehmen, dass der Grossteil der Ionen nicht in atmosphärischer Verteilung um ihre Gegenladung sitzen, sondern zunächst eine innere, kompakte Adsorptionsschicht bilden, die im

elektrischen Feld mit den Teilchen wandert (38). Nur ein kleiner Teil der Ionen verteilt sich dann gegen die Aussenlösung hin als eigentliche "Ionenatmosphäre" im Sinne der älteren Theorie von Gouy und Chapman (s. Stern (47)). Das elektrische Feld kann nun nur Ionen der äusseren Schicht bewegen und bei der Elektrodialyse abreißen. Die Menge der Ionen, die ausserhalb der Abreisschicht zu liegen kommt, ist ihrerseits eine Funktion der Kontraktion und somit der Ladungsdichte, der Wertigkeit der Ionen und deren Hydratation. Diese Vorgänge äussern sich deutlich bei der Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Natur und Konzentration der Schwarmionen (38), (52). Die Aktivitäten der Gegenionen, die potentiometrisch mit Hilfe selektiv wirkender Membranen bestimmt werden können, dürfte in enger Beziehung zu den "Haftfestigkeiten" stehen (31). In diesem Sinne ist auch die Verminderung der Ionenbeweglichkeit adsorbierter Ionen bei Leitfähigkeitsmessungen, wie sie Heymann und O'Donnell (14) ausführten, zu verstehen. Diese Messungen erfolgten in einer festen Schicht des Kationenaustauschers Amberlite IR 100 mit bekannten Volumen. Die verschiedenen Ionen wurden im Durchfluss auf den Ionenaustauscher gebracht ohne Veränderung dessen Lage und Packung. Als Aequivalentleitfähigkeit Λ der Ionen auf dem Austauscher bezeichneten die Autoren die spezifische Leitfähigkeit der ganzen Kolonne dividiert durch die Anzahl umtauschbarer Ionen pro ccm. Das Verhältnis der Aequivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung l_{∞} zu Λ benutzten sie als Mass für die Beweglichkeit adsorbierter Ionen. Auch hier zeigten sich wieder die bekannten Ionenreihen der Kolloidchemie (lyotrope Reihen und Schulze-Hardy'sche Wertigkeitsregeln).

Beweglichkeit adsorbierter Ionen nach Heymann und O'Donnell (14):

Ion:	H	Li	Na	K	NH ₄	Ag	Mg	Ca	Ba	La	Th
l_{∞}/Λ	17,2	22,8	22,0	24,3	20,3	130	90	100	190	900	1000

Diese relativen Zahlen können wohl als Mass für die Beteiligung der Ionen am Schwarm ausserhalb der Abreisschicht dienen.

Die Ursache dieser durch die Adsorption bewirkten Verminderung der Beweglichkeit der Ionen kann mit dem sog. Relaxationseffekt starker Elektrolytlösungen im elektrischen Feld verglichen werden: Die Ionenwolken - seien es jene um ein entgegengesetzt geladenes Ion, jene um ein Kolloidteilchen oder jene um eine geladene Adsorptionsoberfläche - werden im elektrischen Felde deformiert (40, 51). Durch diese Deformation entsteht ein dem angelegten elektrischen Felde entgegengesetzt gerichtetes Feld. Dieses vermindert sowohl die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen oder der Kolloidteilchen im elektrischen Feld, als auch die Kraft, die das Feld ausüben kann, um die Ionen von der Abreisschicht einer Adsorptionsoberfläche zu trennen. Die Vorgänge, die die Leitfähigkeitsverminderung starker Elektrolyte und adsorbierter Ionen und die Verminderung der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit verursachen, bewirken auch die Bremsung der Elektrodialyse.

Darüber hinaus können im Falle von nichtleitenden Adsorptionsteilchen die Feldlinien selbst deformiert werden. Das inhomogen gewordene Feld ist dann gerade dort am schwächsten, wo der Abreissvorgang vor sich geht: nämlich hinter den Teilchen in Richtung des Feldes (40). Dieser letzte Effekt kann vermutlich wiederum sehr stark die Geschwindigkeit der Elektrodialyse und der Elektrophorese beeinflussen.

Es erscheint nun plausibel, dass die Hydrolyse (oder Umtausch der adsorbierten Ionen gegen Ionen des Wassers) zunächst nur ausserhalb der Abreisschicht vor sich gehen kann, und zwar dann, wenn eine bestimmte kritische Spannung die Energie für die Abreissarbeit liefern kann.

Bei innendispersen Teilchen, wie die hier untersuchten Quelltone und künstlichen Ionenaustauscher, kann sich eine eigentliche Abreisschicht nur an der makroskopischen Aussenhülle ausbilden. Die Ionen innerhalb des Teilchens unterliegen von allen Seiten der Anziehung durch die entgegengesetzten Ladungen der Adsorptionsoberflächen (53). Sie werden somit nur so rasch in die Abreisschicht diffundieren können, als von dieser Wasserstoffionen nachgeliefert werden.

Die Geschwindigkeit dieser für die Elektrodialyse wichtigen Diffusion ist von verschiedenen Faktoren abhängig:

- 1) Grösse der Abreisschicht und Menge der Ionen, die sie enthält,

- 2) Länge der Diffusionswege,
- 3) Ladungsdichte des Ionenaustauschers,
- 4) Dissoziationsfähigkeit der Wasserstoffionen auf dem Ionenaustauscher,
- 5) Beweglichkeit der Ionen.

Ueber die Länge der Diffusionswege ist schon aus Ionenumtauschversuchen bekannt, dass sie für die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung massgebend sind (52, 8). Oedeliën (53) stellte fest, dass die Elektrodialysegeschwindigkeit bei den aussendispersen Kaolinen rascher als bei den innendispersen Permutiten erfolgt. Dass auch der Dissoziationsgrad der H-Form der Ionenaustauscher unter Umständen in hohem Masse geschwindigkeitsbestimmend werden kann, zeigen die Unterschiede bei stark und schwach sauren synthetischen Ionenaustauschern (vgl. Versuch VII). Die Diffusionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionen von der Abreisschicht in die inneren Adsorptionsoberflächen ist bei hohem Dissoziationsgrad der Wasserstoffionen naturgemäss klein. Dies äussert sich auch in den grossen Unterschieden der Regenerationsdauer solcher Austauscher mit Säure. Unterschiede im Dissoziationsgrad adsorbierter Wasserstoffionen fand Marshall auch bei Tonen (33). An Permutiten haftet das Wasserstoffion stärker als an Tonen und an Austauschharzen mit Carboxyl- und Sulfogruppen. In der Reihenfolge der Eintauschfähigkeit steht das Wasserstoffion für Permutit auf der gleichen Stufe wie das Bariumion (55), für Sulfosäureharze jedoch zwischen Li und Na (4).

Wiegner (51) erklärte das besondere Verhalten des Wasserstoffions durch seine Fähigkeit, sich durch die Hydrathülle bis hart an die Adsorptionsfläche zu bewegen und auf diese Art als vollständig dehydratisiertes Ion zu wirken.

Krishnamoorthy und Overstreet (24) stellten für Umtauschgleichgewichte mit Wasserstoffionen eine besondere Gleichung auf, um dem speziellen Verhalten des Wasserstoffs Rechnung zu tragen. Sobald bei Ionenaustauschprozessen neben elektrostatischen noch kovalente oder koordinative Bindungen von Bedeutung sind, werden naturgemäss die Verhältnisse bedeutend komplizierter.

Wesentlich für das Verständnis der Elektrodialyse ist die Kenntnis der Bedingungen, unter denen das Abreißen eines Ions und damit die Hydrolyse geschieht. Nach den vorliegenden Messungen ist der Vorgang zur Hauptsache unmittelbar an der Membran anzunehmen. Die Hydrolyse tritt erst dann ein, wenn ein Ion mit Hilfe der Membran endgültig vom Ionenaustauscher getrennt wird. Eine Erniedrigung des Spannungsabfalles zwischen Membran und Elektrode durch Erhöhung der Leitfähigkeit wirkt sich auf die Elektrodialysegeschwindigkeit hemmend aus (s. Versuche II und III). Der Vorgang wäre somit als Membranhydrolyse im Sinne Wo. Paulis aufzufassen (43), die durch die angelegte Spannung lediglich beschleunigt wird. Die Geschwindigkeit der Elektrodialyse ist daher sehr stark von der Spannungsverteilung innerhalb des Elektrodialyseapparates abhängig. Insbesondere erfolgt dies, wenn nur Anionen oder nur Kationen dialysierbar sind; denn in diesem Falle wird nur eine Elektrodenkammer eine gewisse Leitfähigkeit aufweisen, während die gegenüberliegende Kammer durch ihren hohen Widerstand den Hauptanteil der Klemmenspannung für sich beanspruchen wird (s. Versuch I).

Der wirksame Spannungsabfall an der Membran hängt also von der Leitfähigkeit der drei Kammern ab und somit auch von der Spülgeschwindigkeit in der Elektrodenkammer, die für die untersuchten Ionen in Frage kommt. Um diesen Tatsachen Rechnung zu tragen, wurden die vorliegenden Versuche meist unter Zusatz von Säure zur Anodenspülflüssigkeit durchgeführt. Auf diese Weise war es möglich, die Spannungsverteilung einigermaßen in der Hand zu haben und insbesondere deren Einfluss zu studieren.

Die Natur des Vorganges, die in einer ständigen Verarmung an dialysierbaren Ionen in der Mittelkammer verbunden mit einer ständigen Wegfuhr der abgelösten Ionen aus der Elektrodenkammer besteht, lässt im Prinzip für die Elektrodialyse-Zeit-Kurven Exponentialfunktionen erwarten. Heymann (13) leitete für die Elektrodialyse reiner Salzlösungen folgende Gleichung ab:

$$- \frac{dS_t}{dt} = \frac{q}{v} \cdot \frac{E}{F} \alpha(u+v) S_0$$

- S_0 = vorgelegte Salzmenge in Millimolen/ccm
 S_t = wegdialysierte Salzmenge
 q = Elektrodenquerschnitt
 V = Volumen der Lösung
 E = Spannungsabfall
 F = Faraday
 α = Dissoziationsgrad
 u, v = relative Ionenbeweglichkeiten

Bei den vorliegenden Versuchen ist jedoch die wirksame Spannung nicht konstant und nicht mit Sicherheit bekannt. Ausserdem werden die Austauscherteilchen nicht auch aus der Lösung entfernt. Dies zeigt sich auch an den verschiedenen Elektrodialysegeschwindigkeiten von ganz und nur teilweise gesättigten Ionenaustauschern bei gleicher Ausgangsmenge an Gegenionen (s. Versuch VIII). Dieses äusserst komplizierte Ueberschneiden der verschiedensten Einflüsse auf die Elektrodialysegeschwindigkeit verunmöglicht leider jede theoretische Berechnung der Elektrodialyse-Zeit-Kurven. Es dürfte daher äusserst schwierig sein, aus den Elektrodialysmessungen Aktivitätskoeffizienten und Haftfestigkeiten für die Gegenionen zu berechnen.

Jenny (15) hat bei Umtauschversuchen mit Permutiten eine "Umtauschanomalie der zweiwertigen Ionen" nachgewiesen. Die aufladenden Gruppen der Permutitoberflächen sind Hydroxylgruppen. Jenny nahm nun an, dass bei Adsorption von Erdalkalitionen an Permutit die Doppelschicht effektiv aus Erdalkalihydroxyden bestehe. Die Haftfestigkeit hinge somit nicht mehr von Ladung, Hydratation usw. ab, sondern von der Löslichkeit dieser Hydroxyde. Die Folge ist eine Umkehr der lyotropen Reihe. Die Stärke des Austausches steigt in Jenny's Versuchen in folgendem Sinne:



Bei der Elektrodialyse von Permutiten konnte die gleiche Reihenfolge beobachtet werden (s. Versuch VI).

Marshall (32) bestätigt gewisse Umtauschanomalien an Tonen, die allerdings für verschiedene Tone nicht in gleicher Weise auftreten. Er vermutete eine Veränderung der Hydratation der Ionen durch die Adsorption

am Silikatgerüst.

Cooper und Paden (9) stellten bei Elektrodialyse-Versuchen von Bodenproben mit verschiedenen Gegenionen eine vollständige Umkehr der lyotropen Reihen fest. Die Autoren erklären ihre erstaunlichen Versuchsergebnisse mit einer etwas schwer verständlichen Theorie. Es sind allerdings schwere Bedenken an die Herstellungsweise ihres Versuchsmaterials zu knüpfen.

Zusammenfassend ist über die theoretische Behandlung der Elektrodialyse zu sagen, dass es bisher nicht möglich war, die Vorgänge quantitativ zu erfassen. Die theoretische Betrachtungsweise gestattet lediglich eine gewisse Vorstellung durch Analogieschlüsse mit Erkenntnissen, die auf andern Gebieten der Kolloidchemie gewonnen wurden.

F. ZUSAMMENFASSUNG.

- 1) In der vorliegenden Arbeit wird ein handlicher Elektrodialysator, der sich aus vier konzentrischen Zylindern aus Plexiglas zusammensetzt, beschrieben. Er gestattet in einfacher Weise die quantitative Verfolgung des Elektrodialyseprozesses.
- 2) Bentonite, Permutite und organische Kationenaustauschharze bekannter Umtauschkapazität und mit bekannten Mengen an verschiedenen Gegenionen wurden unter möglichst standardisierten Bedingungen (110 V, 12°C, Schütteln der Apparatur, Spülgeschwindigkeit in Anoden- und Kathodenkammer) der Elektrodialyse unterworfen. Es wurde die Geschwindigkeit des Austausches der metallischen Kationen gegen Wasserstoffionen ermittelt (Elektrodialyse-Zeit-Kurven).
- 3) Neben den Elektrodialyse-Zeit-Kurven wurde stets auch die Spannungsverteilung auf Anoden-, Mittel- und Kathodenkammer mit der Zeit verfolgt. Es war nicht möglich, die Spannungsverteilung konstant zu halten. Sehr vorteilhaft erwies sich, als Anodenspülflüssigkeit $n/500$ HCl zu verwenden, da auf diese Art der Spannungsabfall in der Anodenkammer gering und weitgehend konstant gehalten werden konnte.
- 4) Es zeigte sich allgemein, dass die Elektrodialysegeschwindigkeit umso grösser ist, je geringer der Spannungsabfall in der Mittel- und je grösser er in der Kathodenkammer ist.
- 5) Bei völlig gesättigtem, wenig quellbarem italienischem Bentonit zeigte sich, dass Li und Na rascher als K und andererseits K bedeutend rascher als Ca und Ba bei der Elektrodialyse durch Wasserstoffionen ersetzt werden.
- 6) Die Elektrodialysegeschwindigkeit beim gleichen Bentonit, der jedoch nur zu 20 % mit Metallkationen gesättigt war, erfolgte bedeutend rascher als bei völliger Sättigung. Dieser Unterschied wird vor allem auf die erhöhte Leitfähigkeit in der Mittelkammer, die eine Folge der erhöhten Bentonitkonzentration ist, zurückgeführt. Steigende Ionenhydratation und verminderte Ionenladung erhöhen in ähnlicher Weise die Leitfähigkeit in der Mittelkammer und daher auch die Elektrodialysegeschwindigkeit.

- 7) Stark quellfähiger Wyoming-Bentonit gibt die basischen Kationen bedeutend rascher ab als der weniger quellfähige italienische Bentonit.
- 8) Elektrodialyseversuche an Li-Permutit zeigten, dass der Austausch gegen Wasserstoffionen umso rascher erfolgt, je geringer die Teilchengrösse ist.
- 9) Bei der Elektrodialyse von Permutiten mit verschiedenen Gegenionen gilt für die Alkali-Ionen die lyotrope Ionenreihe. Bei den Erdalkaliionen zeigt sich jedoch eine Umkehr der Reihe. Das Mg-Ion wurde am schwersten und Sr und Ba am leichtesten abgelöst.
- 10) Bei Na-Salzen von synthetischen, organischen Kationenaustauschern zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Elektrodialysegeschwindigkeit von der Konstitution des Austauschharzes. Der Austauscher mit schwach dissoziierten Carboxylgruppen gibt die Na-Ionen bedeutend leichter ab als der Austauscher mit stark dissoziierten Sulfosäuregruppen.
- 11) Der nur zur Hälfte gesättigte synthetische Carboxylgruppen-Austauscher hält die Gegenionen fester zurück als der vollständig gesättigte.
- 12) Am synthetischen Carboxylgruppenaustauscher haften die Erdalkaliionen bedeutend fester als die Alkaliionen.
- 13) Der Elektrodialyseprozess wird in einer theoretischen Betrachtung mit gewöhnlichen Ionenaustauschreaktionen verglichen. Bei der Elektrodialyse von Salzen von Kationenaustauschern handelt es sich um einen erzwungenen Eintausch von Wasserstoffionen. Es wurden weitgehend die gleichen Gesetzmässigkeiten wie beim Ionenumtausch mit Säuren gefunden. Es wird gezeigt, dass eine quantitative Theorie der Elektrodialyse wegen zahlreicher, schwer kontrollierbarer Faktoren nicht aufgestellt werden kann.

G. LITERATURVERZEICHNIS.

- (1) ANON., The Resinous Products & Chemical Company, Philadelphia (1949).
- (2) W. C. BAUMAN, in F. Nachod, Ion Exchange. New York, 1949. p. 45.
- (3) L. D. BAVER, Soil Sci. 29, 291 (1930).
- (4) G. E. BOYD, J. SCHUBERT u. A. W. ADAMSON, J. Am. Chem. Soc. 69, 2818 (1947).
- (5) R. BRADFIELD, J. Am. Chem. Soc. 19, 1015 (1927).
- (6) R. BRADFIELD u. E. W. COVAN, Soil Sci. 24, 365 (1927).
- (7) F. K. CAMERON u. J. M. BELL, U. S. Dept. Agr. Bur. Soils Bull. 30, 70 (1905).
- (8) N. C. CERNESCU, Diss. ETH Zürich, 1933.
- (9) H. P. COOPER u. W. R. PADEN, J. Am. Soc. Agr. 28, 597 (1936).
- (10) E. M. CROWTHER, Trans. 2. Comm. Int. Soc. Soil Sci. 1A, 100 (1929).
- (11) G. F. D'ALELIO, U. S. Pat. 2 366 007 (1942) (General Electric).
- (12) E. GRAF, Koll. Beih. 46, 229 (1937).
- (13) E. HEYMANN, Z. Phys. Chem. 118, 65 (1925).
- (14) E. HEYMANN u. I. J. O'DONNELL, J. Coll. Sci. 4, 395, 405 (1949).
- (15) H. JENNY, Koll. Beih. 23, 428 (1926).
- (16) H. KAPPEN, Die Bodenazidität. Berlin, 1929. p. 130.
- (17) J. KIELLAND, J. Soc. Chem. Ind. 54, 232T (1935).
- (18) G. KORTÜM, Lehrbuch der Elektrochemie. Wiesbaden, 1948. p. 181.
- (19) G. KORTÜM, Lehrbuch der Elektrochemie. Wiesbaden, 1948. p. 171.
- (20) P. KÖTTGEN u. R. DIEHL, Z. Pfl. Düng. Bodenk. 14, 65 (1929).
- (21) L. KRATZ, Koll. Z. 80, 33 (1937).
- (22) T. R. E. KRESSMAN u. J. A. KITCHENER, J. Chem. Soc. 1949, 1190.
- (23) C. KRISHNAMOORTHY u. R. OVERSTREET, Soil Sci. 68, 307 (1949), 69, 41 (1950).
- (24) C. KRISHNAMOORTHY u. R. OVERSTREET, Soil Sci. 69, 87 (1950).
- (25) R. KUNIN, Anal. Chem. 21, 87 (1949).
- (26) R. KUNIN u. R. E. BARRY, Ind. Eng. Chem. 41, 1269 (1949).
- (27) W. LAATSCH, Angew. Chem. 35, 584 (1938).
- (28) Aa. LODDESOL, J. Am. Soc. Agr. 24, 74 (1932).
- (29) L. MARICQ u. F. ROCHAT, Bull. Soc. Chim. Belg. 49, 245 (1940).
- (30) L. MARICQ u. F. ROCHAT, Schw. Pat. 224 203 (1942).
- (31) C. E. MARSHALL, Trans. Faraday Soc. 26, 173 (1930).
- (32) C. E. MARSHALL, The Colloid Chemistry of the Silicate Minerals. New York, 1949. p. 124.
- (33) C. E. MARSHALL u. R. S. GUPTA, J. Soc. Chem. Ind. 52, 433T (1933).

- (34) S. MATTSON, J. Agr. Res. 33, 553 (1926).
- (35) A. MEHLICH, Soil Sci. 66, 429 (1948).
- (36) K. H. MEYER u. W. STRAUS, Helv. Chim. 23, 795 (1940).
- (37) I. N. MUKHERJEE u. R. P. MITRA, J. Coll. Sci. 1, 141 (1946).
- (38) H. MÜLLER, Koll. Beih. 27, 232 (1928).
- (39) S. ODÉN, Avdelningen f. Landbrukskemi 42, 1 (1931).
- (40) J. Th. G. OVERBEEK, Koll. Beih. 54, 287 (1943).
- (41) H. PALLMANN, Bodenkundl. Forsch. 6, 21 (1938).
- (42) Wo. PAULI, Helv. Chim. 25, 137 (1941).
- (43) Wo. PAULI, u. E. VALKO, Elektrochemie der Kolloide. Berlin, 1929.
- (44) E. R. PURVIS u. W. I. HANNA, Soil Sci. 67, 47 (1949).
- (45) A. RENOLD, Koll. Beih. 43, 1 (1935).
- (46) O. SAMUELSON, Diss. Stockholm 1944, zitiert in F. C. Nachod, Ion Exchange. New York, 1949. p. 22.
- (47) O. STERN, Z. El. Chem. 30, 508 (1924).
- (48) M. TRENEL, Z. Pfl. Düng. Bodenk. A9, 121 (1927).
- (49) M. TRENEL, Erg. Agr. Ch. 1929, 221.
- (50) H. F. WALTON, in F. C. Nachod, Ion Exchange. New York, 1949. p. 17.
- (51) G. WIEGNER, J. Soc. Chem. Ind. 50, 103T (1931).
- (52) G. WIEGNER, Trans. 3. Int. Congr. Soil Sci. 3, 5 (1936).
- (53) G. WIEGNER, Actas 9. Congr. Int. Quimica, quim. agr. 7, 1 (1943).
- (54) B. WOLF u. V. ICHISAKA, Soil Sci. 64, 227 (1947).

Lebenslauf.

Ich, Jost Eduard von Fellenberg, von Bern, wurde am 5. Juni 1921 in Zürich geboren. In Neapel besuchte ich während sechs Jahren die Primarschule. Darauf besuchte ich in Zürich während einem weiteren Jahr die Sekundarschule. Nach einem Jahr praktischer Arbeit in der Metallarbeiterschule Winterthur verbrachte ich ein Jahr in der Handelsschule Neuenburg. Im Sommer 1939 arbeitete ich als Praktikant in einer Schuhfabrik. Nach einem Jahr Unterbruch wegen Krankheit begann ich mit der Vorbereitung zur Eidgenössischen Maturität Typus C im Tschulok-Institut in Zürich und bestand dieselbe im Herbst 1942. Daraufhin studierte ich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Chemie und schloss im Januar 1947 mit dem Diplom ab. Nach einem Studiensemester in Montpellier bei Herrn Dr. h.c. J. Braun-Blanquet trat ich im Herbst 1947 ins Agrikulturchemische Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule ein, als Assistent bei Herrn Prof. Dr. H. Pallmann und anschliessend, nach dessen Berufung zum Präsidenten des Schweizerischen Schulrates, bei Herrn Prof. Dr. H. Deuel. Bis im April 1950 arbeitete ich an vorliegender Promotionsarbeit.