

# **Untersuchungen über den Ionenaustausch in konzentrierten wäßrigen Lösungen mit den Komponenten Mg, Na, K, Cl und SO<sub>4</sub>**

VON BRUNO KASSNER

Mit 3 Abbildungen

## **Inhaltsübersicht**

Wäßrige Magnesiumchloridlösungen können bei Sättigung an diesem Salz **geringe** Mengen Magnesiumsulfat, Natriumchlorid und Kaliumchlorid enthalten. Derartige Lösungen fallen bei industriellen Verfahren der Carnallitverarbeitung an. Über Ionenaustauscher auf Wofatit-Basis kann durch Austausch von Natrium- und Kalium-Ionen gegen Magnesium-Ionen der Magnesiumchloridspiegel dieser Lösungen entsprechend **erhöht** werden. Natrium- und Kalium-Ionen lassen sich über mehrere Stufen auf diese Weise weitgehend entfernen<sup>1)</sup>.

Ein Austausch der Sulfat-Ionen in diesen Lösungen gegen Chlor-Ionen kann bei der angewandten Methodik nur in geringem Maße erreicht werden.

Die komplizierten Verhältnisse in den untersuchten konzentrierten Elektrolytlösungen benötigen lange Gleichgewichtseinstellungszeiten, führen zu speziellen anomalen Austauscheffekten und erschweren auch die theoretische Behandlung.

---

## **I. Einleitung**

Bei der Verarbeitung carnallitischer Mineralsalze und bei der Herstellung von Alkalisulfaten durch Umsetzung fallen magnesiumchloridreiche wäßrige Lösungen (Endlaugen) an, deren Auswertung durch die Anwesenheit von Sulfat-, Natrium- und Kalium-Ionen sowie von Brom- und Eisen-Ionen besondere Schwierigkeiten macht.

Die Spurenverunreinigungen an Kupfer, Nickel, Zink, Aluminium und Titan, die in den Größenordnungen von  $1 \cdot 10^{-4}$  bis  $1 \cdot 10^{-5}\%$  in einer Staßfurter Endlauge bereits nachgewiesen werden konnten, sind bei den folgenden Untersuchungen unberücksichtigt geblieben.

Für die Abtrennung der genannten Nebenbestandteile **schienen** unter anderen auch Ionen-Austauscher auf Wofatit-Basis geeignet zu sein, die sowohl zum Kationen- wie Anionen-Austausch befähigt sind.

---

<sup>1)</sup> B. KASSNER, „Spezielle Untersuchungen über die Zusammensetzung und die Reinigung von Magnesiumchloridlösungen (Endlaugen) aus der Carnallitverarbeitung und Alkalisulfat-Herstellung“. Diss. Freiberg 1955.

In der Literatur scheinen bisher Ionenaustausch-Untersuchungen in konzentrierten Salzlösungen komplizierterer Zusammensetzung nicht behandelt worden zu sein, obwohl bereits sehr viele Arbeiten auf dem Gebiet der Ionenaustauscher vorliegen, weil laufend die Zahl der Veröffentlichungen beinahe exponentiell ansteigt. Bezüglich einer Theorie derartiger Ionenaustausch-Reaktionen bzw. der Lösungsstruktur sind lediglich für einfachere Systeme konzentrierter Lösungen starker Elektrolyte von FALKENHAGEN<sup>2)</sup> und anderen Hypothesen über deren Aufbau entwickelt worden.

Über Ionenaustausch liegen zusammenfassende Arbeiten von GRIESSBACH<sup>3)</sup> und KRÜGER<sup>4)</sup> vor. HAAGEN<sup>5)</sup> hat die Austauschbedingungen näher untersucht und DICKEL und MEYER<sup>6)</sup> haben nachgewiesen, daß der Ionenaustausch-Ablauf keineswegs dem einer bimolekularen Reaktion entspricht.

Es liegt eine große Anzahl von Arbeiten auch über spezifische Austauschreaktionen vor<sup>7)</sup>, und die allgemeine Theorie ist weitgehend ausgebaut worden<sup>8)</sup>. Auf Grund der großen Zahl der einflußnehmenden Faktoren war im Falle des vorliegenden Problems das Ergebnis jedoch — zumindest in quantitativer Beziehung — keineswegs vorauszusehen, so daß nur spezielle Untersuchungen die Verhältnisse klären konnten.

Für das vorliegende Problem wurden nun die folgenden Austauscher eingesetzt:

Tabelle 1

Wofatit	Gesamtgewichtskapazität mval/g	Typ	Chemischer Charakter	Verwendungszweck
F techn.	2,9	K	Sulfosäureharz	Enthärtung, Entsalzung
P techn.	2,1	K	Sulfosäureharz	Enthärtung, Entsalzung
F z. A.	2,7	K	Sulfosäureharz	Enthärtung, Entsalzung
C z. A.	2,6	K	Karbonsäureharz	Bikarbonatzersetzung
L 150 z. A.	10,0	A	Iminharz	Pufferung, Entsalzung
E	—	E	Aminharz	Entfärbung Allgemeinadsorption

K = Kationenaustauscher; A = Anionenaustauscher; E = Entfärbungsharz

<sup>2)</sup> H. FALKENHAGEN, Forsch. u. Fortschr. **29**, 1 (1955).

<sup>3)</sup> R. GRIESSBACH, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 147 (1953).

<sup>4)</sup> G. KRÜGER, Chem.-Ztg. **79**, 733, 768, 804 (1955).

<sup>5)</sup> K. HAAGEN, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 178 (1953).

<sup>6)</sup> G. DICKEL u. A. MEYER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 901 (1953).

<sup>7)</sup> A. SKOGSEID, Diss. Oslo 1948. J. BREGMAN u. MURATA, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1867 u. weiter (1952).

<sup>8)</sup> R. GRIESSBACH, Angew. Chem. **66**, 17 (1954); **67**, 606 (1955).

Berücksichtigt man die von dem VEB „Farbenfabrik Wolfen“ für diese Austauscher angegebenen Gesamtgewichts-Kapazitäten, so ergeben sich die folgenden maximalen Austauschwerte in g Ion bzw. der entsprechenden Verbindung pro Liter Wofatit:

Tabelle 2

	Na	NaCl	K	KCl	Mg	MgCl <sub>2</sub>	H	HCl
F techn.	47	117	80	152	24	96	2,1	74
P techn.	34	86	58	110	18	69	1,5	54
F z. A.	43	110	76	144	22	87	1,9	69
C z. A.	42	110	73	139	21	83	1,8	67
	SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	Cl	MgCl <sub>2</sub>	OH	NaOH		
L 150 z. A.	340	420	250	330	120	280		

1 Liter Wofatit wiegt etwa 0,7 kg

Danach liegen auch bei mäßigem Austauschgrad die Werte so hoch, daß bei einem möglichen Ionenaustausch ein technischer Erfolg gesichert sein könnte. Es muß jedoch hier grundsätzlich darauf hingewiesen werden, daß diese Zahlen nur die Bedeutung praktischer Richtwerte besitzen.

Für die Untersuchungen dienten die folgenden Austauschreaktionen als theoretische Grundlage:

Ionenbestandteile der Ausgangslösung sind:

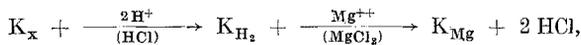
Kationen: Na, K, Mg;

Anionen: Cl, SO<sub>4</sub>;

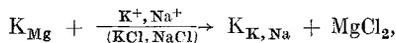
Fe } Verunreinigungen, die zunächst unberücksichtigt geblieben sind.  
Br }

### A. Kationen-Austausch

1. Beladung:



2. Austausch:



Regeneration:



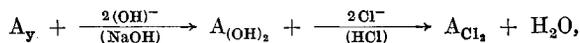
K: Kationenaustauscher,

x: unbekanntes Primärkation am Ausgangswofatit.

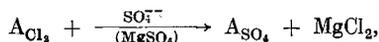
Nach der Regeneration zum H-Austauscher kann erneute Beladung mit Mg-Ionen erfolgen.

## B. Anionen-Austausch

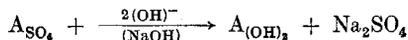
### 1. Beladung



### 2. Austausch:



### 3. Regeneration:



A: Anionenaustauscher,

y: unbekanntes Primäranion am Ausgangswofatit.

Nach der Regeneration zum (OH)-Austauscher kann erneute Beladung mit Cl-Ionen erfolgen.

Nach diesem angenommenen Verfahrensablauf würden Natriumchlorid-, Kaliumchlorid- und Natriumsulfat-Lösungen anfallen. Zu regenerieren wäre mit Salzsäure bzw. Natronlauge und zu beladen mit Mg-Ionen über Magnesiumchlorid bzw. mit H-Ionen bzw. Cl-Ionen über Salzsäure. In jedem Eluat müßte nach dem Austausch, sofern keine Verdünnung auftritt, der Magnesiumchloridspiegel ansteigen.

## II. Versuchsanordnung

Es wurde in üblichen Austauscherkolonnen und bei Raumtemperatur gearbeitet. Für Untersuchungen des Austausches unter jeweiliger Zwischenwaschung (A) zur Entfernung der Haftlösung hatten die Kolonnen die Dimensionen:

Durchmesser 3,0 cm, Höhe 45 cm, Füllung etwa 300 cm<sup>3</sup> (= 185 g) Wofatit „F z. A.“ Für die Austauschversuche in den Endlaugen ohne Zwischenwaschung (B) hatten die Glasröhren einen Durchmesser von 3,5 cm und eine Länge von 110 cm. Ihre Füllung betrug stets 1 Liter Wofatit. Die zur Untersuchung kommenden Wofatite wurden in der von der „Wabag“, Zwenkau und dem VEB „Farbenfabrik Wolfen“ angelieferten Form und Korngröße (etwa 0,5 mm) mit den, den obigen Vorschlägen entsprechenden Reagenzien behandelt.

Für den Austausch der Gruppe A wurde jeweils die H-Form des Wofatits F mit 10proz. analysenreiner Salzsäure hergestellt, mit destilliertem Wasser bis zur Chlorfreiheit gewaschen, gesättigte MgCl<sub>2</sub>-Lösung 15mal (die hohe Anzahl der Durchläufe wurde nur aus Sicherheitsgründen für eine weitgehende Gleichgewichtseinstellung gewählt) über den Austauscher gegeben, mit etwa 3 Litern destilliertem Wasser die Haftlösung völlig verdrängt und die mit Mg-Ionen beladenen Austauscher mit einer konzentrierten Kaliumchlorid- bzw. Natriumchloridlösung behandelt. Nach 20fachem Durchlauf und Verdrängung der Haftlösung ergaben sich die Austauschwerte für K- und Na-Ionen an der Mg-Form des Wofatit F.

Bei dem Austausch der Gruppe B ergab sich folgender Arbeitsgang: Die technischen Wofatite mußten zunächst mit 10proz. Salzsäure eisenfrei gewaschen werden. Die Austauscher der Qualität „z. A.“ konnten nach Vorquellung in destilliertem Wasser ohne Vorbehandlung beladen werden. Die erste Beladung erfolgte bei den Kationen-Austauschern mit 10proz. Salzsäure, bei den Anionen-Austauschern mit 5proz. Natronlauge. Danach wurden die Kationen-Austauscher mit Magnesiumchloridlösungen hoher Kon-

zentration (300–470 g/l) und die Anionen-Austauscher mit 10proz. Salzsäure behandelt, bis die zum Austausch erforderliche Beladung mit Ionen erfolgt war. Nach scharfem Absaugen zur Entfernung der Hauptmenge an Haftlösung wurde nun die Lösung mit den auszutauschenden Ionen durch die Kolonnen gegeben und durch laufende Voll-Analysen die Zusammensetzung der entsprechenden Eluate kontrolliert. Durch Vorversuche wurde ermittelt, daß sich zur Einstellung des Austauschgleichgewichts der gesamten Kolonne ein 15facher Durchlauf als nötig erwies. Alle Zwischenwaschungen, die zu einer Laugenverdünnung geführt hätten, unterblieben.

Die Lösungsbestandteile wurden bei den Versuchen quantitativ-analytisch wie folgt bestimmt:

Gesuchter Stoff	Bestimmungsform	Bestimmungsart
Mg <sup>++</sup>	Oxychinolat	Gewichtsanalyse
K <sup>+</sup>	Perchlorat	Gewichtsanalyse
Na <sup>+</sup>	Magnesiumuranylacetat	Gewichtsanalyse
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	Bariumsulfat	Gewichtsanalyse
Cl <sup>-</sup>	Silberchlorid	Titration
H <sup>+</sup> (HCl)	Natriumchlorid	Titration

Indikator: Bromthymolblau

Dichte: ausgewogen

Die angewandten Chemikalien waren:

Magnesiumchlorid, MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, z. A. (Hauptverunreinigungen: K, Na und Ca).

Kaliumchlorid, KCl, z. A. viermal umkristallisiert (Verunreinigung: etwas Na).

Natriumchlorid, NaCl, z. A., viermal mittels Eindampf gereinigt (K nicht nachweisbar).

### III. Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Der Austausch erstreckte sich zunächst auf den Ersatz von H durch Mg. Die Ausgangslösung enthielt:

Angewandte Menge 300 cm<sup>3</sup>

341,5 g/l MgCl<sub>2</sub>,

30,6 g/l KCl

4,9 g/l NaCl,

894,4 g/l H<sub>2</sub>O,

D<sub>20°</sub> 1,2714.

Die H-Formen des Wofatits F ergaben nach den zur Gleichgewichtseinstellung nötigen Durchläufen Eluate, die die folgende Zusammensetzung hatten:

Tabelle 3

	F 1 310 cm <sup>3</sup> = 185 g	F 2 301 cm <sup>3</sup> = 183 g
MgCl <sub>2</sub>	245,8	245,6 g/l
KCl	20,5	20,2 g/l
NaCl	1,7	1,7 g/l
entstand. HCl	16,0	15,8 g/l
H <sub>2</sub> O	919,7	920,1 g/l
D <sub>20°</sub>	1,2037	1,2034

Die Abweichungen der Werte, die innerhalb der Fehlergrenze der analytischen Bestimmung liegen, bestätigen die Reproduzierbarkeit des Austauschversuches.

Die Waschwasser-Zusammensetzung zeigt Tab. 4.

Es wurde so lange gewaschen, bis sich in den letzten Anteilen des Waschwassers keine Chlorionen mehr nachweisen ließen.

Die Ionenbilanzen sind in den Tab. 5 und 6 zusammengefaßt.

Der Austauscher F hatte damit in der gesättigten  $MgCl_2$ -Lösung, die etwas Kalium- und Natriumchlorid enthielt, hauptsächlich Magnesium, aber auch etwas Kalium und Natrium gegen Wasserstoff ausgetauscht. Die Zwischenwerte — d. h. diejenigen vor dem Waschen, ohne Entfernung der Haftlösung — lagen relativ hoch; der endgültige Austauschereffekt (scheinbare Austauschaufnahme verfälscht durch die Haftlösung) war qualitativ gleich. Die Tab. 7 zeigt die Gegenüberstellung beider Werte in g pro  $300\text{ cm}^3$  Austauscher.

Die chlorfrei gewaschenen Austauscher wurden nun mit einer gesättigten Kaliumchlorid- bzw. Natriumchloridlösung behandelt, die folgende Zusammensetzung hatten:

KCl-Lösung: NaCl-Lösung:  
 Menge  $300\text{ cm}^3$  Menge  $300\text{ cm}^3$   
 KCl 292,4 g/l NaCl 313,8 g/l  
 NaCl 3,2 g/l  $H_2O$  887,3 g/l  
 $H_2O$  878,7 g/l  $D_{20}^\circ$  1,2011  
 $D_{20}^\circ$  1,1743

Tabelle 4

	F 1 2909 $\text{cm}^3$	F 2 2918 $\text{cm}^3$
$MgCl_2$	6,3	6,9 g/l
KCl	0,6	0,6 g/l
entstand. HCl	0,8	0,8 g/l
$H_2O$	998,4	998,1 g/l
$D_{20}^\circ$	1,0061	1,0064

Tabelle 5  
Austauscher F 1

	300 $\text{cm}^3$ Ausgangs- lösung	310 $\text{cm}^3$ konzentriert. Eluat	2909 $\text{cm}^3$ Wasch- lösung
Mg	26,1	19,5	4,7 g
K	4,8	3,3	0,8 g
Na	0,6	0,2	— g
H	—	0,1	0,06 g
Umgerechnet auf Verbindungen:			
$MgCl_2$	102,5	76,2	18,4 g
KCl	9,2	6,3	1,6 g
NaCl	1,5	0,5	— g
HCl	—	5,0	2,4 g
$H_2O$	268,2	286,0	2902,6 g
$D_{20}^\circ$	1,2714	1,2037	1,0061

Tabelle 6  
Austauscher F 2

	300 $\text{cm}^3$ Ausgangs- lösung	301 $\text{cm}^3$ konzentriert. Eluat	2918 $\text{cm}^3$ Wasch- lösung
Mg	26,1	18,9	5,1 g
K	4,8	3,2	0,9 g
Na	0,6	0,2	— g
H	—	0,1	0,06 g
Umgerechnet auf Verbindungen.			
$MgCl_2$	102,5	73,9	20,0 g
KCl	9,2	6,1	1,7 g
NaCl	1,5	0,5	— g
HCl	—	4,8	2,4 g
$H_2O$	268,2	277,1	2906,9 g
$D_{20}^\circ$	1,2714	1,2034	1,0064

Die KCl- bzw. NaCl-Lösung wurde über F 1 bzw. F 2 gegeben.

Die Wofatite F 1 und F 2 gaben nach der Gleichgewichtseinstellung Eluate untenstehender Zusammensetzung (Tab. 8).

Tabelle 7

Ionen	Ausgangslösung	Scheinbare Aufnahme	Haftmenge nach dem Waschen
Austauscher F 1			
Mg	26,1	6,7	1,9
K	4,8	1,5	0,7
Na	0,6	0,4	0,4
freies H	—	0,1	0,2
Austauscher F 2			
Mg	26,1	7,3	2,1
K	4,8	1,6	0,7
Na	0,6	0,4	0,4
freies H	—	0,1	0,2

Auch hier wurde bis zur Chlorionen-Freiheit im Eluat ausgewaschen. Die Tab. 9 und 10 zeigen die Ionenbilanzen.

Die Wofatite F 1 und F 2 hatten K und Na gegen Mg ausgetauscht. Wird nur mit konzentrierten Lösungen gearbeitet, d. h. unterläßt man das Nachwaschen, so ergeben sich andere Werte, die einen günstigeren Austausch vortäuschen. Tab. 11 zeigt die Gegenüberstellung der scheinbaren

Austauscheraufnahme (verfälscht durch den Gehalt an Haftlösung) und die tatsächliche Aufnahme nach den Auswaschen in g.

Tabelle 8

	F 1	F 2
	Menge 256,1 cm <sup>3</sup>	Menge 268 cm <sup>3</sup>
KCl	235,2	249,1 g/l
MgCl <sub>2</sub>	25,0	23,7 g/l
HCl	1,2	1,1 g/l
H <sub>2</sub> O	895,9	902,5 g/l
D <sub>20°</sub>	1,1573	1,1764
Die Waschwasserzusammensetzung war:		
	Menge 2895 cm <sup>3</sup>	Menge 2875 cm <sup>3</sup>
KCl	5,5	— g/l
NaCl	—	6,0 g/l
MgCl <sub>2</sub>	Spur	0,7 g/l
HCl	0,05	0,3 g/l
H <sub>2</sub> O	998,0	998,9 g/l
D <sub>20°</sub>	1,0036	1,0059

Diese Untersuchungen zeigen eindeutig, daß der Wofatit F in der Lage ist, in konzentrierten Lösungen Mg- gegen K- und Na-Ionen auszutauschen.

Aus den beladenen Austauschern ließen sich Kalium und Natrium mit 10proz. Salzsäure wieder auswaschen. Beide Austauscher wurden gemeinsam mit 600 cm<sup>3</sup> 10proz. Salzsäure behandelt. Nach einer 88stündigen Einwirkung wurde die Lösung abgezogen und analysiert. Es fielen 960 cm<sup>3</sup> Eluat an. Der Salzsäuregehalt sank von 114,1 g/l auf 56,4 g/l. Unter Berücksichtigung der Gesamtmenge ergab sich ein HCl-Verlust von 14,6 g. Der dieser Salzsäuremenge entsprechende Wasserstoff blieb am Austauscher. Dafür nahm die Lösung 4,6 g K und 3,3 g Na auf, so daß am Wofatit F nur noch 1,5 g K und 1,5 g Na saßen. Eine erneute Zugabe von 10proz. Salzsäure ergab nach weiteren 50 Stunden Einwirkungszeit 700 cm<sup>3</sup> Eluat mit 88,4 g/l HCl. An den Austauscher war der Wasserstoff von 6,8 g Salzsäure gegangen. Dafür stiegen die K-

und Na-Spiegel auf 1,4 bzw. 1,2 g im Eluat. Am Austauscher saßen nunmehr noch 0,1 g K und 0,3 Na (diese Werte liegen bereits innerhalb der analytischen Fehlergrenzen, so daß eine weitere Entfernung dieser Ionen nicht mehr ohne besondere Maßnahmen

erkannt werden kann). Die Untersuchung zeigte jedenfalls, daß die Möglichkeit zu einem Austauschkreislauf gegeben ist. Bei den Mg-Formen war die Menge der entstan-

Tabelle 9  
Austauscher F 1

	300 cm <sup>3</sup> Ausgangs- lösung	256,1 cm <sup>3</sup> konzentriert. Eluat	2894 cm <sup>3</sup> Wasch- lösung
Mg 1,9	—	1,6	—g
K 0,7	46,0	31,6	8,3 g
Na 0,4	0,4	—	—g
H unbekannt	—	0,01	—g
Umgerechnet auf Verbindungen:			
MgCl <sub>2</sub> 7,8	—	6,4	—g
KCl 1,2	87,7	60,2	15,9 g
NaCl 1,0	1,0	—	—g
HCl unbekannt	—	0,3	0,1 g
H <sub>2</sub> O unbekannt	263,6	229,2	2894,0 g
D <sub>20</sub> <sup>o</sup>	1,1743	1,1573	1,0036

denen Mg-Ionen nicht der Menge der gebundenen K- und Na-Ionen äquivalent. Darum wurden auch Untersuchungen über die Mg-Aufnahme in Abhängigkeit von der Konzentration der Beladungslösung angestellt, deren Werte die Tab. 12 enthält.

Tabelle 10  
Austauscher F 2

	300 cm <sup>3</sup> Ausgangs- lösung	268 cm <sup>3</sup> konzentriert. Eluat	2875 cm <sup>3</sup> Wasch- lösung
Mg 2,1	—	1,6	0,4 g
K 0,7	—	—	—
Na 0,4	37,0	26,3	6,7 g
H unbekannt	—	0,01	0,03 g
Umgerechnet auf Verbindungen			
MgCl <sub>2</sub> 8,2	—	6,3	2,0 g
KCl 1,2	—	—	—
NaCl 21,0	94,2	66,8	17,1 g
HCl unbekannt	—	0,3	0,8 g
H <sub>2</sub> O unbekannt	266,1	242,0	2863,1 g
D <sub>20</sub> <sup>o</sup>	1,2011	1,1764	1,0059

Es kamen 1000 cm<sup>3</sup> Wofatit in der H-Form und 2000 cm<sup>3</sup> MgCl<sub>2</sub>-Lösung (entsprechend einer spezifischen Belastung von 2) bei einer Durchlaufzeit von mehreren Stunden zur Anwendung.

Die Abb. 1 enthält die mit den Werten der Tab. 12 gezeichneten Kurven. Die Beladung steigt mit der Konzentration der Beladungslösung, und die verschiedenen Austauscher nehmen verschiedene Mg-Mengen auf. Der Kurvenverlauf ist gleichsinnig und ähnlich. Die untersuchten Wofatite „z. A.“ geben schlechtere Austauschwerte als die technischen Sorten.

Tabelle 11

Ionen	Ausgangslösung	Scheinbare Aufnahme	Haftmenge nach dem Waschen
Austauscher F 1			
K	46,0	14,4	6,1
Na	0,4	0,4	0,4
freies H	—	0,01	0,01
Mg	—	1,6	1,6
Austauscher F 2			
Na	37,0	10,8	4,4
freies H	—	0,01	0,03
Mg	—	1,6	0,05

Die mit der Beladungslösung 402,9 g/l MgCl<sub>2</sub> behandelten Austauscher wurden nun mit KCl- bzw. NaCl-Lösungen behandelt. Tab. 13 enthält diese Werte. Das Verhältnis Wofatit zur Lösungsmenge ist das gleiche wie bei den vorigen Versuchen.

Die Werte der Tab. 13 sind ebenfalls auf der Abb. 1 eingezeichnet worden. Der Austauscher F „techn.“ nahm wesentlich mehr Kalium auf, als der Austauscher P „techn.“.

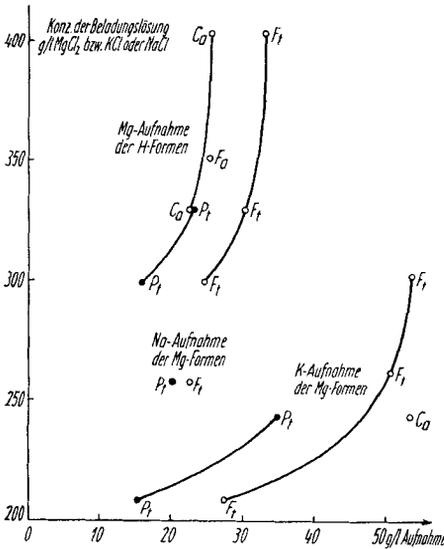


Abb. 1. Kationenaustausch in konz. Lösungen. Austauscher P, C, F; Index t == technisch; Index a = z. Analyse

Diese Austauscher wurden gewählt, weil ihre Mg-Aufnahme relativ gut war. Bei einem Versuch mit dem Austauscher C „z. A.“ zeigte sich jedoch, daß der Austauschwert hier noch höher lag. Wieder ließ sich der Einfluß der Konzentration der Beladungslösung auf den Austausch deutlich erkennen. Die Na-Austauschwerte lagen jedoch für beide Wofatite weit unter dem K-Wert. Nach diesen Versuchen, die mehr grundsätzlicher Art waren, wurde nun eine Versuchsreihe mit einer Lösung durchgeführt, die als sogenannte entbromte „Endlauge“ bei der technischen Verarbeitung carnallitischer Rohsalze eine bedeutende Rolle spielt. Ihre Zusammensetzung war:

Mg	90,8	MgCl <sub>2</sub>	330,7 g/l
Cl	269,5	MgSO <sub>4</sub>	31,5 g/l
SO <sub>4</sub>	25,1	entspr. KCl	18,4 g/l
K	9,6	NaCl	23,9 g/l
Na	9,4	H <sub>2</sub> O	905,6 g/l
		D <sub>20°</sub>	1,300

Derartige gesättigte Lösungen — mit mehreren Komponenten — können in ihrer analytischen Zusammensetzung unter Umständen inhomogen sein. Temperaturänderungen gering-

Tabelle 12

Beladungslösung MgCl <sub>2</sub>	Mg-Aufnahme der Kationenaustauscher			
	F techn.	P techn.	C z. A.	F. z. A.
299,2	24,6 (96,4)	15,7 (61,7)	—	— g/l
329,3	30,3 (118,9)	23,1 (90,4)	22,6 (88,3)	— g/l
350,8	—	—	—	25,3 (99,2) g/l
402,9	33,2 (130,0)	—	25,6 (100,8)	— g/l

Eingeklammerte Werte entsprechen g/l MgCl<sub>2</sub>

Tabelle 13

Beladungslösung KCl bzw. NaCl	K-Aufnahme der Kationenaustauscher		
	F techn.	P techn.	C z. A.
208,3	27,4 (52,3)	15,2 (29,1)	— g/l
243,5	—	34,8 (66,4)	53,4 (101,9) g/l
262,0	50,5 (96,5)	—	— g/l
302,0	53,6 (102,4)	—	— g/l
	Na-Aufnahme der Kationenaustauscher		
257,7	22,6 (82,8)	20,7 (52,6)	— g/l

Eingeklammerte Werte entsprechen g/l KCl bzw. NaCl

fügender Art führen zu Salzausscheidungen bzw. Wiederauflösungen, wobei diese Vorgänge durch Übersättigungserscheinungen und bei der hohen Viskosität durch Diffusionsströmungen dieser Lösungen zusätzlich gestört werden. Bleiben derartige Lösungen sich selbst überlassen, so können in gewissem Umfange sogar Schichten verschiedener Konzentration auftreten, dadurch bedingt, daß sich über dem durch Temperaturabfall entstandenen Bodenkörper bei Temperaturanstieg eine Schicht höherer Konzentration bildet und die Homogenisierung der gesamten Lösung nur äußerst langsam erfolgt.

Deshalb wurde vor Beginn der Austauschversuche die Zusammensetzung der Lösung erneut untersucht. Die Werte hatten sich, den Zahlen der Tab. 14 entsprechend, geändert; sie enthält auch die Werte der Ionenaustauschversuche. Das Verhältnis Wofatit zu Endlauge in Volumenteilen war 1:1. Der Durchlauf wurde stets bis zur konstanten Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Ionenaustauscher und Lösung je 15mal wiederholt. Zunächst wurde die Lösung über einen mit Chlor beladenen Anionenaustauscher L 150 „z. A.“ geschickt und dann in abwechselnder Reihenfolge je 3mal über die Austauscher C „z. A.“ und F „z. A.“, die mit Mg-Ionen beladen waren, geführt. (Abb. 2).

Die MgSO<sub>4</sub>-, KCl- und NaCl-Spiegel sanken systematisch ab. Der KCl-Spiegel lag nach 7maligem Austausch bei nur 0,5 g/l, während jedoch der NaCl-Spiegel nicht in gleicher Weise abfiel. Dies entspricht auch dem Befund aus Tab. 13, wo Na schlechter als K ausgetauscht wurde. Die Beladungsmenge an Mg stieg bei den Wofatiten mit den Austauschstufen an und übertraf schließlich wesentlich die maximalen Austauschwerte. Erstaunlich war weiterhin die Tatsache, daß der Anionenaustauscher L 150 „z. A.“ in geringer Menge K und Na austauschte und daß die Kationenaustauscher C und F den SO<sub>4</sub>-Spiegel kontinuierlich absinken ließen. Der erste Effekt könnte mit einer Art Formierung bzw.

Tabelle 14  
Ionen-Austausch einer Endlauge

Austauscher	—	L 150 z. A.	C z. A.	F z. A.	C z. A.	F z. A.	C z. A.	F z. A.
		Cl-Form		Mg-Formen				
Beladungsmenge in $MgCl_2$	—	80,5	59,4	107,8	77,4	142,9	114,8	140,4 g/l
Mg	91,6	87,0	85,7	87,1	82,4	87,9	96,0	91,8 g/l
K	10,5	8,9	6,2	4,8	1,4	0,8	0,3	0,3 g/l
Na	7,5	n. best.	n. best.	n. best.	3,4	1,8	1,7	0,9 g/l
$SO_4$	24,9	23,9	21,0	18,5	18,3	14,0	12,7	7,8 g/l
Cl	266,6	254,0	245,0	244,5	232,1	248,4	247,0	264,0 g/l
$MgCl_2$	333,8	316,8	314,6	322,6	300,8	328,4	363,0	351,6 g/l
$MgSO_4$	31,5	30,0	26,3	23,2	22,9	17,9	16,0	9,8 g/l
KCl	19,9	16,0	11,8	9,2	2,7	1,6	0,5	0,5 g/l
NaCl	18,9	n. best.	n. best.	n. best.	8,2	4,7	4,2	2,4 g/l

Strukturauflockerung der Austauscherkörner nach mehrmaligem Umladen erklärt werden. Dabei konnte der Anlaß hierzu, die durch Hydratations- und Dehydratationserscheinungen bewirkte Vergrößerung der inneren Oberfläche der Austauscher, die zur Freilegung neuer funktioneller Gruppen führte, sein. Der umgekehrte Austauscheffekt dagegen ließe sich durch Verunreinigungen im Austauscherkorn durch den entsprechenden anderen Austauschern erklären. Dies ist aber ziemlich unwahrscheinlich. Hier wird die Bildung von Chlorokomplexen in den konzentrierten Lösungen, die analytisch in der letzten Zeit besondere Bedeutung erlangt hat und die sich in einer Umstimmung des Ladungssinnes zu erkennen gibt, wohl in erster Linie verantwortlich zu machen sein. Hinzu kommt, wenn man den Effekt der grundsätzlichen Allgemeinadsorption der Austauscher völlig ausschließt, der nicht-orientiert auf Grund der im Kunstharzgefüge vorhandenen Konstitutionskapillaren erfolgen könnte, die Tatsache, daß Ionen mit mehr als einer Wertigkeit — und um solche handelt es sich ja beim Mg und  $SO_4$  — nur mit einer solchen an der Austauschergruppe hängen, so daß die andere freie Valenz in der Lage ist, ein entgegengesetzt geladenes einwertiges Kation oder Anion noch zusätzlich zu binden. In dem vorliegenden Fall würden dann die Bindungen folgender-

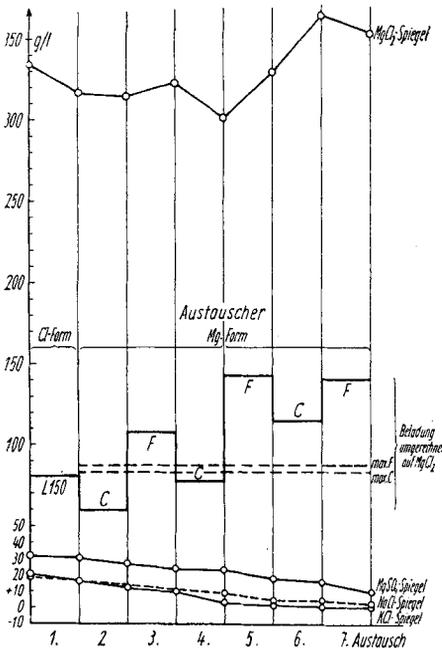
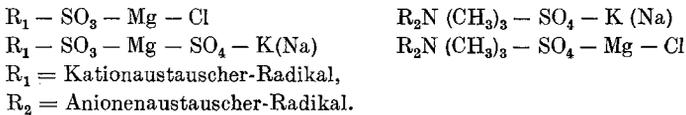


Abb. 2. Ionen-Austausch einer Endlauge

freie Valenz in der Lage ist, ein entgegengesetzt geladenes einwertiges Kation oder Anion noch zusätzlich zu binden. In dem vorliegenden Fall würden dann die Bindungen folgender-

maßen aufzufassen sein:



Wie weit in derartigen Lösungen überhaupt hier besonders interessierende  $MgCl^+$ -Ionen vorliegen, wurde durch Austausch an dem Wofatit F untersucht. Bestimmend war die Überlegung, daß der mit Wasserstoff beladene ausgewaschene Kationsaustauscher nach der Behandlung mit konzentrierter wäßriger  $MgCl_2$ -Lösung und gründlicher Auswaschung eine chlorfreie Asche geben muß. Enthält die Asche jedoch Chlorionen, so können diese nur über  $MgCl^+$ -Ionen gebunden worden sein.

Es wurde die folgende Kolonne, die Abb. 3 zeigt, zu diesen Untersuchungen herangezogen.

Blindversuch: H-Form enthält 0,046% Asche, chlorfrei.

Angewandte Menge: je 50 cm<sup>3</sup> Lösung.

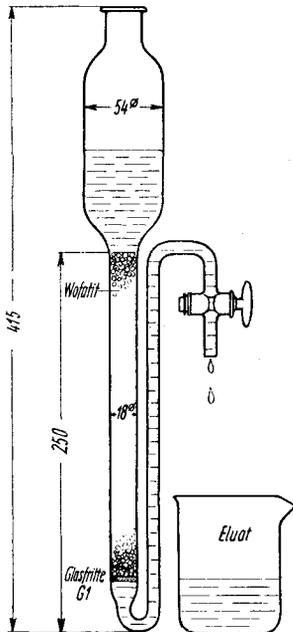


Abb. 3. Austauscherkolonne. Maßstab 1:2, Maße in mm

Tabelle 15  
enthält die Ergebnisse

Ausgangslösung		Aschenanalysen		
D <sub>20°</sub>	MgCl <sub>2</sub>	Mg	Cl	Gesamt-Asche
1,300	415,9 g/l	58,1	3,3	3,6%
1,300	415,9 g/l	58,0	3,1	3,5%
1,300	415,9 g/l	57,6	4,3	5,2%
1,300	415,9 g/l	51,2	3,1	5,1%
1,310	426,2 g/l	54,4	4,3	5,0%
1,310	426,2 g/l	53,3	2,9	4,8%
1,310	426,2 g/l	56,3	3,6	4,8%

Nach der Beladung wurde der ausgewaschene Austauscher bei 110°C getrocknet. Die Magnesium- und Chlorwerte wurden auf die Asche bezogen. Das Magnesium lag in dieser im wesentlichen als Oxyd, in geringer Menge als Karbonat und Oxychlorid vor. Die Asche enthielt danach zwischen 3—4% Chlor; dies bedeutet, daß etwa 4,5% der Mg-Ionen in den untersuchten hochkonzentrierten  $MgCl_2$ -Lösungen in Form der  $MgCl^+$ -Ionen vorliegen müssen.

Übrigens ist von <sup>9)</sup>, <sup>10)</sup>, <sup>11)</sup> <sup>12)</sup> aus theoretischen Überlegungen bzw. ähnlichen Untersuchungen auch auf die Existenz von  $MgCl^+$ -Ionen in konzentrierten wäßrigen Magnesiumchloridlösungen geschlossen worden.

<sup>9)</sup> G. KÜMMEL, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **51**, 975 (1903).

<sup>10)</sup> FR. ALETTER, Diss. Rostock 1904.

<sup>11)</sup> K. DRUCKER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **11**, 211 (1905).

<sup>12)</sup> A. GÜNTHER-SCHULZE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **28**, 387 (1922).

Zum Schluß soll noch kurz auf die Entfernung des in den Endlaugen vorhandenen Eisens eingegangen werden, weil dieses, vor allem bei einem technisch aussichtsreichen Aussalzverfahren mittels Chlorwasserstoffgas, unter Bildung von Chlorokomplexen, in den entstehenden Bischofit geht und diesen, wie auch die Lösungen, stark gelblichgrün verfärbt.

Hier haben Versuche mit dem Wofatit E (Anionenaustauscher) bei einem Durchlauf zu einer Senkung des Eisenspiegels von 30 auf 1 m/l geführt.

#### IV. Zusammenfassung

Die Mg-Haftionen des Wofatits F lassen sich gegen K- bzw. Na-Ionen aus konzentrierteren Chloridlösungen in weitgehendem Maße ersetzen. Der Austausch scheint in den untersuchten Systemen nur beim H- und OH-Austausch äquivalent zu sein. Die erhaltenen Werte könnten unter Berücksichtigung der Analysenfehler und der experimentellen Unsicherheiten diesen Schluß zulassen.

Die Untersuchungen mit den Wofatiten F, P und C über den Austausch von H gegen Mg und von Mg gegen K und Na in Abhängigkeit von der Konzentration der Beladungslösung zeigten die Konzentrationsabhängigkeit des jeweiligen Austauschgleichgewichtes. Bei den Untersuchungen über den Austausch von  $\text{SO}_4^-$  gegen Cl-Ionen und von K- bzw. Na- gegen Mg-Ionen in einer Endlauge der carnallitverarbeitenden Industrie stieg die Aufnahmefähigkeit von F und C mit der Konzentration der Beladungslösung an. K wurde besser gegen Mg ausgetauscht als Na, obwohl auch hier ein Austausch in gewissem Grade erfolgte.

In einer Endlauge, deren Magnesiumspiegel durch Ionenaustausch anstieg, ließen sich die Konzentrationen von K und Na laufend mit der Zahl der Austauschstufen senken.

Für Austausch anomalies, die auftraten, wurde eine Deutung zu geben gesucht. So wurde der  $\text{SO}_4^-$ -Spiegel durch Kationenaustauscher allmählich gesenkt. Dieser Effekt wurde mit Mg-Brückenbildung erklärt und ließ sich durch den Nachweis von  $\text{MgCl}^+$ -Ionen, die in  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen höherer Konzentration vorkommen und die durch den Kationenaustauscher F gebunden worden waren, bestätigen.

Die Entfernung von Fe-Ionen, die für einfachere Systeme bereits bekannt ist, ließ sich auch für die Endlaugen reproduzieren.

*Berlin-Adlershof, Deutsche Akademie der Wissenschaften — Arbeitsstelle Mineralsalz-forschung.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1956.