

## Quellungsuntersuchungen an Wofatit KPS und dessen Aufhellungsprodukt

VON H. HOLZAPFEL, W. TISCHER und J. SIMON

Mit 3 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es werden vergleichende Untersuchungen an Wofatit KPS und dessen nach dem DWP 43 983 hergestellten Aufhellungsprodukt beschrieben. Die Quellungsuntersuchungen erfolgen mit der Apparatur nach ENSLIN, wobei die absolute Quellung des Austauscherharzes bestimmt wird. Aus dem ermittelten Quellungsvermögen wird auf den Vernetzungsgrad aufgehellten Austauscherharzes geschlossen. Die Bestimmung der Quellbarkeit wird in Wasser, Alkohol und Eisessig vorgenommen.

---

### Einleitung und Zielstellung

Zu den die Ionenaustauscherharze charakterisierenden Eigenschaften gehört ihr Quellungsvermögen, welches für den Austauschvorgang nicht nur von theoretischem, sondern auch von praktischem Interesse ist. Durch Quellungs- und Entquellungsvorgänge beansprucht eine gegebene Austauschermenge einen unterschiedlichen Raumbedarf. So kann bei der Anordnung des Ionenaustauschers in einer Säule diese infolge Quellung des Harzes zerspringen.

GRIESSBACH<sup>1)</sup> unterscheidet zwischen Atmungs-differenz und absoluter Quellung eines Harzes. Bei der Volumänderung gequollenen Austauscherharzes durch Änderung der Konzentration der Außenlösung spricht man von Atmungs-differenz. Diese darf nicht zu groß sein, wenn ein störungsfreier Durchlauf des Eluats gewährleistet sein soll. Andererseits muß die Atmungs-differenz bei der Dimensionierung der Austauschersäulen berücksichtigt werden. In der Praxis kommen solche schroffen Änderungen der Zusammensetzung der Außenlösung z. B. beim Beladungs- und Regenerierprozeß des Austauscherharzes vor, wodurch vor allem bei der Säulenchromatographie Störungen auftreten können.

---

<sup>1)</sup> R. GRIESSBACH, Austauschadsorption in Theorie und Praxis, Akademie-Verlag Berlin.

Wir wollen uns in unserem Beitrag mit der Quellung trockenen Harzes beschäftigen. Das Ziel der hier geschilderten Quellungsuntersuchungen bestand darin, den von PEPPER und Mitarbeitern<sup>2)</sup> in Form einer reziproken linearen Beziehung festgestellten Zusammenhang zwischen Vernetzungsgrad und Quellungsvermögen einundderselben Austauschharzsorte zur Bestimmung eines unbekanntenen Vernetzungsgrades heranzuziehen. Diese Untersuchung machte sich notwendig, weil durch oxydative Einwirkung auf das Ausgangsharz, bei welchem dadurch eine starke Aufhellung erfolgt war, sich der Vernetzungsgrad geändert haben konnte, was ja auf die Austausch Eigenschaften des Harzes von Einfluß ist. Bei der Beziehung zwischen Vernetzungsgrad und Quellvermögen ist die Gesamtmenge aufgenommenen Quellungswassers des trockenen Austauschharzes, nach GRIESSBACH<sup>1)</sup> als sog. absolute Quellung bezeichnet, zu bestimmen.

### Untersuchungsmethode

Bisherige Untersuchungen bestimmten die Menge des Quellungswassers durch Bestimmung der Gewichts Differenz zwischen getrocknetem und gequollenem Harz, nachdem man das Haftwasser an den gequollenen Harzkörnern durch Zentrifugieren entfernt hat<sup>2)</sup>. Diese Methode der Trennung des Austauscherharzes vom benutzenden Lösungsmittel nach Einstellung des Quellungs Gleichgewichts ist jedoch relativ ungenau, und zwar um so ungenauer, je feinkörniger das Austauschermaterial ist. Es können sehr leichte Fehler dadurch entstehen, daß beim Entfernen des Zwischenraumwassers durch Zentrifugieren von dem oberflächlich anhaftenden Flüssigkeitsfilm ein Teil des Gehalts an Porenflüssigkeit mit entfernt wird. Bei sehr feinkörnigem Austauschharz ist es andererseits sehr wahrscheinlich, daß die Beseitigung der anhaftenden, nicht der Quellung dienenden Flüssigkeit, nicht vollständig ist. Eine weitere Fehlerquelle besteht in der Möglichkeit auftretender Verdunstungsverluste.

Neben dieser direkten Methode der gravimetrischen Bestimmung ist von denselben Autoren ein indirektes Verfahren unter Verwendung einer wäßrigen Farbstofflösung angegeben worden. Hierbei bestimmt man die durch Wasserentzug durch das Austauschharz eingetretene Konzentrationsänderung einer solchen Farbstofflösung, deren Farbstoff nicht vom Harz absorbiert wird. Es ist leicht einzusehen, daß bei dieser elegant erscheinenden Methode beträchtliche Fehlermöglichkeiten bestehen, die durch unkontrollierte Absorption auftreten.

Mit der von uns angewandten Untersuchungsmethode wird die absolute Quellung des Harzes bestimmt. Hierzu wird zunächst eine Trocknung des Austauschmaterials bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt. Da die im Gleichgewichtszustand aufgenommene Menge Quellungswasser von der Ionenbelastung des Harzes abhängt, wird von der H-Form des Harzes ausgegangen.

### Quellungsapparat

Zur Messung des Quellungsvermögens ist die im Prinzip von ENSLIN<sup>3)</sup> angegebene Apparatur verwendet worden. Mit Hilfe dieser Apparatur wird

<sup>2)</sup> K. W. PEPPER u. D. HALE, J. chem. Soc. (London) 1952, 3129.

<sup>3)</sup> O. ENSLIN, Chem. Fabrik 3, 147 (1933).

das Flüssigkeitsvolumen unmittelbar abgelesen, welches bis zur Gleichgewichtseinstellung durch das Austauschharz aufgenommen wird. Hierzu dient ein kalibriertes Rohr (5 ml Gesamtvolumen mit Hundertstel-Milliliter-Graduierung), welches waagrecht eingespannt in genau gleicher Höhe mit der Filterplatte liegt, auf die das Quellungsgut gebracht wird. Über Einzelheiten der Apparatur siehe <sup>3)</sup>. Es erfordert einige Übung, die Apparatur zwischen Filterplatte und der Flüssigkeitssäule im kalibrierten Rohr völlig frei von Luftblasen zu erhalten. Vor dem Einbringen des Quellungsgutes ist zu prüfen, daß sich der Meniskus im Meßrohr nicht verschiebt, d. h. keine Höhendifferenz zwischen Glasfilterplatte und Meßrohr besteht. Etwa fünfhundert Milligramm des lufttrockenen Austauschers werden auf die Filterplatte gebracht und in bestimmten Zeitabständen der sich ändernde Meniskus abgelesen. Das Maximum der Quellung ist erreicht, wenn sich die Meniskusstellung über einen längeren Zeitraum nicht mehr ändert. Während der Versuchsdauer soll die Temperatur etwa konstant bleiben.

### Untersuchungsergebnisse und deren Diskussion

In Tab. 1 sind die Werte der absoluten Quellung enthalten, angegeben in Milliliter Wasser pro Gramm trockenes Harz, die von den Harzen der verschiedenen Vernetzungsgrade aufgenommen werden.

Tabelle 1

% DVB	2	3	4	5	Harz n. DWP	6	8	12	16
H <sub>2</sub> O-Aufnahme ml/g	8,06	4,02	3,78	3,28	2,41	2,34	1,84	1,60	1,50

Wird die pro Gramm Harz aufgenommene Wassermenge gegen den Vernetzungsgrad aufgetragen, so ergibt sich eine Kurve (Abb. 1), die mit der von PEPPER<sup>2)</sup> erhaltenen Kurve vergleichbar ist, nur liegen die aufgenommenen Mengen Quellungswasser wesentlich höher. Die etwas außerhalb des Kurvenzuges liegenden Punkte (Abb. 1), die für vier und fünf Prozent ver-

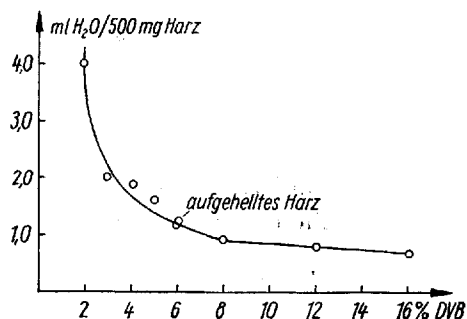


Abb. 1. Abhängigkeit der Quellung von KPS vom Vernetzungsgrad

netztes Harz gefunden wurden, werden so gedeutet, daß der für das Harz angegebene Vernetzungsgrad nicht ganz diesem Wert entspricht.

Es zeigt sich, daß der Quellungswert für das Harz nach DWP 43983 ganz ähnlich dem der 6proz. vernetzten Vergleichsprobe ist. Daraus ist zu schließen, daß während der oxydativen Einwirkung ein Teil der Vernetzungsbrücken aufgebrochen worden sind, so daß der Vernetzungsgrad des 8% vernetzten Ausgangsharzes erniedrigt worden ist. Die mit 6% DVB-Zusatz vernetzte Vergleichsprobe zeigt eine Wasseraufnahme von 2,34 ml/Gramm Harz ( $\pm 0,130$  mval/g) und das Harz nach DWP 43983 zeigt eine von 2,42 ml/g ( $\pm 0,134$  mval/g). Das Maximum der Wasseraufnahme wird bei allen Proben nach dreißig Minuten erreicht. Abb. 1 zeigt für Wofatit KPS die absolute Wasseraufnahme in Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad des Harzes. Weitere Bestimmungen der absoluten Quellung wurden in Äthanol und Eisessig vorgenommen, Substanzen mit geringerem Dipolcharakter als Wasser. In solchen Lösungsmitteln ist das Quellungsvermögen nicht so groß wie in Wasser.

Die Ergebnisse der Quellungsversuche mit Wofatit KPS (8% DVB) und dessen Aufhellungsprodukt (Wofatit nach DWP 43983) in Äthanol und Eisessig im Vergleich mit Wasser sind in der Tab. 2 enthalten.

Tabelle 2  
Vergleich der Quellungswerte (ml Lösungsmittel/g Harz)

	KPS 8%	Harz n. DWP	KPS 6%
Wasser	1,84	2,42	2,37
Äthanol	1,80	1,96	1,65
Eisessig	0,54	0,68	0,76

Die prozentuale Zunahme der Menge des aufgenommenen Quellungsmittels im aufgehellten Harz gegenüber dem Ausgangsprodukt beträgt für Wasser 31,5%, in Äthanol 8,8% und in Eisessig 25,9%. Der Quellungsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit ist für Wasser aus Abb. 2 und für Äthanol und Eisessig aus Abb. 3 ersichtlich. Nimmt man an, daß durch die Einwirkung des Oxydationsmittels auf das Austauschharz dieses durch Bildung saurer Gruppen verändert wird, so können die vorstehenden Quellungsergebnisse wie folgt erklärt werden: Das große Quellungsvermögen in wäßriger Suspension ist dem großen hydrophilen Charakter der stark sauren aktiven Gruppen zuzuschreiben. Nun besteht zwischen dem Solvationsgrad des Harzes und dem Dipolcharakter des Lösungsmittels der Zusammenhang, daß je geringer der Dipolcharakter ist, um so schwächer die Solvatation sein wird. Die Ionenaustauscherharze werden in stark polaren Lösungsmitteln im allgemeinen stärker quellen als in weniger polaren. Andererseits ist dieser

Gesetzmäßigkeit ein gegenläufiger Prozeß überlagert; nämlich der, daß Austauscherharze mit einem Gerüst auf Kohlenwasserstoffbasis auch mehr zur Aufnahme von weniger polaren Lösungsmitteln neigen. Schließlich tritt als Resultat von entgegengesetzter Wirkung auch die Erscheinung auf, daß schwach saure, mit Wasserstoffionen beladene Harze im weniger polaren Alkohol bzw. Eisessig stärker quellen als im Wasser.

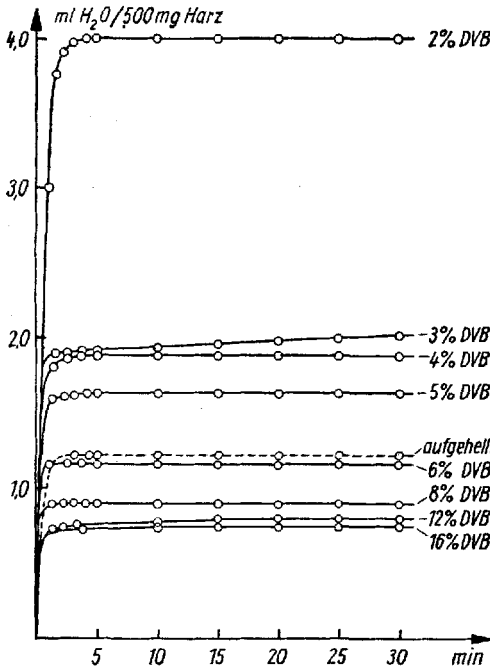


Abb. 2. Quellungskurven für KPS verschiedenen Vernetzungsgrades in Wasser

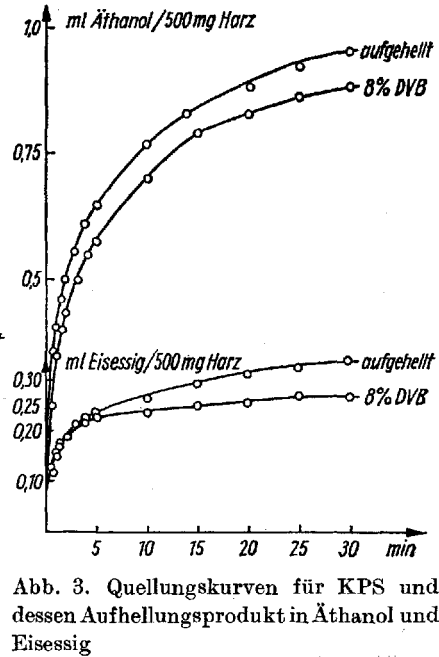


Abb. 3. Quellungskurven für KPS und dessen Aufhellungsprodukt in Äthanol und Eisessig

Beim Vergleich der Quellungswerte in Tab. 2 erkennt man, daß sowohl bei dem mit 8% DVB vernetzten als auch bei dem mit 6% DVB vernetzten Harz der Quellungsgrad mit der Abnahme des Dipolcharakters bzw. der Dielektrizitätskonstante ebenfalls abnimmt, denn die chemische Beschaffenheit ist ja sehr ähnlich. Hingegen zeigt sich beim Harz nach DWP 43983 eine diesbezügliche Unregelmäßigkeit, weil offenbar schwach saure Gruppen in das Harz eingebaut worden sind.

Es wurde weiterhin die Abhängigkeit der Quellung des Austauscherharzes vom pH-Wert untersucht, die allgemein unter dem Gesichtspunkt der Abhängigkeit der Quellung von der Konzentration der Außenlösung zu betrach-

ten ist. GREGOR<sup>4)</sup> hat die Quellung eines sulfonierten Polystyrolharzes der Ammonium-Form in Abhängigkeit der Ammoniumionenkonzentration bei Harzen verschiedenen Vernetzungsgrades experimentell bestimmt. Bei unseren Untersuchungen zeigte sich, daß das aufgehellte Wofatit KPS sich ähnlich dem Ausgangsprodukt verhält, nur daß eben eine etwas stärkere Quellung vorliegt. Die Differenz der Quellungswerte ist beim pH-Wert 0 am geringsten und nimmt mit steigendem pH-Wert bis zum pH-Wert 7 zu, weil das aufgehellte Wofatit bis zum pH-Wert 7 immer etwas steigende Quellungswerte zeigt. Wofatit KPS zeigt praktisch ab pH-Wert 4 bis pH-Wert 12 jeweils ein gleich großes Quellungsvermögen, während bei dessen Aufhellungsprodukt erst vom pH-Wert 7 an keine Steigerung der Quellung mit steigendem pH-Wert mehr erfolgt. Im alkalischen Bereich liegt also unabhängig vom pH-Wert jeweils ein gleich großes Quellungsvermögen vor. Der Sprung im Kurvenverlauf des aufgehellten Wofatits ist so zu erklären, daß ab pH-Wert 8 in der Lösung zusätzlich Natriumionen vorhanden sind. Ionenaustauscherharze mit Carboxylgruppen zeigen in der H-Form eine vergleichsweise geringe Quellung, aber hohe Quellungsdifferenzen beim Eintausch metallischer Kationen, weil bei diesem Eintausch gleichzeitig ein Übergang der Carboxylgruppen in den stärker dissoziierten Zustand erfolgt. Diese Vergleiche der Quellungswerte beider Harze deuten darauf hin, daß bei dem Aufhellungsprozeß von Wofatit KPS zusätzlich schwach saure Gruppen in das Harzgrundgerüst eingebaut worden sind. Wofatit KPS zeigt diesen Sprung in der Quellungskurve nicht.

---

<sup>4)</sup> H. P. GREGOR, F. GUTOFF u. J. I. BREGMANN, *J. Colloid Sci.* **6**, 245 (1951).

Leipzig, Institut für anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1966.