

CHROM. 4046

## ÜBER DAS SORPTIONSVERHALTEN VON KATIONENAUSTAUSCHERN AUF POLYSTYROLBASIS IN WÄSSRIGEM DIOXAN BZW. DIMETHYLSULFOXID

E. BLASIUS UND R. SCHMITT

*Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken und  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität, Berlin (B.R.D.)*

(Eingegangen am 10. März 1969)

---

### SUMMARY

*Sorption behaviour of cation exchangers on a polystyrene basis in aqueous dioxan and dimethylsulphoxide solutions*

This study deals with the sorption behaviour of a number of cation exchangers in dioxan–water as well as dimethylsulphoxide–water mixtures. The lower the concentration of water in the surrounding solution, the more water will be relatively absorbed by the exchanger. Both the amount and composition of the inner solution are strongly influenced by pore structure, cross-linking and load of the exchanger. Macroreticular ion exchangers absorb great amounts of solvents over the entire concentration range. The absolute sorption of water decreases with increasing degree of cross-linking of the exchanger, while the selectivity increases. The selectivity of the counter-ions for water increases in the sequence  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Zr(IV)} < \text{Al}^{3+}$ . A decisive factor is the charge of counter-ion;  $\text{Zr(IV)}$  acts as a cation with a charge of  $2+$ . The polarity of the solvent phase has a large influence on the sorption.

A preparative method of carefully dehydrating ion exchangers is described. According to the kind of exchanger the residue water is between 100–1000 p.p.m. The amount of water in macroreticular exchangers is about double that in the conventional type of exchanger.

---

### EINLEITUNG

Synthetische Ionenaustauscher auf Polystyrolbasis, ursprünglich in rein wässrigen Systemen verwendet, werden in zunehmendem Mass in nichtwässrigen und gemischtwässrigen Lösungsmitteln eingesetzt. Für die praktische Anwendung der Austauscher sind unter anderem die Kapillareigenschaften, sowie der Restwassergehalt und die Zusammensetzung der "inneren Lösung" von Bedeutung. Als Untersuchungsmethoden für die Kapillareigenschaften bieten sich die Aufnahme von Sorptionsisothermen und die Verfolgung des Quellverhaltens an<sup>3-6,25</sup>.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit liegt darin, die Zusammensetzung der "inneren

Lösung" in der Austauscher-Phase zu ermitteln, um Grundlagen für den Ersatz des im Ionenaustauscher befindlichen Wassers durch organische Lösungsmittel zu erhalten. Als repräsentative Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität dienen Dioxan (Dielektrizitätskonstante ( $DK$ ) = 2.21) und Dimethylsulfoxid ( $DK$  = 48.9), die beide bei Zimmertemperatur mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind. Als Beispiel für konventionelle Kationenaustauscher wird Dowex 50 in verschiedenen Beladungsformen mit unterschiedlicher Vernetzung, als Beispiel für einen makroretikulären Austauscher Amberlyst 15 herangezogen.

Die Übereinstimmung der experimentell erhaltenen Sorptionskurven von Ionenaustauschern in Dioxan-Wasser bzw. Dimethylsulfoxid-Wasser mit einigen theoretischen Ansätzen wird überprüft. Ein extraktives Entwässerungsverfahren für Ionenaustauscher wird beschrieben und die mit Dioxan erhaltenen Restwassergehalte angegeben.

#### THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Für die theoretische Behandlung des Sorptionsverhaltens von Austauschern sind zwei gleichwertige Ausgangspunkte gegeben: die Theorie der Austauscher-Phase und die Theorie der Adsorption aus flüssigen Mischungen.

##### *Theorie der Austauscher-Phase*

Für die vorliegende Arbeit ist die thermodynamische Theorie der Austauscher-Phase von Bedeutung, die neben den eigentlichen Ionenaustausch-Gleichgewichten auch Quellungs-Gleichgewichte in beliebigen Lösungsmitteln behandelt. Es gibt jedoch noch keine ideale, allgemein anwendbare Theorie dieser Art, insbesondere ist der Zustand der Lösung im Austauscher schwer definierbar<sup>26</sup>. Man ist deshalb auf vereinfachende Modelle der Austauscher-Phase angewiesen. Aus dem GREGORSCHEN Modell ergeben sich für die Sorptionsgleichgewichte zwei wichtige Folgerungen:

(a) Das kleinere, solvatisierte Ion wird in der Austauscher-Phase angereichert, d.h. der Quellungsgrad in gemischten Lösungsmitteln ist von der dort vorliegenden Solvataion der Gegenionen abhängig.

(b) Die Austauscher-Phase enthält zwei Arten von Wasser, Hydratationswasser und sogenanntes "freies Wasser"<sup>18-23</sup>. GLÜCKAUF unterscheidet im Gegensatz dazu Hydratationswasser und freies Wasser nicht streng<sup>16</sup>. RICE und HARRIS<sup>24,34</sup> entwickeln ihr molekulares Modell auf der Basis der Theorie für lineare Polyelektrolyte von KATCHALSKY und Mitarbeitern<sup>27,28</sup>.

Das Quellungs-Gleichgewicht wird hier durch ein Minimum der freien Enthalpie charakterisiert. Diese setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

(a) Chemischer Anteil: Er steigt mit zunehmender Ionenpaarbildung.

(b) Konfigurationsanteil: Er hängt nur ab von der Multiplizität der Kettenkonfiguration, der Ladungszustand trägt nicht dazu bei.

(c) Anteil der elektrostatischen Wechselwirkung: Er verschwindet bei vollständiger Ionenpaarbildung.

Die mittlere  $DK$  der Porenflüssigkeit beeinflusst den elektrostatischen Anteil erheblich. Sie wird auch bei rein wässrigen Systemen als wesentlich niedriger als die  $DK$  freier Lösungen angenommen und ist bei Lösungsmittel-Wasser-Mischungen von Art und Konzentration des Lösungsmittels abhängig.

*Theorie der Adsorption aus flüssigen Mischungen*

Die Diskussion der Adsorption aus flüssigen Phasen beschränkt sich im allgemeinen auf binäre Mischungen. Bei der Adsorption an der Grenzfläche Fest-Flüssig ist die scheinbare oder selektive und die wahre oder absolute Adsorption zu unterscheiden<sup>36,39</sup>. Nach GIBBS ist die selektive Adsorption oder auch Oberflächenkonzentration der Überschuss einer Komponente einer Mischung an einer Phasengrenzfläche noch zu definierender Dimensionen, verglichen mit der Konzentration dieser Komponente im weit genug entfernten Lösungsinnern, wo die Grenzflächenkräfte unwirksam sind. Sie kann positiv oder negativ sein<sup>35</sup>. Die absolute Adsorption bezieht sich auf den Inhalt einer Schicht begrenzten Volumens, die alle diejenigen Bereiche umfasst, deren Zusammensetzung nicht gleich der freien Lösung ist. Die absolute Adsorption ist für jede Komponente positiv, im Grenzfall Null<sup>31,36,39</sup>. Dieser Begriff der Grenzschicht lässt sich zunächst recht zwanglos auf das Porenvolumen von Austauschern anwenden, wenn man annimmt, dass die Porendurchmesser so klein sind, dass die Grenzflächenkräfte im gesamten Porenvolumen wirksam werden können. Diese Voraussetzung ist aber nicht immer gegeben.

Für das Ausmass der Sorption aus flüssiger Phase sind folgende vier Faktoren von Belang<sup>17,29,39</sup>.

- (a) Ausdehnung der Schicht bzw. Filmdicke;
- (b) Polarität der sorbierten Moleküle;
- (c) Polarität der Grenzfläche;
- (d) Wechselwirkung der flüssigen Komponenten.

Aus theoretischen Gründen sollte die Adsorption im Idealfall in monomolekularer Schicht erfolgen, ausser bei nicht vollständig miteinander mischbaren Komponenten<sup>10,11</sup>. Tatsächlich wird bei porösen Adsorbentien und sogar bei der Wasseraufnahme von Anionenaustauschern gefunden, dass das Adsorbat nicht das gesamte zur Verfügung stehende Porenvolumen einnimmt, sondern als monomolekulare Schicht oder als Sorbatschicht begrenzten Volumens vorliegt. Der vom Sorbat nicht beanspruchte Anteil des inneren Volumens wird von unveränderter äusserer Lösung eingenommen<sup>9,31</sup>.

Die Ausbildung monomolekularer Schichten von H<sub>2</sub>O an Austauschern ist jedoch unwahrscheinlich. Wasser übt nicht nur starke elektrostatische Wechselwirkungen mit der hochpolaren inneren Oberfläche des Austauschers aus, sondern über Wasserstoffbrücken auch mit den mit ihm mischbaren Nichtelektrolyten und vor allen Dingen mit sich selbst, so dass es in unbekanntem Ausmass als Assoziat vorliegt<sup>2</sup>.

Entsprechend der Unterscheidung von selektiver und absoluter Adsorption gibt es zusammengesetzte und individuelle Adsorptionsisothermen<sup>29,30,32</sup>. Die zusammengesetzte Adsorptionsisotherme (auch Isotherme der Konzentrationsänderung, scheinbare bzw. selektive Adsorptionsisotherme genannt) wird im folgenden mit ZAIT bezeichnet. Die individuelle Adsorptionsisotherme (auch wahre bzw. absolute Adsorptionsisotherme genannt) erhält die Abkürzung IAIT. Nur die ZAIT ist aus den experimentellen Daten direkt zu ermitteln<sup>1,29,32</sup>. Man unterscheidet zwei Haupttypen, die S-förmige (S-ZAIT) und die U-förmige (U-ZAIT). Alle anderen lassen sich darauf zurückführen<sup>10-14,31</sup>. Den S-ZAIT entsprechen IAIT mit Wendepunkten. Bei energetisch homogenen Grenzflächen und geringer Idealität der flüssigen Phase ist die U-ZAIT die Normalform<sup>12</sup>.

Für die Beschreibung der absoluten Adsorption kommen die folgenden IAIT in Frage:

(a) Für die Fest-Flüssig-Adsorption wird häufig die FREUNDLICH-Gleichung verwendet:

$$M_1 = K_1 \cdot c_1^{1/K_2} \quad (1)$$

(b) Die BET-Gleichung in ihrer Formulierung für Mehrschichten-Adsorption in beliebiger Schichtzahl lautet<sup>8</sup>:

$$M_1 = \frac{K_1 \cdot c_1}{(1 - c_1)(1 + K_2 \cdot c_1)} \quad (2)$$

Die eigentlichen BET-Parameter  $g_{\text{BET}}$  und  $c_{\text{BET}}$  setzen sich aus den Konstanten der Gleichung (2) wie folgt zusammen:

$$g_{\text{BET}} = \frac{K_1}{1 + K_2} \quad (3)$$

$$c_{\text{BET}} = 1 + K_2 \quad (4)$$

Speziell für die Beschreibung der selektiven Adsorption an der Grenzfläche Fest-Flüssig wurden die folgenden ZAIT abgeleitet:

(a) Die auf einer Potentialtheorie von SISKOVA UND ERDÖS aufbauende Gleichung lässt sich so formulieren<sup>37,38</sup>:

$$Z_1 = K_1 \cdot \left( \frac{x_1}{x_1 + K_2(1 - x_1)} - x_1 \right) \quad (5)$$

Sie gilt nur für U-ZAIT.

(b) Die Gleichung von KLINKENBERG wurde speziell für poröse Adsorbentien unter Verwendung von Volumenfraktionen abgeleitet<sup>31</sup>:

$$Z_1 = K_1 \cdot \frac{K_2 \cdot v_1 (1 - v_1)}{1 + K_2 \cdot v_1} \quad (6)$$

(c) Bei Verwendung der FREUNDLICH-Gleichung kommt man zu folgender ZAIT<sup>33</sup>:

$$Z_1 = K_1 \cdot c_1^{1/K_2} (1 - c_1) + K_3 \cdot c_1 (1 - c_1)^{1/K_4} \quad (7)$$

Die physikalische Bedeutung der Konstanten wird hier jedoch problematisch.

Alle Gleichungen lassen sich entweder direkt oder durch Logarithmen in lineare Beziehungen umformen, um eine einfache Überprüfung der experimentell ermittelten Daten vornehmen zu können.

## EXPERIMENTELLES

### Austauscher

Es wurden u.a. folgende Kationenaustauscher—soweit verfügbar, in p.A.-Qualität—verwendet: Dowex 50W mit den Vernetzungsgraden X1, X2, X8, X12 und jeweils der Siebfraktion 50–100 mesh. Amberlyst 15 (makroretikulär), speziell für das Arbeiten in nichtwässrigen Systemen geeignet.

Sämtliche Austauscher lagen ursprünglich in der H<sup>+</sup>-Form vor. Zur Erzielung

von reproduzierbaren Ergebnissen wurden sie durch dreifaches Umladen (HCl–NaOH) vorbehandelt. Dann wurden die Austauscher in die gewünschte Beladungsform überführt. Als Gegenionen dienten u.a.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ . Nach Waschen mit Wasser und Kontrolle auf Elektrolytfreiheit wurde die Hauptmenge des Wassers durch Spülen mit Aceton und anschliessendes Luftdurchsaugen entfernt. Die so vorbehandelte Austauscher-Charge wurde im Vakuum-Trockenschrank bei  $105^\circ$  zwei Tage getrocknet. Der verbleibende Restwassergehalt wurde massanalytisch bestimmt. Er betrug je nach Beladung für die Dowex-Präparate zwischen 0.12 und 1.5 Gew.%, für Amberlyst 15 zwischen 1.74 und 3.34 Gew.%.

#### *Lösungsmittel*

Dioxan und Dimethylsulfoxid werden wie folgt vorgereinigt und getrocknet.

*Dioxan.* 2000 ml Dioxan (purissimum, Merck) wurden mit 250 ml 2 N HCl zur Zerstörung von Acetalen und Estern und unter Zusatz von 5 g  $\text{SnCl}_2$  zur Beseitigung der Peroxide 10 Std. am Rückfluss gekocht. Zur Entfernung der Zusätze und der Verunreinigungen wurde dann soviel festes KOH zugegeben, dass sich dieses in der sich ausbildenden wässrigen Phase nicht mehr löste. Die gelblich gefärbte wässrige Schicht wurde im Scheidetrichter abgetrennt. Die Dioxan-Schicht wurde nochmals mit 100 g KOH geschüttelt und dekantiert. Dann wurde 24 Std. mit etwa 100 g Na-Metall am Rückfluss gekocht und fraktioniert destilliert. Die Mittelfraktion von etwa 1500 ml wurde nochmals mit einer Mischung von je 50 g Na- und K-Metall 5 Std. am Rückfluss gekocht und erneut fraktioniert. Die Hauptfraktion von 1200 ml wurde im Verlauf von 8 Std. in einem Temperaturbad von  $+8^\circ$  zu  $\frac{2}{3}$  ausgefroren und die Mutterlauge dekantiert.

Reinheitskriterien: Schmelzpunkt  $11.7^\circ$  und Brechungsindex  $n = 1.422$ . Restwassergehalt:  $< 5 \cdot 10^{-4}$  Gew.%. Er war massanalytisch nicht mehr bestimmbar.

*Dimethylsulfoxid.* Das technisch reine Dimethylsulfoxid (BASF) wurde zunächst durch mehrmaliges Schütteln mit Molekularsieb (Linde 4A,  $\frac{1}{16}$  mesh) vorgereinigt. Nachdem sich die Körner des Molekularsiebs nicht mehr verfärbten, wurde insgesamt dreimal über frischem Molekularsieb bei einem Vakuum von 20 mTorr fraktioniert destilliert. Nur die jeweilige Mittelfraktion von 70 Gew.% wurde weiterbehandelt. Schliesslich wurde das Dimethylsulfoxid zweimal fraktioniert in einem Temperaturbad von  $+16^\circ$  im Verlauf von 10 Std. zu jeweils  $\frac{2}{3}$  ausgefroren.

Reinheitskriterien: Schmelzpunkt  $18.4^\circ$  und Brechungsindex  $n = 1.477$ . Restwassergehalt:  $4 \cdot 10^{-2}$  Gew.%.

Die angegebenen Zahlenwerte sind Mittelwerte aus jeweils mehreren Chargen.

#### *Wasserbestimmungsverfahren*

Für die Wasserbestimmung werden zwei Methoden verwendet, die Karl-Fischer-Titration und die eigens entwickelte Tritiummethode<sup>17</sup>.

Bei der Karl-Fischer-Titration zeigen dimethylsulfoxid-haltige Proben einen systematischen Fehler, der als Verhältnisstörung auftritt. Modellbestimmungen ergaben, dass der scheinbare Titer der Reagenzlösung bis zu einem Dimethylsulfoxid-Gehalt der Probe von 15 Gew.% diesem Gehalt linear proportional ist, so dass auch hier eine Wasserbestimmung unter Anwendung von Korrekturfaktoren möglich ist. Bei der Bestimmung des Wassergehalts von Austauschern ergaben sich bei direkter und sofortiger Titration<sup>15</sup> zu niedrige Werte. Es ist daher notwendig, die Austauscher-

Proben längere Zeit in einem Überschuss von Karl-Fischer-Lösung stehen zu lassen und mit Methanol definierten Wassergehalte zurückzutitrieren.

Für die Wasserbestimmung mit Hilfe der Tritiummethode stand tritiummarkiertes Wasser mit einer spezifischen Aktivität von 5 C/ml zur Verfügung.

### *Sorptionsmessungen*

Für die Aufnahme der Sorptionskurven wurde 0.5 bis 2 g vorgetrockneter Austauscher mit bekanntem Restwassergehalt in 10-ml-Wägegläschen eingewogen und 5 ml einer Lösungsmittel-Wasser-Mischung definierten Wassergehalts zugesetzt. Die Proben wurden in einem Luft-Thermostaten bei ständiger Mischung durch Vibration stehengelassen. Einige Versuchsreihe bei erhöhter Temperatur wurden in einem Trockenschrank durchgeführt. Spätestens nach drei Tagen war in sämtlichen Fällen das Gleichgewicht erreicht. Dies wurde durch Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der Sorption für jedes System an Proben mit der kleinsten und der grössten Wasserkonzentration überprüft. Nach Gleichgewichtseinstellung wurde der in der überstehenden Lösung verbliebene Wassergehalt bestimmt. Der Wassergehalt der gequollenen Austauscher wurde entweder durch Titration oder nach der Tritiummethode ermittelt.

### *Sorptionsisothermen*

Die für die wiedergegebenen Sorptionskurven notwendigen Grössen wurden aus den Messwerten nach den folgenden Gleichungen berechnet:

#### *Selektive Sorption*

$$Z_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(v_{\text{H}_2\text{O, Ausgangslsg.}} - v_{\text{H}_2\text{O überst. Lsg.}}) \cdot v_{\text{über}}}{G_{\text{AT}}} \quad (8)$$

$v_{\text{H}_2\text{O}}$  = Volumenfraktion des Wassers

$v_{\text{über}}$  = Volumen der überstehenden Lösung

$G_{\text{AT}}$  = Gewicht des trockenen Austauschers

#### *Absolute Sorption*

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{G_{\text{AT}}} \quad (9)$$

$G_{\text{H}_2\text{O}}$  = Gewicht des  $\text{H}_2\text{O}$  im Austauscher

Für jedes untersuchte System wird  $Z_{\text{H}_2\text{O}}$  bzw.  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  in Abhängigkeit von der Volumenfraktion des Wassers in der äusseren Lösung graphisch dargestellt. Es ergeben sich die  $\text{H}_2\text{O}$ -ZAIT bzw. die  $\text{H}_2\text{O}$ -IAIT.

Um einen besseren Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen, werden die Isothermen von Dowex 50W X8 ( $\text{Na}^+$ ) und Amberlyst 15 ( $\text{Na}^+$ ) als Bezugskurven verwendet.

### *Extrahierende Extremwässerung*

Die extraktive Entwässerung von Ionenaustauschern wurde in Soxhletapparaturen bzw. in einer speziellen Umlaufapparatur (Fig. 1) vorgenommen. Bei letzterer kam der Austauscher nur mit auf Kühlwassertemperatur abgekühltem Lösungsmittel in Berührung, womit die Möglichkeit irreversibler Strukturänderungen

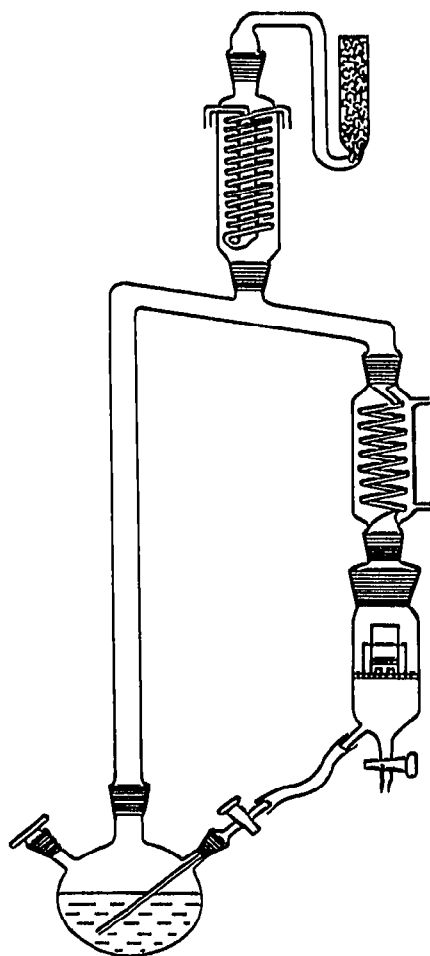


Fig. 1. Umlaufapparatur.

durch erhöhte Temperatur ausgeschlossen wurde. Für die Entwässerungsversuche wurden 10 bis 20 g Austauscher in ein grosses Wägegglas eingewogen und mit 25 ml  $H^3HO$ -Lösung ( $10^5$  bis  $10^6$  i.p.m./mg) versetzt. Die Verringerung der spezifischen Aktivität durch das im Austauscher enthaltene Restwasser wurde rechnerisch berücksichtigt. Mit einer Pipette, deren Spitze weit genug für den ungehinderten Durchtritt von Austauscher-Körnern war, wurden 1–2 ml Austauscher mit möglichst wenig überstehender Lösung aus dem Wägegglas entnommen, auf einen Glasfiliertiegel gebracht, trockengesaugt (5 Sek.), mit absolutem Dioxan gewaschen (5 Sek.) und in die trockene, mit frischem Extraktions- und Trockenmittel beschickte Apparatur überführt. Alle Operationen an den geöffneten Extraktionsapparaturen wurden unter  $P_2O_5$ -getrockneter  $N_2$ -Atmosphäre vorgenommen.

#### SORPTIONSVERHALTEN IM WÄSSRIGEN SYSTEM

##### *Dioxan-Wasser*

Alle Werte in den Diagrammen sind bei  $24.0 \pm 0.8^\circ$  gemessen. Der Verlauf der ZAIT zwischen 60 und 100 Vol. % ist geschätzt. Es ist nicht auszuschliessen, dass am rechten Ende der Kurve negative Werte für  $Z_{H_2O}$  auftreten. Sicher ist jedoch die

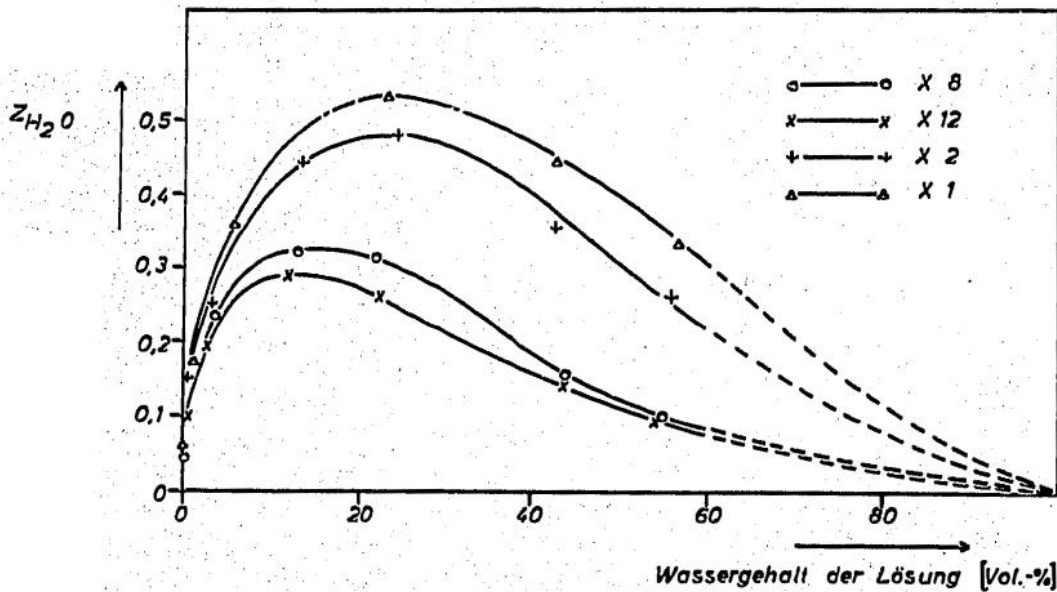


Fig. 2.  $H_2O$ -ZAIT von Dowex 50W ( $Na^+$ ) verschiedener Vernetzung in Dioxan-Wasser.

Steigung am rechten Ende nicht sehr von Null verschieden, da bei sehr wasserreichen Lösungen die Konzentrationsunterschiede zwischen beiden Phasen verschwinden.

*Dowex-50 W.* Im einzelnen wird die Sorption aus Dioxan-Wasser-Mischungen an Dowex 50W in Abhängigkeit von Vernetzung und Beladung gezeigt. Den Verlauf der ZAIT bzw. IAIT bei Dowex 50W ( $Na^+$ ) bei verschiedener Vernetzung zeigen Fig. 2 und 3. Dowex 50W X1 und X2 bewirken eine bedeutend stärkere Sorption von Wasser, die sich in höheren Maxima der ZAIT (Fig. 2) äussert. Die  $H_2O$ -IAIT nehmen dementsprechend mit sinkender Vernetzung einen zunehmend exponentiellen Verlauf, der für die geringste Vernetzung X1 sogar nahezu asymptotisch gegen unendlich grosse Werte für die Wasseraufnahme wird (Fig. 3).

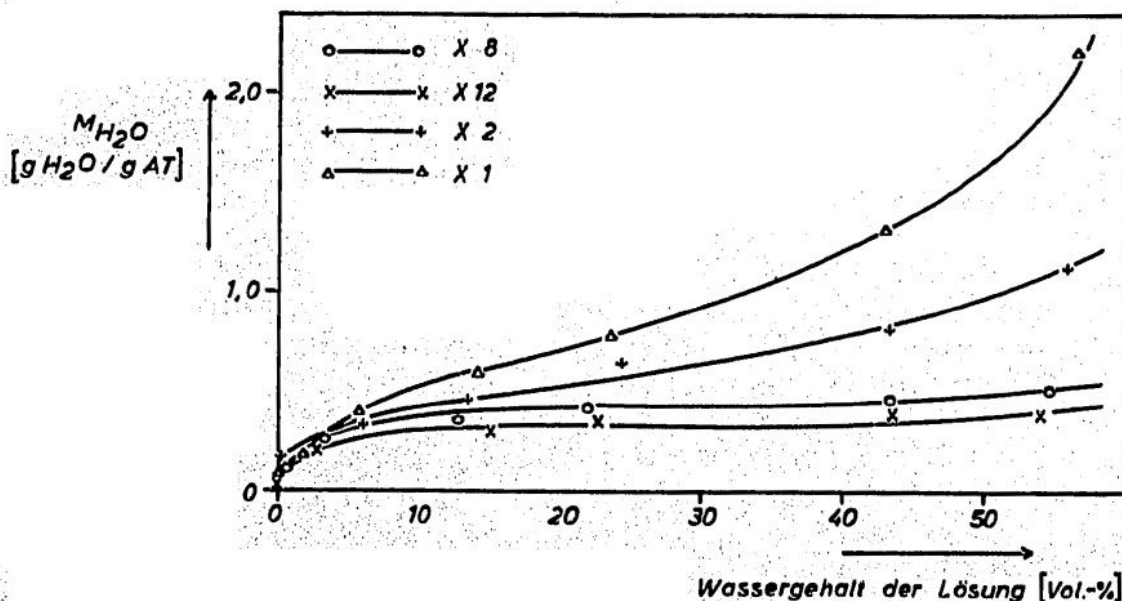


Fig. 3.  $H_2O$ -IAIT von Dowex 50W ( $Na^+$ ) verschiedener Vernetzung in Dioxan-Wasser.



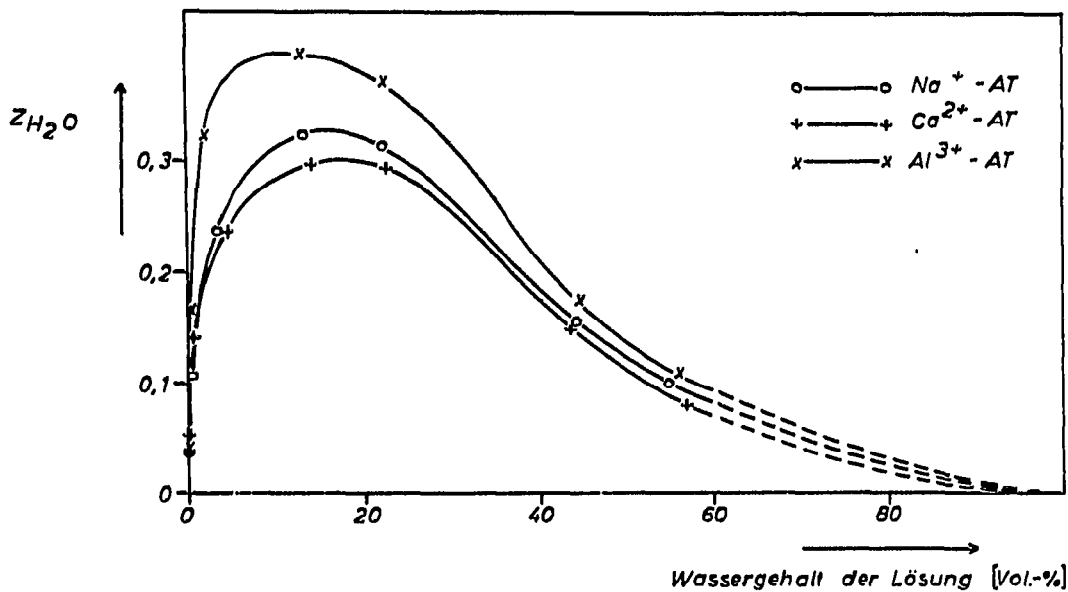


Fig. 4.  $H_2O$ -ZAIT von Dowex 50W X8 in der  $Na^+$ -,  $Ca^{2+}$ - und  $Al^{3+}$ -Form in Dioxan-Wasser.

Die Sorptionskurven von Dowex 50W X8 in verschiedenen Beladungszuständen haben analoge Form (Fig. 4 und 5). Die hohen Werte der schwach vernetzten Austauscher für Gewichtsquellung, selektive und absolute Sorption werden jedoch nicht erreicht. Mit Ausnahme des sehr selektiven  $Al^{3+}$ -Austauschers liegen die Kurven dicht zusammen. Eine eindeutige Reihenfolge der Selektivität, die für einen größeren Konzentrationsbereich gelten würde, ist nicht zu erkennen.

*Amberlyst 15.* Die Sorption von Lösung aus Dioxan-Wasser-Mischungen durch Amberlyst 15 verläuft prinzipiell recht ähnlich der von Dowex 50W, wenn auch die Bevorzugung von Wasser weniger ausgeprägt ist. Die ZAIT-Kurven gibt Fig. 6 wieder. Wieder ist—wie bei Dowex 50W X8—die  $Al^{3+}$ -Form selektiver gegenüber Wasser als

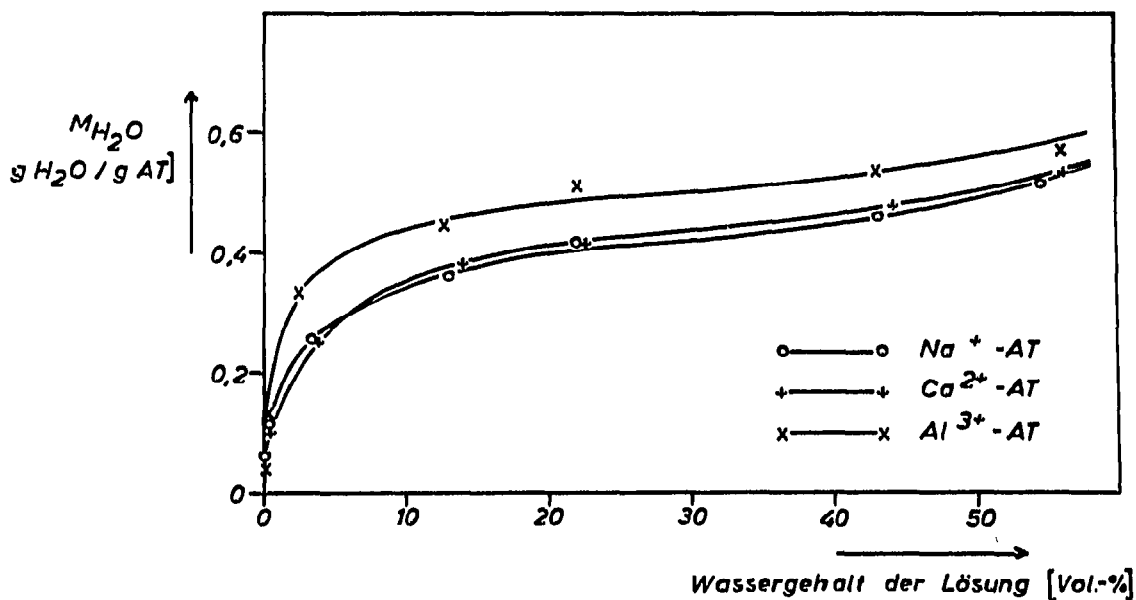


Fig. 5.  $H_2O$ -IAIT von Dowex 50W X8 in der  $Na^+$ -,  $Ca^{2+}$ - und  $Al^{3+}$ -Form in Dioxan-Wasser.

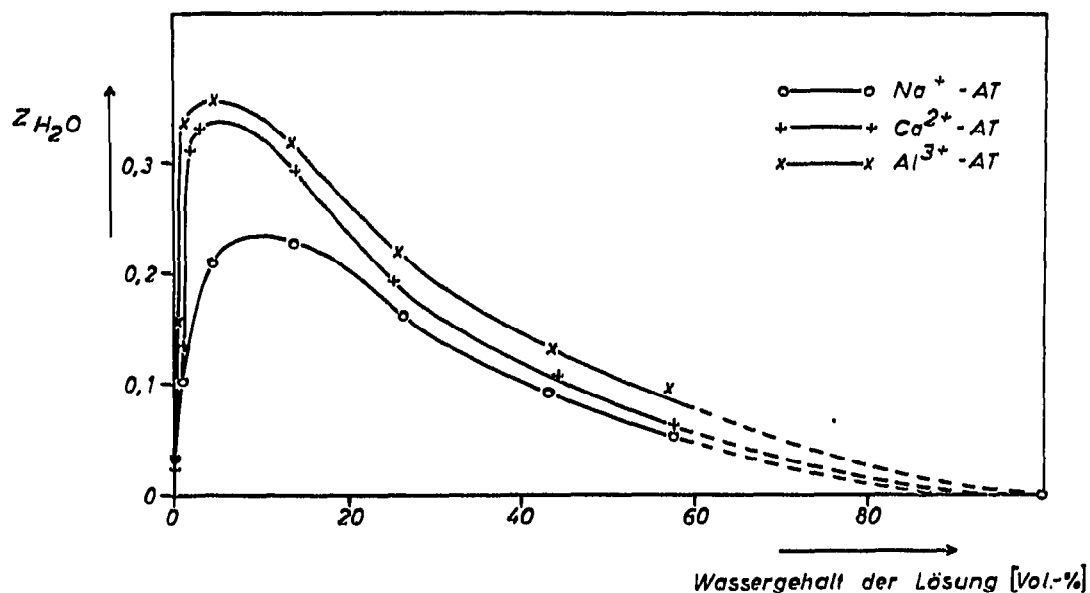


Fig. 6.  $H_2O$ -ZAIT von Amberlyst 15 in der  $Na^+$ -,  $Ca^{2+}$ - und  $Al^{3+}$ -Form in Dioxan-Wasser.

die mit anderen Gegenionen beladenen Austauscher. Oberhalb von 20 Vol. % werden die Selektivitätsunterschiede immer geringer und verschwinden schliesslich. Absolut liegen die  $Z_{H_2O}$  durchweg niedriger als bei den mit dem gleichen Gegenion beladenen Dowex 50W X8.

Fig. 7 zeigt die entsprechenden IAIT. Auch bei den IAIT zeigen sich wesentlich niedrigere Werte als bei den entsprechenden Kurven von Dowex 50W X8. Die absolute Sorption von Wasser nimmt beim Amberlyst 15 in der Reihe  $Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+}$  zu.

#### Dimethylsulfoxid-Wasser

Alle Werte in den Diagrammen sind bei  $22.5 \pm 0.7^\circ$  gemessen. Die Messpunkte

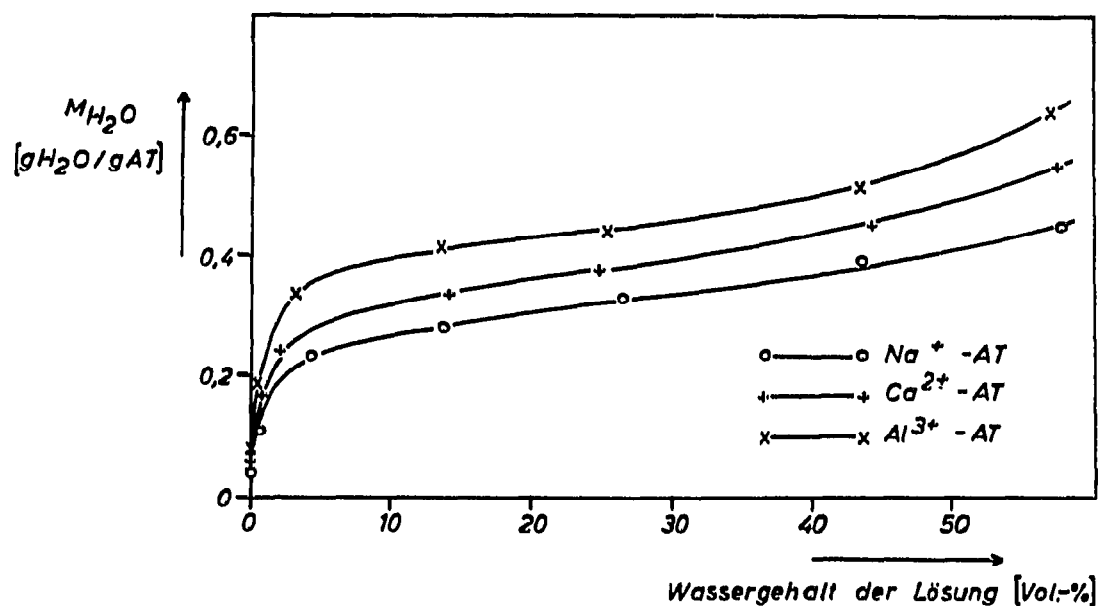


Fig. 7.  $H_2O$ -IAIT von Amberlyst 15 in der  $Na^+$ -,  $Ca^{2+}$ - und  $Al^{3+}$ -Form in Dioxan-Wasser.

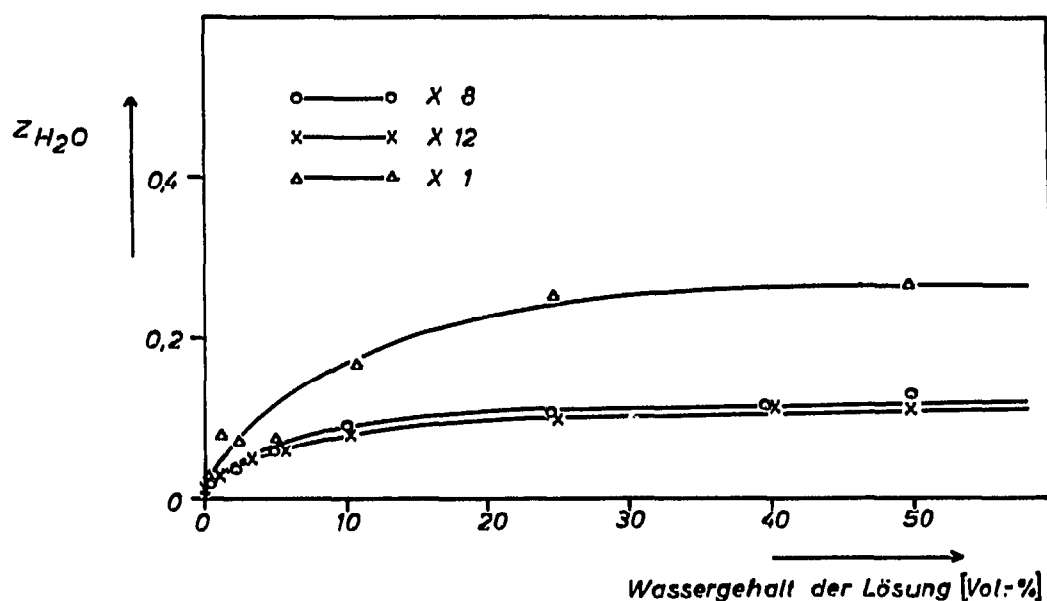


Fig. 8. H<sub>2</sub>O-ZAIT von Dowex 50W (Na<sup>+</sup>) verschiedener Vernetzung in Dimethylsulfoxid-Wasser.

der Dimethylsulfoxid-Isothermen lassen stärkere Abweichungen als die der Dioxan-Isothermen erkennen. Dies ist auf den Korrekturfaktor bei der Karl-Fischer-Titration zurückzuführen, der einen zusätzlichen Streuungsbeitrag liefert.

*Dowex 50 W.* Fig. 8 und 9 geben die entsprechenden Diagramme für Dowex 50W (Na<sup>+</sup>) bei verschiedener Vernetzung wieder. Die Messpunkte gehen bis zu etwa 50 Vol. % Wasser. Da die ZAIT in diesem Bereich, anders als bei Dioxan, noch nicht erkennen lassen, ob sie Wendepunkte enthalten, wird auf eine Darstellung über den ganzen Konzentrationsbereich verzichtet. Der Einfluss der Vernetzung äussert sich bei beiden Isothermen in gleicher Weise. Sowohl selektive als auch absolute Sorption des Wassers sind bei den stark vernetzten Dowex 50W X8 und X12 im Ver-

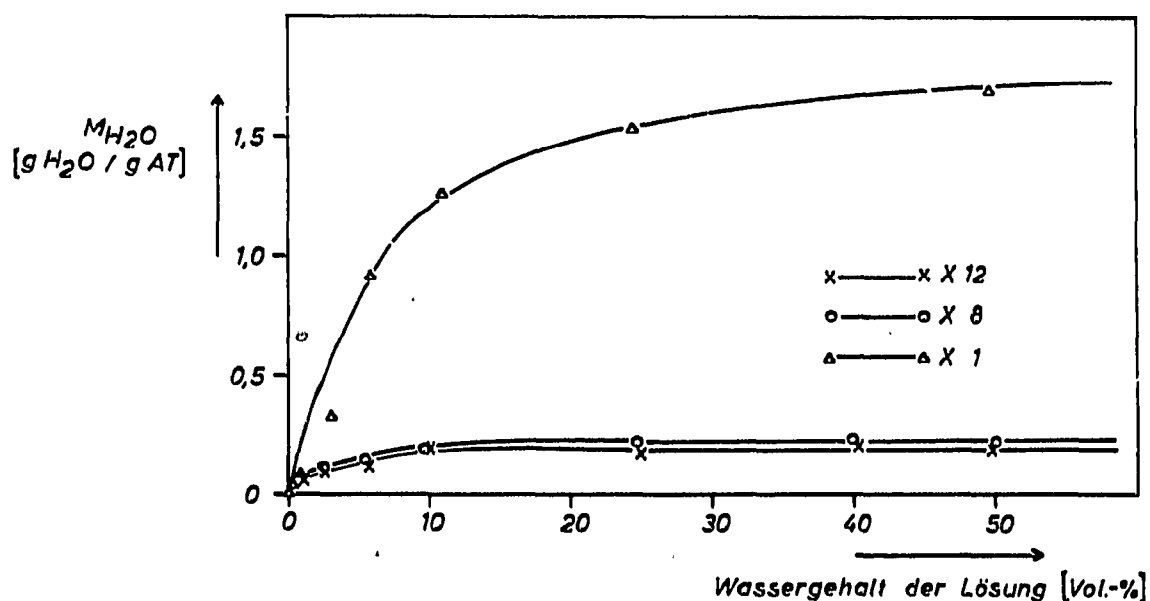


Fig. 9. H<sub>2</sub>O-IAIT von Dowex 50W (Na<sup>+</sup>) verschiedener Vernetzung in Dimethylsulfoxid-Wasser.

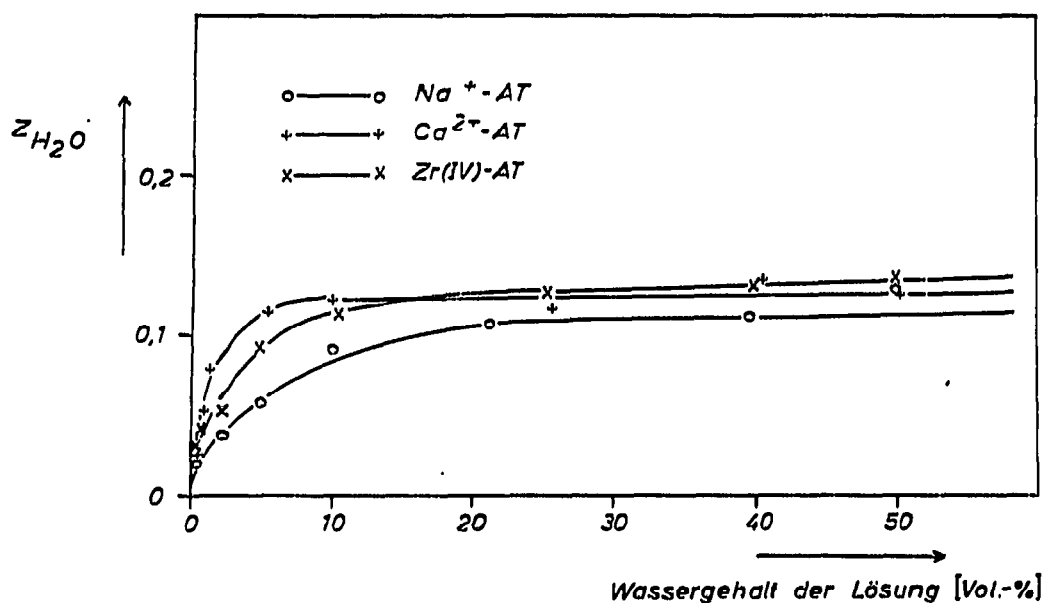


Fig. 10. H<sub>2</sub>O-ZAIT von Dowex 50W X8 in der Na<sup>+</sup>-, Ca<sup>2+</sup>- und Zr(IV)-Form in Dimethylsulfoxid-Wasser.

gleich zum schwach vernetzten Dowex 50 X1 sehr niedrig. Die Unterschiede zwischen den ersten beiden Austauschern sind gering. Beim Vergleich mit den analogen Dioxan-Kurven fällt bei den ZAIT und IAIT der scheinbar grundsätzlich andere Verlauf auf. Tatsächlich dürften jedoch in beiden Fällen die gleichen Grundformen mit erheblich verschobenen Wendepunkten und Maxima vorliegen.

Die ZAIT für die einzelnen Beladungsformen unterscheiden sich nicht sehr voneinander (Fig. 10). Charakteristisch ist das Fehlen von Maximum und Wendepunkt im untersuchten Konzentrationsgebiet. Die Kurven liegen weit flacher als für Dioxan.

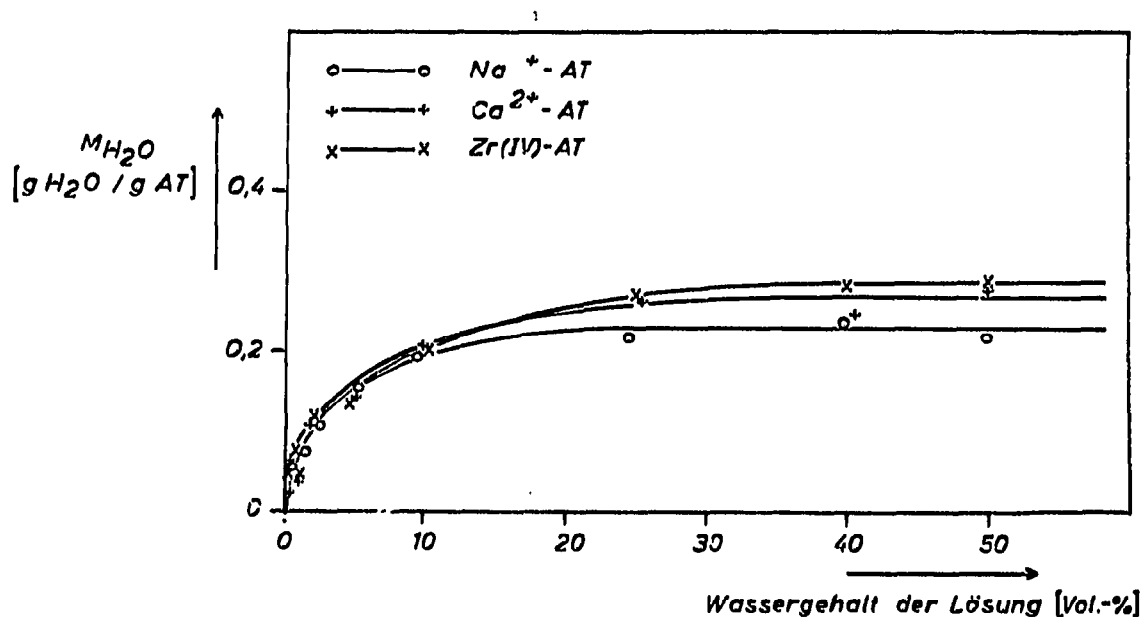


Fig. 11. H<sub>2</sub>O-IAIT von Dowex 50W X8 in der Na<sup>+</sup>-, Ca<sup>2+</sup>- und Zr(IV)-Form in Dimethylsulfoxid-Wasser.

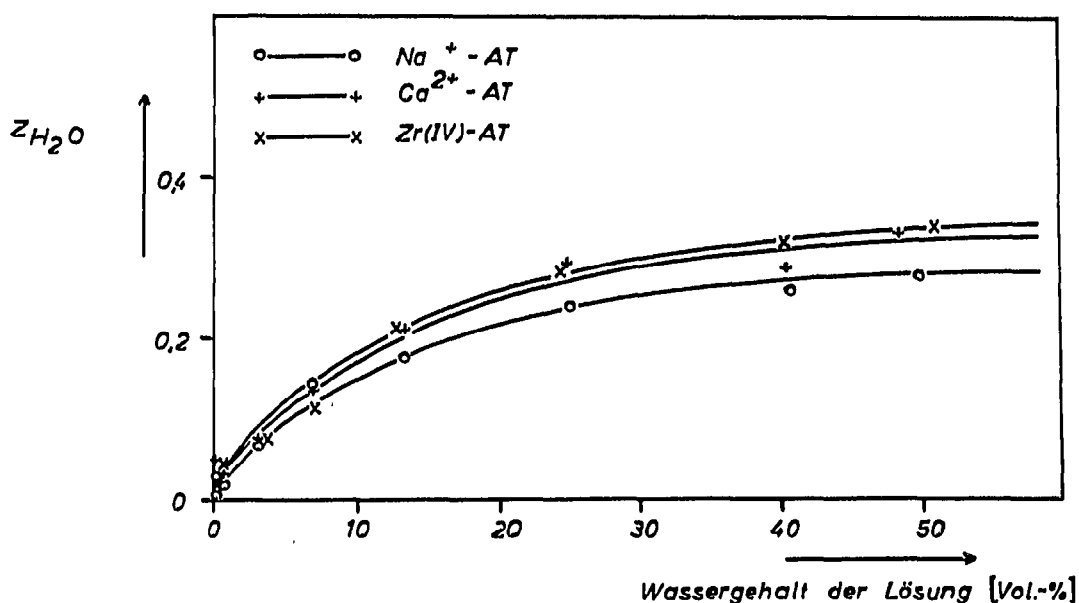


Fig. 12. H<sub>2</sub>O-ZAIT von Amberlyst 15 in der Na<sup>+</sup>-, Ca<sup>2+</sup>- und Zr(IV)-Form in Dimethylsulfoxid-Wasser.

Die selektive Sorption des Wassers durch den Na<sup>+</sup>-Austauscher ist am niedrigsten.

Auch die H<sub>2</sub>O-IAIT für Dowex 50W X8 mit verschiedenen Gegenionen liegen dicht zusammen (Fig. 11). Die absolute Sorption des Wassers ist sehr viel niedriger als bei Dioxan. Der bei den Dioxan-Kurven vorhandene Wendepunkt und Anstieg bei höheren Wasserkonzentrationen ist nicht zu beobachten.

Amberlyst 15. In den Fig. 12 und 13 sind die Sorptionskurven für Amberlyst 15 in verschiedenen Beladungsformen aufgeführt. Bei den ZAIT ist der Einfluss der Beladung gering (Fig. 12). Der allgemeine Kurvenverlauf ist der gleiche wie für Dowex

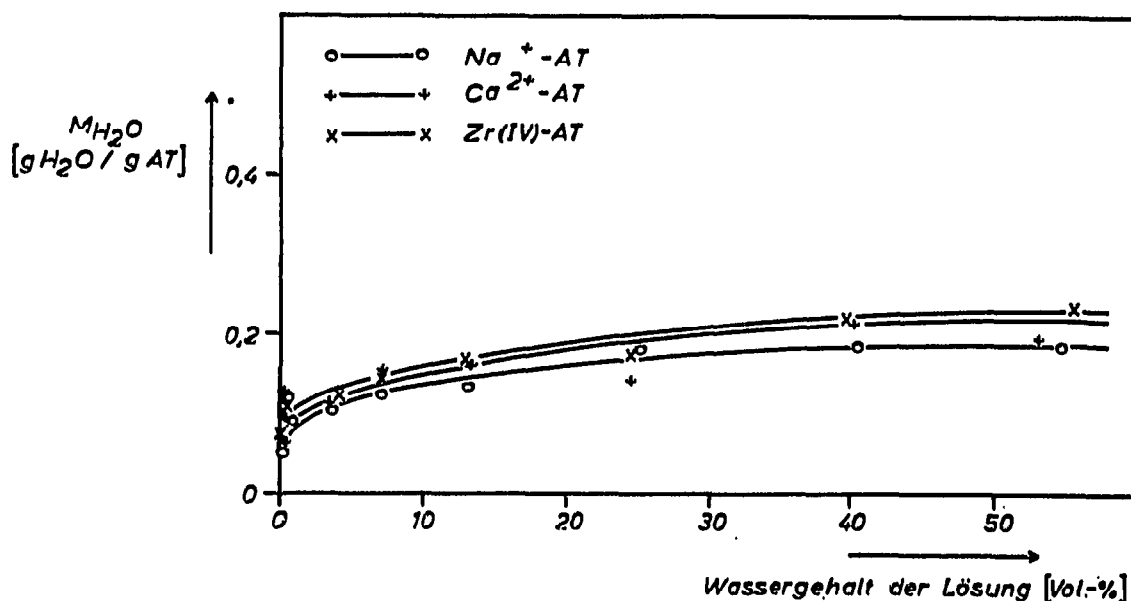


Fig. 13. H<sub>2</sub>O-IAIT von Amberlyst 15 in der Na<sup>+</sup>-, Ca<sup>2+</sup>- und Zr(IV)-Form in Dimethylsulfoxid-Wasser.

50W. Der Einfluss des Gegenions auf den Verlauf der  $H_2O$ -IAIT ist wie bei den anderen Sorptionskurven sehr gering (Fig. 13). Die  $M_{H_2O}$ -Werte des  $Na^+$ -Austauschers liegen am niedrigsten.

#### EXTRAKTIVE EXTREMENTWÄSSERUNG

Die hydrophilen Austauscher-Gele lassen sich durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, hier mit Dioxan, nur unvollkommen entwässern. Die Extraktionsdauer ist in beiden Apparaturen unterschiedlich. In der Umlaufapparatur erreicht die Wasserkonzentration in der Austauscher-Phase erst nach zehn Wochen einen minimalen Wert. In der Soxhlet-Apparatur dauert die Extraktion acht bis zehn Tage. Abgesehen von der Zeitdauer spielt die Art der Apparatur für das erreichbare Minimum des Wassergehalts keine Rolle.

Die präparative Extremmentwässerung wurde an einigen Dowex 50W-Präparaten unterschiedlicher Vernetzung und Beladung, sowie an Amberlyst 15 mit verschiedenen Gegenionen durchgeführt. Wegen der langen Versuchsdauer liegen den angegebenen Werten nur wenige Einzelmessungen zu Grunde. Die Zahlenwerte sind wegen der geringen Reproduzierbarkeit nur auf zwei Stellen angegeben.

#### Dowex 50W

Die Trocknung der Dowex-Präparate geht bis hinunter zu 160 p.p.m. Wasser in Dowex 50W X12 ( $Na^+$ ), bleibt aber bei stärker hydratisierten Kationen und geringer vernetzten Austauschern bei höheren Werten stehen. Wenige Stunden nach Beginn der Extraktion wird die Austauscherprobe unter Schrumpfung opak und

TABELLE I

#### RESTWASSERGEHALTE VON DOWEX 50W NACH EXTRAKTION

Austauscher	Restwasser- gehalt (p.p.m.)	Appara- tur <sup>a</sup>	Trocken- mittel	Anzahl Einzel- werte	Streuung <sup>b</sup> (Rel. %)
Dowex 50W X8 ( $Na^+$ )	200	U	$LiAlH_4$	2	62
	270	U	NaK	1	—
	220	S	$LiAlH_4$	1	—
	190	S	NaK	3	32
Dowex 50W X12 ( $Na^+$ )	160	S	NaK	2	67
Dowex 50W X2 ( $Na^+$ )	290	U	NaK	1	—
	420	S	NaK	3	27
Dowex 50W X8 ( $Ca^{2+}$ )	300	U	NaK	1	—
	450	S	NaK	3	42
Dowex 50W X8 ( $Al^{3+}$ )	710	S	NaK	3	56

<sup>a</sup> U = Umlaufapparatur; S = Soxhlet-Apparatur.  
grösster Wert — kleinster Wert

<sup>b</sup> Streuung =  $\frac{\text{grösster Wert} - \text{kleinster Wert}}{\text{„Mittelwert“}} \cdot 100.$

ändert sich äusserlich bei fortdauernder Extraktion nicht weiter. Diese Änderung ist jedoch reversibel. Der extrahierte Austauscher zeigt nach erneutem Anquellen in wässriger Salzlösung das alte Aussehen. Bei einzelnen Proben durchgeführte Kontrollen ergaben unbedeutende Kapazitätsabnahmen von etwa 0.5 Rel. %.

Tabelle I gibt die erreichten "Mittelwerte" für den Wassergehalt wieder, die Anzahl der zugrundeliegenden Einzelwerte ist in der fünften Spalte angegeben. Aus Tabelle I werden trotz der ungenauen Werte ähnliche Tendenzen wie bei den Sorptionskurven deutlich. Der Restwassergehalt nimmt mit abnehmender Vernetzung und in der Reihe  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$  zu. Im allgemeinen liegen die Restwasserkonzentrationen umknappzwei Grössenordnungen unter denen, die durch Trocknung im Vakuum-Trockenschrank bei  $100^\circ$  erreichbar sind.

### Amberlyst 15

Die Minimalwerte für den Wassergehalt im Amberlyst 15 liegen zwischen 700 und 1500 p.p.m. Tabelle II zeigt die erhaltenen Ergebnisse im einzelnen; für die

TABELLE II

RESTWASSERGEHALTE VON AMBERLYST 15 NACH EXTRAKTION

AT	Restwasser- gehalt (p.p.m.)	Appa- ratur	Trocken- mittel	Anzahl Einzel- werte	Streuung (Rel. %)
Amberlyst 15 ( $\text{Na}^+$ )	820	U	NaK	1	—
	670	S	$\text{LiAlH}_4$	2	40
	800	S	NaK	3	28
Amberlyst 15 ( $\text{Ca}^{2+}$ )	1140	U	NaK	1	—
	940	S	NaK	3	32
Amberlyst 15 ( $\text{Al}^{3+}$ )	1450	S	NaK	3	41

Zahlenangaben und die Spalten "Apparatur" und "Streuung" gelten die Anmerkungen und Fussnoten zu Tabelle I. Die Werte für den Restwassergehalt liegen unter sonst gleichen Bedingungen für Amberlyst 15 erheblich höher als für Dowex 50W. Amberlyst 15 erleidet bei der Extraktion keine äusseren Veränderungen. Der extrahierte Austauscher setzt jedoch eine erhebliche Sorptionswärme frei, wenn er wieder mit Wasser in Berührung gebracht wird. Die grössenmässige Reihenfolge der Restwassergehalte entspricht ungefähr den Sorptionskurven, der Restwassergehalt nimmt in der Reihe  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$  zu.

### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Übereinstimmung empirischer Sorptionskurven mit theoretischen Adsorptionsgleichungen ist nur eine notwendige, aber nicht ausreichende Bedingung für die Gültigkeit des zugrundeliegenden Adsorptionskonzepts.

### Sorptionsverhalten in wässriger Lösung

Selektive Sorptionsisothermen. Von den aufgeführten ZAIT kommen die FREUND-

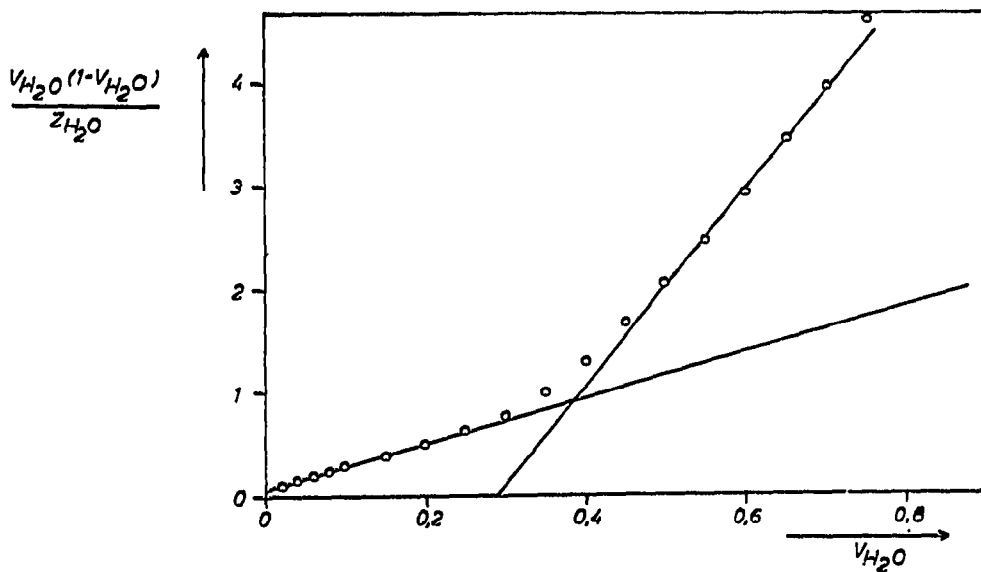


Fig. 14. KLINKENBERG-ZAIT (lineare Form) von Dowex 50W X8 (Na<sup>+</sup>) in Dioxan-Wasser.

LICH-ZAIT, die von SISOVA UND ERDÖS und die von KLINKENBERG in Frage. Die FREUNDLICH-ZAIT gibt die gemessenen Werte recht gut wieder. Die Gültigkeit der Vierparameter-Gleichung (7) für die hier untersuchten Sorptionssysteme ist jedoch nur von Wert für die mathematische Beschreibung der empirischen Kurven. Wie schon die grossen Unterschiede der drei Konstantensätze zeigen, ist die physikalisch-chemische Bedeutung der Parameter gering. Die Übereinstimmung der beobachteten ZAIT mit den Zweiparameter-Gleichungen von SISOVA UND ERDÖS<sup>5</sup> bzw. KLINKENBERG<sup>6</sup> ist auf den ersten Blick nicht so gut.

In Fig. 14 sind aus der empirischen ZAIT für Dowex 50W X8 (Na<sup>+</sup>), Dioxan-Wasser, entnommene Werte in einem  $v(1-v)/Z$  vs.  $v$ -Diagramm aufgetragen. Nach den Gleichungen (5) und (6) sollte sich eine Gerade ergeben. Die Kurve weist aber zwei lineare Bereiche, und zwar für die Volumenfraktionen 0.05 bis 0.25 und 0.5 bis 0.7 auf. Für die vorliegende Arbeit ist davon der Bereich der kleinen Wasserkonzentrationen am interessantesten.

Aus dem ersten linearen Bereich ergeben sich die beiden Konstanten nach KLINKENBERG:

$$K_1 = 0.446; K_2 = 37.$$

Bei Gültigkeit des Modells gibt  $K_1$  die Menge Sorbat in ml/g Sorbens an.  $K_2$  ist der Selektivitätsparameter für Wasser. Im Gegensatz zu  $K_1$  ist  $K_2$  nicht besonders gut aus der Geraden bestimmbar, da diese Konstante aus dem sehr kleinen und daher stark streuenden Ordinatenabschnitt errechnet wird.

In Tabelle III werden die mit diesen Konstanten und mit Hilfe der Gleichung (6) errechneten  $Z_{H_2O}$ -Werte den beobachteten gegenübergestellt. Eine recht gute Übereinstimmung ist demnach zwischen 5 und 25 Vol. % Wasser gegeben. Für die meisten anderen untersuchten Systeme ist die ZAIT von KLINKENBERG und die damit mathematisch identische ZAIT von SISOVA UND ERDÖS im gleichen Bereich gültig.

*Absolute Sorptionsisothermen.* Die beobachteten Kurven lassen sich als FREUND-



TABELLE III

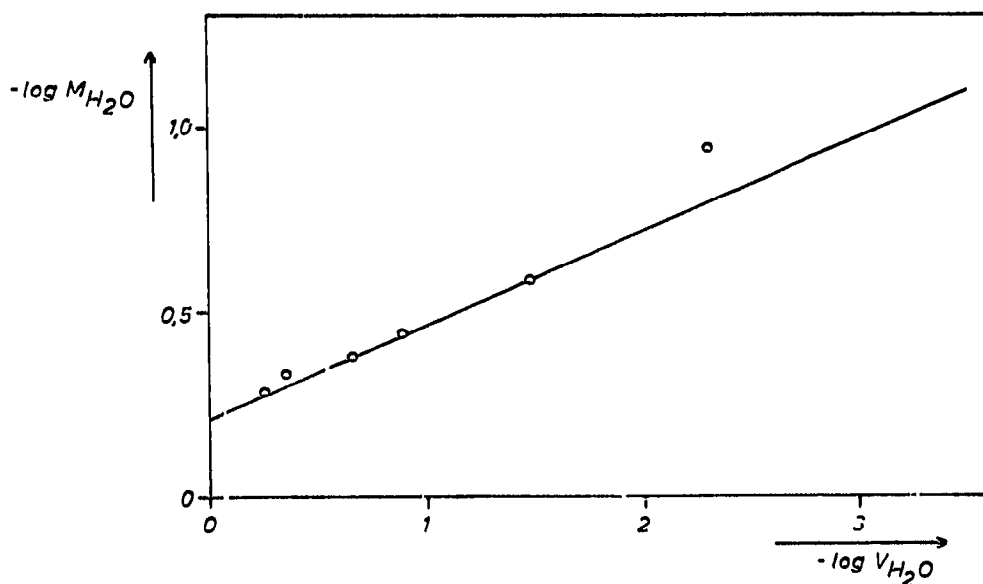
VERGLEICH VON GEMESSENER UND AUS DER KLINKENBERG-ZAIT BERECHNETER SELEKTIVER SORPTION VON WASSER

System: Dowex 50W X8 (Na<sup>+</sup>)/Dioxan-Wasser.

Volumen- fraktion des Wassers ( $v_{H_2O}$ )	Selektive Sorption ( $Z_{H_2O}$ )	
	Empirisch	Berechnet
0.05	0.268	0.275
0.10	0.316	0.316
0.15	0.325	0.321
0.20	0.316	0.314
0.25	0.297	0.301
0.30	0.267	0.286
0.50	0.122	0.211
0.70	0.053	0.129
0.90	0.011	0.043

LICH-IAIT und als BET-IAIT beschreiben. Das über die FREUNDLICH-ZAIT Gesagte gilt in geringerem Masse auch für die IAIT. Sie ist empirischen Kurven im allgemeinen gut anzupassen, ohne eine verbindliche physikalisch-chemische Interpretation der Parameter zuzulassen. Die Konstanten der FREUNDLICH-IAIT werden nach Gleichung (1) graphisch aus einem  $\log M - \log v$ -Diagramm bestimmt. Als Beispiel dient wieder das System Dowex 50W X8 (Na<sup>+</sup>), Dioxan-Wasser. Fig. 15 zeigt die beobachteten Messwerte dieses Systems in einer solchen Darstellung.

Fig. 16 gibt die Messwerte in einem  $v/M(1-v)$  vs.  $v$ -Diagramm wieder, das der linearen Form der BET-IAIT-Gleichung entspricht. Bis zu etwa 25 Vol. % Wasser gehorcht die absolute Sorption von Wasser der BET-Gleichung

Fig. 15. Bestimmung von  $K_1$  und  $K_2$  der FREUNDLICH-IAIT für Dowex 50W X8 (Na<sup>+</sup>) in Dioxan-Wasser.

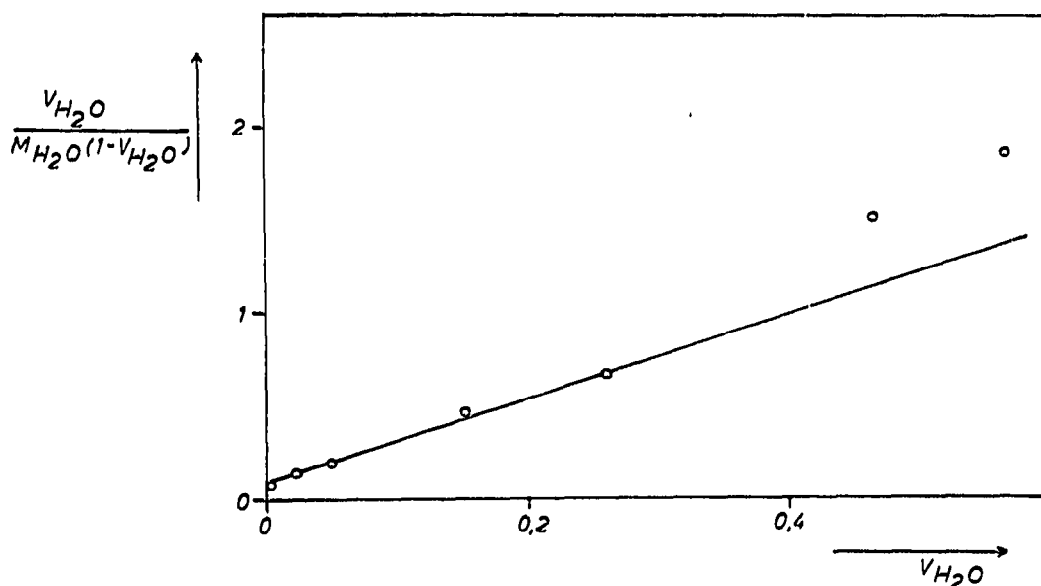


Fig. 16. BET-IAIT (lineare Form) von Dowex 50W X8 (Na<sup>+</sup>) in Dioxan-Wasser.

$$K_1 = 26.1; K_2 = 76.$$

Es lassen sich daraus die BET-Parameter ermitteln:

$$g_{\text{BET}} = 0.343; c_{\text{BET}} = 77.$$

Die mit obigen Konstanten aus Gleichung (2) errechneten theoretischen  $M_{\text{H}_2\text{O}}$ -Werte sind den beobachteten in Tabelle IV gegenübergestellt. Beide BET-Parameter sind ihrer physikalisch-chemischen Bedeutung gemäss denen der Klinkenberg-ZAIT vergleichbar und auch von gleicher Grössenordnung. Die Parameter der KLINKENBERG-ZAIT und der BET-IAIT dienen als Anhaltspunkte für die Diskussion der die Sorptionsgleichgewichte beeinflussenden Faktoren. Da die theoretischen IAIT-Gleichungen

TABELLE IV

VERGLEICH VON GEMESSENER UND AUS DER FREUNDLICH- BZW. BET-IAIT BERECHNETER ABSOLUTER SORPTION VON WASSER

System: Dowex 50W (Na<sup>+</sup>)/Dioxan-Wasser.

Volumen- fraktion des Wassers ( $v_{\text{H}_2\text{O}}$ )	Absolute Sorption $M_{\text{H}_2\text{O}}$		
	Empirisch	Berechnet FREUNDLICH	Berechnet BET
0.05	0.283	0.273	0.284
0.10	0.340	0.329	0.338
0.15	0.375	0.367	0.372
0.20	0.398	0.397	0.403
0.25	0.413	0.422	0.428
0.30	0.423	0.444	0.470
0.40	0.449	0.479	0.553
0.50	0.491	0.509	0.666

nur Teilbereiche der empirischen Isothermen korrekt beschreiben, wird zur Diskussion auf die beobachteten Sorptionskurven zurückgegriffen.

*Einfluss von Austauscher und Lösungsphase auf die Sorption.* Die Art der Porenstruktur hat einen entscheidenden Einfluss auf Menge und Zusammensetzung der inneren Lösung. Der makroretikuläre Austauscher zeigt gegenüber Dowex 50W geringere selektive und absolute Sorption von Wasser. Daraus ergibt sich im Vergleich zu Dowex 50W eine stärkere Lösungsmittel-Sorption, vor allem bei niedrigeren Wasserkonzentrationen. Diese Schlussfolgerungen stehen teilweise in einem scheinbaren Widerspruch zu den Verhältnissen bei den Mengen- und Selektivitätsparametern. Das ist darauf zurückzuführen, dass die eigentliche Sorbatschicht nicht das gesamte Porenvolumen einnimmt und Amberlyst 15 in dieser Schicht, aber nicht im gesamten Porenvolumen das Wasser stärker anreichert als Dowex 50. Der Einfluss der Vernetzung von Dowex 50W auf das Sorptionsverhalten ist eindeutig. Mit zunehmender Vernetzung nehmen Gewichtsquellung und absolute Sorption des Wassers ab. Dagegen nehmen die Selektivitätsparameter zu; d.h. also, dass die hochvernetzten Austauscher Wasser stärker bevorzugen. Da aber ihre Mengenparameter kleiner sind, resultiert eine geringere selektive Sorption.

Die Form der Beladung beeinflusst die Sorptions-Gleichgewichte in geringerem Mass. Für das Lösungsmittel geringer *DK*, Dioxan, nehmen Gewichtsquellung, selektive und absolute Sorption des Wassers in der Reihe  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$  zu, und zwar bei beiden Austauscher-Typen. In Lösungsmitteln hoher *DK*, z.B. für Dimethylsulfoxid gilt für Amberlyst 15 die gleiche Reihenfolge  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Zr(IV)}$ , für Dowex 50W X8 dagegen  $\text{Na}^+ < \text{Zr(IV)} < \text{Ca}^{2+}$ . Die Isothermen liegen jedoch ziemlich dicht zusammen. Insgesamt ist zu sagen, dass sich Zr(IV) als Gegenion am Austauscher sorptionsmässig wie ein zweifach geladenes Kation verhält. Die Verhältnisse lassen sich zusammenfassend so deuten, dass entsprechend dem molekularen Modell der Austauscher (siehe Theorie der Austauscher-Phase) die höher geladenen Kationen die Ankergruppen aus räumlichen Gründen unvollständiger abschirmen, so dass die Feldstärke im Porenvolumen anwächst. Dadurch wird eine Zunahme der Sorbatschicht und der gesamten Gewichtsquellung sowie der Selektivität gegenüber Wasser verursacht. Dieser Effekt wird umso deutlicher, je geringer die *DK* der imbibierten Lösung ist.

Die massgebenden Grössen für den Einfluss der äusseren Lösung auf die Sorptions-Gleichgewichte sind die Polaritätsverhältnisse bei den Lösungsmolekülen, also die *DK* der Lösung. Es ist dabei zu beachten, dass die *DK* von Lösungen gleicher Zusammensetzung in Lösungs- bzw. Austauscher-Phase verschieden sein wird. Die *DK* der äusseren Lösung kann demnach nur einen Anhaltspunkt bieten. Bei den beiden Lösungsmitteln liegen die Mengen- und Selektivitätsparameter für Dioxan erheblich höher als für Dimethylsulfoxid. Dies steht in Übereinstimmung mit dem oben zitierten Modell für die Austauscher-Struktur. Das Lösungsmittel niedrigerer *DK* vermindert die Ionenpaarbildung und damit die Abschirmung der Festionen, wodurch in stärkerem Mass die polaren Sorptionskräfte wirksam werden können. Das gilt jedoch nur für die Sorbatschicht im engeren Sinn und nicht ohne weiteres für das gesamte Porenvolumen. Bei höheren Wasserkonzentrationen werden selektive und absolute Wassersorption für verschiedene Lösungsmittel ähnlicher. Dem entspricht eine Angleichung der mittleren *DK* der Lösungsmittel-Wasser-Gemische. Für das gesamte Porenvolumen gilt, dass das Lösungsmittel mit höherer *DK* in der Austauscher-Phase

insgesamt bevorzugt ist, d.h. Dimethylsulfoxid wird stärker sorbiert als Dioxan.

*Extrementwässerung von Kationenaustauschern.* Das Ergebnis der extrahierenden Extrementwässerung von Kationenaustauschern wird von thermodynamischen Gleichgewichten und kinetischen Vorgängen bestimmt. Ein wichtiger, aber nicht allein massgeblicher Einflussfaktor ist das Gleichgewicht zwischen Lösungs- und Austauscher-Phase. Bedeutung haben ausserdem das Gleichgewicht Lösung–Trockenmittel, die Diffusion des Wassers aus der Austauscher-Phase in die Lösungs-Phase und an die wirksame Grenzfläche des Trockenmittels. Die Extraktionsgeschwindigkeit, d.h. die pro Zeiteinheit mit dem Extraktionsgut in Berührung kommende Menge Lösungsmittel, bestimmt die Zeitdauer der Extraktion.

Die Sorptions-Gleichgewichte liegen für die Systeme Austauscher–Lösungsmittel–Wasser weitgehend so, dass bei geringem Wassergehalt der äusseren Lösung die Wasserkonzentration im Austauscher um mehrere Grössenordnungen höher liegt. Vom Gleichgewicht Lösung–Trockenmittel kann man dagegen annehmen, dass es nur eine sehr geringe Wasserkonzentration in der Lösung belässt. Dem entsprechen gemessene Wasserkonzentrationen im Extraktions-Dioxan in der Grössenordnung von 1 p.p.m.

Die problematischen Punkte für die extrahierende Extrementwässerung sind die Diffusionsvorgänge. Da diese vom Konzentrationsgefälle abhängen, nimmt nach einer Anfangsphase rasch fortschreitender Trocknung die Diffusionsgeschwindigkeit laufend ab. Folglich ist die Zeit zur Einstellung des Sorptions-Gleichgewichtes nicht mehr gegeben.

Schliesslich lässt sich aus der Menge der pro Zeiteinheit in den Apparaturen umlaufenden Dioxan–Wasser-Mischung und ihrer minimalen Wasserkonzentration von 1 p.p.m. zeigen, dass pro Tag weniger als 1 mg Wasser vom Austauscher zum Trockenmittel transportiert wird. Dabei ist vorausgesetzt, dass wenigstens 10 Rel. % des im Dioxan gelösten Wassers am Trockenmittel verbleiben.

Aus den genannten Gründen sind die erzielten Restwassergehalte nicht besonders gut reproduzierbar. Die verfügbaren hohen spezifischen Aktivitäten von  $H^3HO$  drücken zwar die durch die Tritiummethode verursachte Streuung auf einen Variationskoeffizienten von etwa 1 Rel. %. Die tatsächlich beobachteten Abweichungen liegen aber erheblich höher, mitunter bei 70 Rel. %.

Entsprechend den Sorptions-Gleichgewichten (höhere Wasserselektivität der makroretikulären Austauscher für den sorptionsaktiven Anteil des Porenvolumens) ist der Restwassergehalt vom Amberlyst 15 höher als der von Dowex 50W. Der Vorzug vom Amberlyst 15 beim Arbeiten im nichtwässrigen Medium liegt vor allem darin, dass er infolge seiner starren Porenstruktur auch bei geringer Wasserkonzentration neben Wasser erhebliche Mengen Lösungsmittel aufnimmt. Die hohen "Wasser"-Gehalte der Zr(IV)-Form vom Amberlyst 15 und Dowex 50W X8 werden offenbar durch an das Kation gebundene  $OH^-$ -Gruppen vorgetäuscht.

Die beiden Extraktionsapparaturen sind unterschiedlich zur Extrementwässerung geeignet. Für temperaturunempfindliche Kationenaustauscher ist die Soxhlet-Apparatur vorzuziehen. Für Kationenaustauscher in der  $H^+$ -Form und Anionenaustauscher dürfte die mit geringer Extraktionsgeschwindigkeit arbeitende Umlaufapparatur unumgänglich sein.

## ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird das Sorptionsverhalten einer Anzahl von Kationenaustauschern gegenüber Dioxan- bzw. Dimethylsulfoxid-Wasser-Gemischen untersucht. Es zeigt sich, dass in gemischtwässrigen Systemen das Wasser im Ionenaustauscher relativ umso stärker bevorzugt wird, je geringer die Wasserkonzentration der umgebenden Lösung ist. Porenstruktur, Vernetzung und Beladung des Ionenaustauschers beeinflussen Menge und Zusammensetzung der inneren Lösung erheblich. Makroretikuläre Ionenaustauscher sorbieren über den gesamten Konzentrationsbereich grosse Mengen Lösungsmittel. Je höher die Vernetzung der Ionenaustauscher ist, umso geringer ist die absolute Sorption des Wassers, umso höher jedoch die Selektivität. Die Selektivität für Wasser nimmt für die Gegenionen in der Reihe  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Zr(IV)} < \text{Al}^{3+}$  zu. Der entscheidende Faktor ist die Ladung des Gegenions; Zr(IV) verhält sich dabei wie ein zweifach geladenes Kation. Eine wesentliche Einflussgrösse der Lösungs-Phase auf die Sorption ist ihre Polarität.

Es wird eine präparative Methode zur schonenden Entwässerung von Ionenaustauschern beschrieben, bei der je nach Art des Ionenaustauschers Restwassergehalte von 100 bis 1000 p.p.m. zu erreichen sind. Die Werte für makroretikuläre Ionenaustauscher liegen etwa doppelt so hoch wie für konventionelle.

## DANK

Für finanzielle Unterstützung der Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung.

## LITERATUR

- 1 F. E. BARTELL UND D. J. DONAHUE, *J. Phys. Chem.*, 56 (1952) 665.
- 2 A. BLACKBURN UND J. J. KIPLING, *J. Chem. Soc.*, (1954) 3819.
- 3 E. BLASIUS, *Chromatographische Methoden in der analytischen und präparativen anorganischen Chemie unter besonderer Berücksichtigung der Ionenaustauscher*, Enke-Verlag, Stuttgart, 1958.
- 4 E. BLASIUS, H. PITTACK UND M. NEGWER, *Angew. Chem.*, 68 (1956) 671.
- 5 E. BLASIUS UND H. PITTACK, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 445.
- 6 E. BLASIUS UND W. HEIN, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 676.
- 7 E. BLASIUS UND R. SCHMITT, *Z. Anal. Chem.*, 241 (1968) 4.
- 8 S. P. BRUNAUER, H. EMMET UND E. TELLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- 9 C. W. DAVIES UND G. G. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, (1951) 2624.
- 10 G. A. H. ELTON, *J. Chem. Soc.*, (1951) 2958.
- 11 G. A. H. ELTON, *J. Chem. Soc.*, (1952) 1955.
- 12 G. A. G. ELTON, *J. Chem. Soc.*, (1954) 3813.
- 13 D. H. EVERETT, *Trans. Faraday Soc.*, 60 (1964) 1803.
- 14 D. H. EVERETT, *Trans. Faraday Soc.*, 61 (1965) 2478.
- 15 R. W. GABLE UND H. A. STROBEL, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 513.
- 16 E. GLUECKAUF, UND G. P. KITT, *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, 228 (1956) 322.
- 17 C. G. GROSSER UND J. J. KIPLING, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 710.
- 18 H. P. GREGOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1293.
- 19 H. P. GREGOR, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 3537.
- 20 H. P. GREGOR, F. C. COLLINS UND M. POPE, *J. Colloid Sci.*, 6 (1951) 304.
- 21 H. P. GREGOR, F. GUTOFF UND J. I. BREGMAN, *J. Colloid Sci.*, 6 (1951) 245.
- 22 H. P. GREGOR, D. NOBEL UND M. H. GOTTLIEB, *J. Phys. Chem.*, 59 (1955) 10.
- 23 H. P. GREGOR, B. R. SUNDHEIM, K. M. HELD UND M. X. WAXMAN, *J. Colloid Sci.*, 7 (1952) 511.
- 24 F. E. HARRIS UND S. A. RICE, *J. Chem. Phys.*, 24 (1956) 1258.
- 25 W. HEIN, *Dissertation*, Technische Universität, Berlin, 1967.

- 26 F. HELFFERICH, *Jonenaustauscher*, Bd. I, *Grundlagen*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1959.
  - 27 A. KATCHALSKY, *J. Polymer Sci.*, 7 (1951) 393.
  - 28 A. KATCHALSKY, S. LIFSON UND H. EISENBERG, *J. Polymer Sci.*, 7 (1951) 571.
  - 29 J. J. KIPLING, *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*, Academic Press, London und New York, 1965.
  - 30 J. J. KIPLING UND D. A. TESTER, *J. Chem. Soc.*, (1952) 4123.
  - 31 A. KLINKENBERG, *Rec. Trav. Chim.*, 78 (1959) 83.
  - 32 L. G. NAGY UND G. SCHAY, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 39 (1963) 365.
  - 33 W. OSTWALD UND R. DELZAGUIRRE, *Kolloid-Z.*, 30 (1922) 279.
  - 34 S. A. RICE UND F. E. HARRIS, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, 8 (1956) 207.
  - 35 G. SCHAY UND L. G. NAGY, *J. Chim. Phys.*, 58 (1961) 149.
  - 36 G. SCHAY, L. G. NAGY UND T. SZEKRENYESY, *Periodica Polytech.*, 4 (1960) 95.
  - 37 M. SISOVA UND E. ERDÖS, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 1729.
  - 38 M. SISOVA UND E. ERDÖS, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 25 (1960) 2599.
  - 39 J. STAUFF, *Kolloidchemie*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen und Heidelberg, 1960.
- J. Chromatog.*, 42 (1969) 53-74