

KfK 4464
November 1988

**Beschreibung der
Gleichgewichtslage des
Ionenaustauschs an
schwach sauren Harzen
mit Hilfe eines Modells der
Oberflächenkomplexbildung**

J. Horst
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Institut für Radiochemie

KfK 4464

**Beschreibung der Gleichgewichtslage des Ionenaustauschs an
schwach sauren Harzen mit Hilfe eines Modells
der Oberflächenkomplexbildung**

Jürgen Horst

Von der Fakultät für Chemieingenieurwesen der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das Austauschgleichgewicht der Metallionen Kupfer, Zink, Calcium, Magnesium und Natrium an den zwei schwach sauren Austauscherharzen LEWATIT CNP 80 und AMBERLITE IRC 50 in salz- und kohlen säurehaltigen Lösungen bei einer Temperatur von 25 °C untersucht.

Zur Charakterisierung des Gleichgewichtszustands, der sich zwischen Lösung und Austauscher einstellt, werden die verschiedenen chemischen Gleichgewichte in der Lösung und das Austauschgleichgewicht betrachtet, die simultan gelten müssen. Das Gleichgewicht in der Lösung wird in bekannter Weise mit Hilfe von Massenwirkungsgesetz und Elektroneutralitätsbedingung beschrieben. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgt mit dem Ansatz nach DEBYE-HÜCKEL. Zur Beschreibung der Austauschgleichgewichte dient ein Oberflächenkomplexbildungsmodell von DAVIS, JAMES und LECKIE, das auf schwach saure Austauscherharze übertragen wird. Das Modell geht von der Annahme einer fiktiven, ebenen Oberfläche in der Austauscherphase aus, in der die Carboxylgruppen des Harzes gleichmäßig verteilt sind. Die Dissoziation der Oberflächengruppen führt zur Ausbildung eines negativen Oberflächenpotentials und zur Bindung von Metallionen in oberflächennahen Sorptionsschichten, die als ionenspezifisch betrachtet werden. Zum Porenwasser hin schließt sich eine diffuse Ladungsverteilung von Gegen- und Coionen an, in der noch vorhandene negative Überschussladungen von der Oberfläche kompensiert werden. Die ladungstragenden Schichten werden als elektrostatische Doppelschichten aufgefaßt und stellen eine Reihenschaltung von Plattenkondensatoren dar. Die Konzentrationsverhältnisse der Gegenionen in Oberflächennähe sind vom Ladungszustand der Oberfläche sowie vom Potentialverlauf in den einzelnen Schichten abhängig. Die Bindung der Metallionen an die Oberfläche wird als lokale Komplexbildungsreaktion formuliert und über das Massenwirkungsgesetz beschrieben, wobei das Harz als zweibasige Säure betrachtet wird. Zur Berechnung der Konzentration der Gegenionen an der Oberfläche unter dem Einfluß des elektrischen Feldes dient eine BOLTZMANN-Verteilung.

II

Die Sorption eines Metallions kann mit Hilfe zweier Parameter, einer Komplexbildungskonstante und einer Doppelschichtkapazität, quantifiziert werden. Darüber hinaus ist die Kenntnis einer Protolysekonstanten, eines Oberflächenparameters und einer elektrischen Kapazität zur Charakterisierung der diffusen Doppelschicht erforderlich. Diese Größen sind harzspezifisch und müssen für jeden Harztyp nur einmal bestimmt werden.

Die konkurrierende Sorption mehrerer Metallionenarten wird als Überlagerung binärer Systeme H^+ - Metallion betrachtet. Der Plattenkondensator besteht aus mehreren Doppelschichten, deren einzelne Kapazitäten über die Kondensatorgleichung miteinander verknüpft sind. Die mit Hilfe binärer Gleichgewichte ermittelten Modellparameter können damit auf die konkurrierende Sorption mehrerer Gegenionen angewendet werden.

Die Untersuchungen dieser Arbeit haben gezeigt, daß das Modell für die Gegenionen eine Anordnung der Sorptionsschichten entsprechend ihrer Selektivitätsreihe ergibt. Die elektrische Kapazität der Doppelschichten nimmt mit steigender Affinität der Metallionen zum Austauscher zu, d.h. der Abstand zur Harzoberfläche wird zunehmend geringer. Für Calcium und Magnesium erhält man eine Bindung in identischen Ebenen mit gleichem Abstand zur Oberfläche.

Bei der Vorausberechnung von Austauschgleichgewichten unterschiedlicher Systeme mit bis zu vier Gegenionen hat sich insbesondere gezeigt, daß keine systematischen Abweichungen zwischen Berechnung und Messung auftreten. Die Modellvorstellung scheint damit geeignet zu sein, die Einflüsse unterschiedlicher Lösungszusammensetzungen auf die Gleichgewichtslage innerhalb der Meßgenauigkeit gut zu beschreiben.

Correlation and prediction of ion exchange equilibria on weak-acid resins by means of the surface complex formation model

Summary

The present work summarizes investigations of the equilibrium of the exchange of protons, copper, zinc, calcium, magnesium and sodium ions on two weak-acid exchange resins in hydrochloric and carbonic acid bearing solutions at 25°C.

The description of the state of equilibrium between resin and solution is based on the individual chemical equilibria which have to be adjusted simultaneously. The equilibrium in the liquid phase is described by the mass action law and the condition of electroneutrality using activity coefficients calculated according to the theory of DEBYE and HÜCKEL. The exchange equilibria are described by means of a surface complex formation model, which was developed by DAVIS, JAMES and LECKIE for activated alumina and which has been applied to weak-acid resins. The model concept assumes the resin as a plane surface in which the functional groups are distributed uniformly. Due to the dissociation of carboxylic groups a negative surface potential is generated which leads to the sorption of metal ions close to the surface in individual layers. At a larger distance from the surface there is a diffuse distribution of counter- and coions compensating the excess surface charge. The layers of counterions are regarded as electrostatic double layers forming a series of electric capacitors. The ratio of concentrations of counterions near the surface depends on the surface charges and the development of the electric potential within the different layers. Sorption of metal ions to the surface is considered to be the formation of complexes which can be described by the mass action law. In this concept the resin is regarded as a dibasic acid. The surface concentrations are calculated by means of the BOLTZMANN distribution as a function of the electric field strength.

Sorption of one kind of metal ions can be calculated by means of two parameters, the surface complex formation constant and the double

IV

layer capacity. Furthermore the constant for the sorption of protons, a surface parameter and a diffuse layer capacity are required. These quantities are resin-specific constants which have to be estimated from one set of experiments.

Multicomponent sorption of several metal ions is considered as the superposition of binary systems H^+ - metal ion. Accordingly the electric capacitor consists of several layers the capacities of which are linked by the capacitor relationship. Thus the binary equilibrium data can be applied to multicomponent sorption systems.

The present studies have shown that the surface complex formation concept leads to an arrangement of sorption layers according to the series of selectivity. With increasing affinity the electric capacity of the double layer increases, too, and the distance from the surface decreases. Calcium and magnesium ions are located in identical layers with the same distance to the surface.

Prediction of multicomponent equilibria for systems with three and four counterions have demonstrated that systematic differences between theoretical and experimental developments do not occur. As a consequence the surface complex formation concept seems to be suitable to take into account the influence of the liquid phase composition on the exchange equilibrium within the range of analytical accuracy.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung/Summary	I
Formelverzeichnis	VIII
1. Einführung.	1
1.1 Allgemeine Problemstellung.	1
1.2 Bisherige Arbeiten zur Beschreibung der Ionenaustausch- gleichgewichte.	2
1.3 Zielsetzung der Arbeit.	4
2. Chemische Gleichgewichte bei der Wasseraufbereitung mit schwach sauren Austauschharzen.	5
3. Theoretische Beschreibung der Lösungs- und Austausch- gleichgewichte.	8
3.1 Charakterisierung des Mehrphasensystems	8
3.2 Berechnung des Gleichgewichtszustands in der Lösung . . .	9
3.3 Theorie zur Lage des Gleichgewichts zwischen Lösung und Austauscherharz	14
3.3.1 Modellvorstellung für binäre Systeme H^+ - Metallion. . . .	14
3.3.2 Ableitung der Gleichgewichtsbeziehungen	16
3.3.3 Erweiterung der Theorie auf Mehrkomponentensysteme. . . .	23
3.3.4 Herleitung von Beziehungen zur Bestimmung der Modell- parameter aus experimentellen Gleichgewichtsdaten	26
3.3.5 Darstellung und Diskussion theoretisch berechneter Gleichgewichtskurven.	31
4. Experimenteller Teil.	35
4.1 Analytik.	35
4.2 Untersuchung der Lösungsgleichgewichte in Anwesenheit fester Phasen	37
4.2.1 Schwerlösliche Verbindungen des Kupfers und Zinks	37
4.2.2 Fällungsversuche mit Identifizierung der mineralischen Phasen.	38

4.2.3	Überprüfung der Löslichkeiten und Gleichgewichte in der Lösungsphase.	40
4.2.4	Diskussion der Lösungsgleichgewichte anhand berechneter Stabilitätsdiagramme.	46
4.3	Untersuchungen zur Gleichgewichtslage zwischen Austauschharz und Lösung.	48
4.3.1	Verwendete Harze.	48
4.3.2	Vorbehandlung der Harze	49
4.3.3	Bestimmung der Harzkapazitäten und der Wassergehalte.	51
4.3.4	Aufnahme von Sorptionsisothermen.	51
4.3.5	Messung von Beladungsprofilen im Austauscherkorn mittels EDAX-Analyse.	53
4.4	Diskussion der Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen.	54
4.4.1	Gleichgewichte binärer Systeme H^+ - Metallion ohne Gegenwart fester Phasen	54
4.4.2	Der Austausch in Gegenwart mineralischer Phasen	57
4.5	Ermittlung der Modellparameter aus den Daten binärer Austauschgleichgewichte	63
5.	Vergleich gemessener und berechneter Sorptionsgleichgewichte.	71
5.1	Gleichgewichte in salzsauren Lösungen	71
5.2	Neutrale Austausch.	81
5.3	Die Gleichgewichtslage in kohlendioxidhaltigen Lösungen.	84
5.4	Titration einer Harzsuspension mit Natronlauge.	86
5.5	Fehlerbetrachtung	88
6.	Diskussion.	91
6.1	Kritische Betrachtung der Ergebnisse.	91
6.2	Vereinfachter mathematischer Ansatz für praktische Berechnungen.	92
7.	Literaturverzeichnis.	97

Anhang

A	Beschreibung des benutzten Rechenprogramms.	108
A1.	Allgemeines	108
A2.	Lösung der Massen- und Ladungsbilanzgleichungen	108
A3.	Eingabe der Spezies und ihrer Stoffdaten.	113
A4.	Liste der verwendeten APL-Programme	117
A5.	Berechnungsbeispiele.	122
B	Tabellen.	125

Formelverzeichnis

a) Lateinische Buchstaben

$a(i)$	mol/l	Aktivität der Ionenspezies "i"
$\tilde{a}(i)$	-	"Ion-Size"- Parameter der Ionenspezies "i"
A	1/V	Abkürzung, definiert durch Gleichung 3.31
A'	-	Konstante, definiert durch Gleichung 3.7
A_o	m ² /g	Oberflächenparameter
$A_{o,s}$	m ² /meq	Spezifische Harzoberfläche
B	C m/mol	Konvertierungsfaktor, definiert durch Gleichung 3.23
B'	-	Konstante, definiert durch Gleichung 3.7
$c(i)$	mol/l	Konzentration der Spezies "i"
$c_o(i)$	mol/l	Anfangskonzentration der Ionenspezies "i"
$c(i)_d$	mol/l	Konzentration der Ionenspezies "i" in der diffusen Doppelschicht
$c(i)_x$	mol/l	Konzentration der Ionenspezies "i" an der Stelle "x" im elektrischen Feld
c_t	mol/l	Gesamtkonzentration der Kationen bzw. Anionen-äquivalente in der Lösung
$c(t_i)$	mol/l	Totalkonzentration der Spezies "i"
C_d	F/m ²	Elektrische Kapazität der diffusen Doppelschicht
C_n	F/m ²	Elektrische Kapazität der STERN-Doppelschicht "n"
E	-	Mittlere relative Abweichung, definiert durch Gleichung 5.2
F	C/mol	FARADAY-Konstante
$F(j,i)$	-	Verteilungsfaktor, definiert durch Gleichung 3.36
I	mol/l	Ionenstärke, definiert durch Gleichung 3.8
K_i	-	Konstante für die Bildung eines Oberflächenkomplexes mit der Gegenionensorte "i"
K_W	mol ² /l ²	Ionenprodukt des Wassers
K_1	mol/l	Bildungskonstante der Hydrogencarbonationen
K_2	mol/l	Bildungskonstante der Kohlensäure
K_3	mol/l	Bildungskonstante des Carbonatkomplexes " CaHCO_3^+ "
K_4	mol/l	Bildungskonstante des Carbonatkomplexes " CaCO_3^0 "
K_j^i	-	Quotient der Bildungskonstanten K_i und K_j , definiert durch Gleichung 3.52

IX

K_{Hy}	mol/l bar	HENRY-Konstante der CO_2 -Löslichkeit
K_W^*	mol/l	Ionenprodukt des Wassers bei einer Ionenstärke von $I > 0$ mol/l
K_1^*	mol/l	Bildungskonstante der Hydrogencarbonationen für $I > 0$ mol/l
K_2^*	mol/l	Bildungskonstante der Kohlensäure für $I > 0$ mol/l
K_3^*	mol/l	Bildungskonstante des Carbonatokomplexes " $CaHCO_3^+$ " für $I > 0$ mol/l
K_4^*	mol/l	Bildungskonstante des Carbonatokomplexes " $CaCO_3^0$ " für $I > 0$ mol/l
L	l	Lösungsvolumen
$L(i)$	-	Löslichkeitsprodukt der schwerlöslichen Verbindung "i"
$L^*(i)$	-	Löslichkeitsprodukt der schwerlöslichen Verbindung "i" bei einer Ionenstärke von $I > 0$ mol/l
m	mol/l	m-Wert, definiert durch Gleichung 3.1
$m(i,j)$	-	Geradensteigung, definiert durch Gleichung 4.4
$n(i)$	mol%	Molenbruch der Spezies "i"
$p(CO_2)$	bar	CO_2 -Partialdruck in der Gasphase
$pa(i)$	-	negativer dekadischer Logarithmus der Ionenaktivität der Spezies "i"
$pc(i)$	-	negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration der Spezies "i"
$pc(ti)$	-	negativer dekadischer Logarithmus der Totalkonzentration der Spezies "i"
pH	-	pH-Wert
$pL(i)$	-	negativer dekadischer Logarithmus des Löslichkeitsprodukts der schwerlöslichen Verbindung "i"
$q(i)$	meq/g	Beladung der Harzphase mit Ionen der Sorte "i"
$q_0(i)$	meq/g	Anfangsbeladung der Harzphase mit Ionen der Sorte "i"
q_{max}	meq/g	Austauscherkapazität
Q_j^i	-	Selektivitätskoeffizient für den Austausch der Ionen "i" und "j", definiert durch Gleichung 3.53
r	m	Radiale Ortskoordinate
R'	m	Radius der Austauscherkörner

R	J/mol K	Universelle Gaskonstante
S	kg	Harzmenge
T	K	Absolute Temperatur
T_j^i	-	Trennfaktor, definiert durch Gleichung 5.1
x	m	Längenkoordinate der Normalen der Ladungsebene
x(i)	-	Äquivalentanteil der Ionensorte "i" in der wäßrigen Phase
y(i)	-	Äquivalentanteil der Ionensorte "i" in der Harzphase
z'(i)	-	Wertigkeit der Ionenspezies "i"
z(i)	-	Stöchiometrische Wertigkeit der Ionenspezies "i"

2.) Griechische Buchstaben

$\Gamma(i)$	meq/m ²	Flächenladungsäquivalente der Ionensorte "i"
Δ	-	Abkürzung, definiert durch Gleichung 3.4
$\Delta[\text{pH}]$	-	Mittlere absolute Abweichung des pH-Werts
ϵ	F/m	Dielektrizitätskonstante
ϵ_0	F/m	elektrische Feldkonstante
ϵ_r	-	relative Dielektrizitätskonstante
$\chi(i)$	-	Aktivitätskoeffizient der Ionenspezies "i"
σ_d	C/m ²	Flächenladungsdichte in der dem Harz zugewandten Begrenzungs- ebene der diffusen Doppelschicht
σ_0	C/m ²	Flächenladungsdichte in der Oberflächenebene des Harzes
σ_n	C/m ²	Flächenladungsdichte in der STERN-Schicht "n"
ξ	-	Äquivalenzfaktor definiert durch Gleichung 3.3
ψ_d	V	Potential in der dem Harz zugewandten Begrenzungs- ebene der diffusen Doppelschicht
ψ_0	V	Potential in der Oberflächenebene des Harzes
ψ_n	V	Potential in der STERN-Schicht "n"
ψ_x	V	Potential an der Stelle x im elektrischen Feld

3.) Indizes

exp	Experimentell ermittelter Wert
ber	Berechneter Wert
A	Anionen starker Elektrolyte
K	Kationen starker Elektrolyte

1. Einführung

1.1 Allgemeine Problemstellung

Schwach saure Ionenaustauscher werden in der Wassertechnologie zur Elimination störender Kationen verwendet /1-4/. Im wichtigsten Anwendungsfall, der Teil- oder Vollentsalzung, werden sie in der freien Säureform eingesetzt, in der sie eine der Konzentration an Anionen schwacher Säuren äquivalente Menge an Kationen aufnehmen. Daneben können schwach saure Austauscher in der Natriumform auch zur Entfernung von Schwermetallen aus neutralsalzhaltigen Lösungen benutzt werden /1/.

Nach Erschöpfung ihrer Aufnahmekapazität werden die Austauscher regeneriert. Zur Überführung in die H^+ -Form können sowohl starke Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) als auch schwache Säuren wie Kohlensäure verwendet werden /5,6,7/. Im Falle der Schwermetallentfernung bildet dies den ersten Regenerationsschritt. Daran schließt sich eine Behandlung mit Natronlauge an /1/.

Die zu behandelnden Wässer enthalten gewöhnlich eine Vielzahl von Salzen, deren Ionen unterschiedlich gut sorbiert werden und an den Harzen um die verfügbaren Sorptivplätze konkurrieren. Durch Verdrängung von bereits sorbierten Ionen durch solche, die eine größere Affinität zu den Harzen aufweisen, treten Chromatographieeffekte auf, wobei die Konzentration der verdrängten Ionen am Filterausgang über die jeweiligen Zulaufwerte am Filter ansteigen kann /8/. Ferner tritt durch die Austauschvorgänge eine Veränderung der Lösungszusammensetzung ein, die auch die Gleichgewichtslage in der Lösung beeinflusst. Unter den Bedingungen der Regeneration mit Kohlensäure können dabei schwerlösliche Salze wie $CaCO_3$ ausfallen /9/. Aus diesen Gründen ist für die Auslegung von Ionenaustauscheranlagen neben der Austauschkinetik /10,11/ vor allem die Kenntnis der Gleichgewichtslage in der Harz- und Lösungsphase eine wesentliche Voraussetzung.

1.2 Bisherige Arbeiten zur Beschreibung der Ionenaustauschgleichgewichte

Der Gleichgewichtszustand, der sich einstellt, wenn ein Ionenaustauscher mit einer Elektrolytlösung in Kontakt kommt, ist seit Jahren Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen, insbesondere seit dem Ende der dreißiger Jahre, nachdem hier eine stürmische Entwicklung von Austauschern auf Kunstharz-Basis eingeleitet wurde /12,13/. Aus den Ergebnissen erster grundlegender Arbeiten von GREGOR u.a. /14-26/ geht hervor, daß die Selektivität eines Harzes, d.h. die bevorzugte Aufnahme bestimmter Ionen aus einem Gemisch, u.a. auf Ionenpaarbildung und starke elektrostatische Wechselwirkungskräfte zwischen den Festionen und Gegenionen zurückgeführt werden kann. Die Stärke der Coulomb'schen Kräfte ist im wesentlichen von der Ionenladung und dem kürzesten Abstand abhängig, auf den sich die Gegenionen an die Festionen annähern können. Der Grad der Annäherung ist eine Funktion der Größe des solvatisierten Gegenions wie auch von dessen Polarisierbarkeit /27-30/.

Zur theoretischen Beschreibung der Ionenaustauschgleichgewichte werden in der Literatur neben thermodynamischen Ansätzen vor allem speziell entwickelte Modellvorstellungen beschrieben. Darüber hinaus eignen sich auch einfache Isothermenbeziehungen, die sich zum Teil an das Massenwirkungsgesetz anlehnen /27,31,32/. So zeigen BERGER-WITTMAR /33/ und HÖLL /6,10/, daß das Dissoziationsgleichgewicht an schwach sauren Austauschern über eine LANGMUIR-Gleichung beschrieben werden kann. Für die Gegenwart von Neutralsalzen schlägt HÖLL /6/ einen modifizierten LANGMUIR-Ansatz vor.

Die thermodynamische Behandlung geht vom Massenwirkungsgesetz aus, sie erfordert die Kenntnis der Ionenaktivitäten im Austauscher. Während die Aktivitätskoeffizienten für die Lösungsphase i.a. über die DEBYE-HÜCKEL-Gleichung berechnet werden können, müssen für die Austauscherphase Annahmen getroffen werden. Meist werden empirische oder halbempirische Beziehungen verwendet.

Eine Reihe von Autoren geht davon aus, daß die Äquivalentkonzentration der Gegenionen in der Harzphase konstant ist und berechnet deswegen die Aktivitätskoeffizienten der Einzelionen bei unterschiedlichem Anteil an der Beladung nach der HARNED'schen Regel oder ähnlichen

Beziehungen /20,34-36/. Zur Korrelation der Aktivitätskoeffizienten der nur mit einer Gegenionensorte beladenen Austauscher werden von GLUECKAUF und SOLDANO halbempirische Beziehungen unter Berücksichtigung osmotischer Koeffizienten vorgeschlagen /20,37-39/.

In weiteren Arbeiten werden die Ionenaktivitäten in der Harzphase über eine DONNAN-Gleichgewichtsbeziehung mit denen in der Lösung verknüpft, wobei mittlere Aktivitätskoeffizienten für die Harzphase definiert werden /33,6,40/. BERGER-WITTMAR /33/ untersucht das Austauschverhalten von Alkali- und Erdalkalitionen an schwach sauren Austauschern und leitet mit Hilfe des DONNAN-Gleichgewichts und dem Massenwirkungsgesetz eine Isothermenbeziehung ab, in der die unbekannt Parameter über experimentell ermittelte Gleichgewichtsdaten bestimmt werden. Dieser Ansatz wird von HÖLL /6/ übernommen und auf die Beschreibung der Gleichgewichtslage an einem schwach sauren und stark basischen Austauscher übertragen.

Die genannten Ansätze gehen im allgemeinen von einer globalen Betrachtungsweise der Austauscherphase aus und eignen sich meist nur zur Beschreibung von binären Austauschgleichgewichten, wobei die anpaßbaren Parameter von der Zusammensetzung des betrachteten Systems abhängen, so daß keine Extrapolation auf unbekannte Systeme möglich ist. Darüber hinaus fehlt eine Beschreibung der Austauschgleichgewichte von Lösungen, die mehrere Ionen gleichzeitig enthalten, wie das in der Praxis zumeist der Fall ist.

Zur Ableitung einer verbesserten Berechnungsmethode müssen die Wechselwirkungen zwischen den Festionen und den Gegenionen genauer betrachtet werden. Erste dahingehende Ansätze zur Beschreibung der Gleichgewichte an mineralischen Austauschern stammen von DAVIS et al. /41-43/. Dabei wird von einer Betrachtung der Sorbensoberfläche ausgegangen, in der die funktionellen Gruppen lokalisiert sind. Die zur Kompensation der Festionenladungen erforderlichen Gegenionen befinden sich in einer Doppelschicht an der Oberfläche. Die Wechselwirkungen zwischen den Festionen und Gegenionen werden von DAVIS mit Hilfe der statistischen Thermodynamik berechnet. Dieser Ansatz wird von SAKAI /44,45/ auch auf Kunstharzionenaustauscher übertragen.

In weiteren Arbeiten von DAVIS, JAMES und LECKIE u.a. /46-49/ wird die Doppelschichttheorie zur Beschreibung der Gleichgewichtslage an

oxidischen Mineralien beibehalten. Dabei wird die Anordnung der Gegenionen in den oberflächennahen Sorptionsschichten auf Oberflächenkomplexbildung und elektrostatische Effekte unter dem Einfluß von elektrischen Feldern zurückführt, die von den Festionenladungen ausgehen. Die Gleichgewichtsbeziehungen resultieren dann aus den klassischen Theorien zum Aufbau elektrostatischer Doppelschichten von GOUY-CHAPMAN und STERN /50-57/. Der besondere Vorteil dieses Modells besteht vor allem darin, daß zur Beschreibung der Gleichgewichte keine Aktivitätskoeffizienten für die Austauschphase benötigt werden.

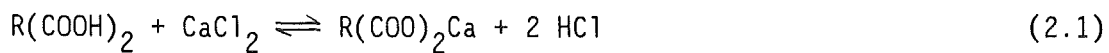
1.3 Zielsetzung der Arbeit

Ausgehend von den Arbeiten von DAVIS et al. /48,49/ soll in der vorliegenden Arbeit versucht werden, die Modellvorstellung der Oberflächenkomplexbildung auch auf die Gleichgewichtslage des Ionenaustauschs an schwach sauren Harzen zu übertragen. Hierzu wird ein System betrachtet, das zunächst nur aus einer Harzphase und einer wäßrigen Lösung besteht. Da viele interessierende Erdalkali- und Schwermetallionen unter den Bedingungen des Ionenaustauschs schwerlösliche Verbindungen bilden können, werden diese als zusätzliche Phasen berücksichtigt. Ferner kann ein Gasaustausch zwischen der Lösung und der Atmosphäre stattfinden, so daß ggf. eine Gasphase mit in die Betrachtungen einbezogen werden muß. Zur Beschreibung der Ionenaustauschgleichgewichte in solchen Systemen werden in der Literatur verschiedene Ansätze vorgeschlagen, die auch im Rahmen dieser Arbeit überprüft wurden, sich aber als ungeeignet erwiesen haben.

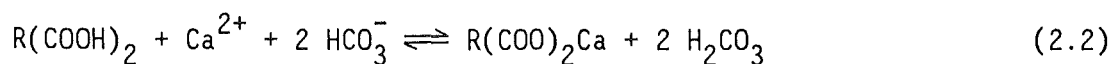
Ausgangspunkt der Arbeit sind Untersuchungen binärer Gleichgewichte an handelsüblichen Austauschern, anhand derer die Modellvorstellung entwickelt und überprüft wird. Hieraus können die zur Beschreibung der Gleichgewichte erforderlichen Parameter ermittelt werden. In einem weiteren Teil der Arbeit soll anschließend gezeigt werden, ob die aus den binären Gleichgewichtsdaten gewonnenen Parameter auch direkt auf die Beschreibung der konkurrierenden Sorption mehrerer Gegenionenarten übertragen werden können, ohne daß zusätzliche Anpassungen oder Korrekturgrößen eingeführt werden müssen.

2. Chemische Gleichgewichte bei der Wasseraufbereitung mit schwach sauren Austauscherharzen

Die funktionellen Gruppen von schwach sauren Austauschern sind Carboxylgruppen, die nicht über den gesamten pH-Bereich dissoziiert vorliegen. Ihr pK-Wert liegt zwischen 4 und 6 /12/. Ist der pH-Wert der Lösung kleiner als der pK-Wert des Austauschers, so sind die Carboxylgruppen weitgehend undissoziiert, wodurch ein Ionenaustausch unmöglich ist. Schwach saure Austauscher können daher nicht zur direkten Entfernung der Kationen von Neutralsalzen eingesetzt werden, da beim Austausch in geringem Maße starke Säuren entstehen, die den pH-Wert der Lösung unter den pK-Wert des Austauschers erniedrigen.



Eine Aufnahme von Kationen im Austausch gegen Wasserstoffionen gelingt nur dann, wenn die Lösung Salze schwacher Säuren enthält, die mit den freigesetzten Wasserstoffionen eine schwach dissoziierte oder undissoziierte Verbindung eingehen. Natürliche Wässer enthalten gewöhnlich Anionen der Kohlensäure. Damit kann eine dem Gehalt an Hydrogencarbonationen äquivalente Menge an Alkali- und Erdalkalitionen gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden, wobei in der Lösung undissoziierte Kohlensäure entsteht. In diesem gepufferten System bleibt der pH-Wert größer als der pK-Wert der Austauscher.

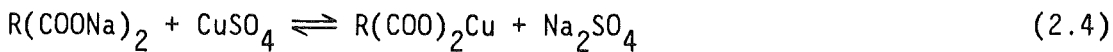


Die entstandene Kohlensäure kann als Kohlenstoffdioxid ausgetrieben werden:

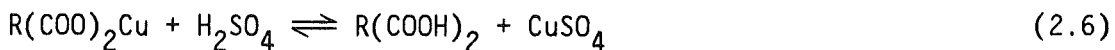
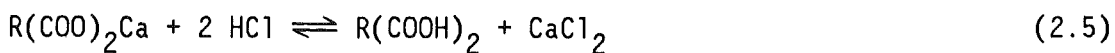


Eine Entfernung z.B. von Schwermetallionen aus neutralsalzhaltigen Lösungen, wie sie als Abwasser oder Spülwasser bei der metall- oder

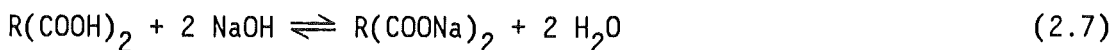
textilverarbeitenden Industrie anfallen, gelingt dann, wenn die Harze in der Alkali- oder Erdalkaliform eingesetzt werden. Unter der Voraussetzung, daß der pH-Wert der meist schwefelsauren Lösungen auf pH-Werte oberhalb von 4 eingestellt ist, werden die Schwermetalle aufgrund einer hohen Selektivität von den Harzen stark angereichert:



Nach Erschöpfen der Austauschkapazität müssen die Harze wieder in ihren Anfangszustand überführt werden. Die Regeneration erfolgt üblicherweise mit starken Säuren, wobei aufgrund der hohen Affinität der Wasserstoffionen zu den Austauschern praktisch nur stöchiometrische Mengen an Säure benötigt werden:



Die Gleichgewichtslage des Austauschs liegt somit weitgehend auf der Seite der H^+ -beladenen Harze. Die zur Entfernung von Schwermetallen eingesetzten Harze müssen anschließend mit Natronlauge oder Kalkmilch konditioniert werden:



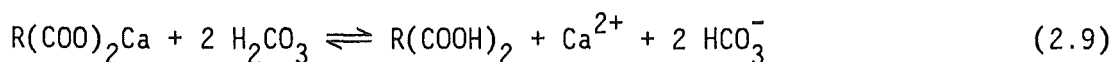
Eine andere Methode, schwach saure Austauscher in die freie Säureform zu überführen, ist die Verwendung von Kohlensäure. Ihr Einsatz wurde erstmals von GRAY und CROSBY /58/ zur Regeneration eines Na^+ -beladenen Austauschers empfohlen und von KUNIN und VASSILIOU /59/ näher untersucht. Ausgehend von weiteren Arbeiten konnte BERGER-WITTMAR /9/ zeigen, daß schwach saure Harze in der Alkali- und Erdalkaliform bei CO_2 -Partialdrücken bis zu 10 bar wirksam regeneriert werden können. Der Regenerationseffekt ist bei Harzen in der Erdalkaliform jedoch als Folge der stärkeren Affinität zwischen den zweiwertigen Ionen und dem

Austauscher bedeutend geringer als bei Harzen in der Alkaliform. Während der Regeneration kann bei den schwächer sauren Harzen auf der Basis von Methacrylsäure eine Ausfällung von CaCO_3 auftreten, wodurch als Folge der begrenzten Calciumkonzentration in der Lösung günstige Regenerationsbedingungen erhalten bleiben /9/.

Bildung von Kohlensäure durch Lösen von CO_2 in Wasser:



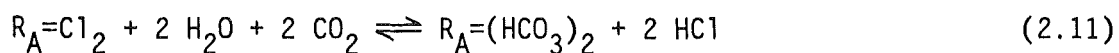
Austausch der Alkali- und Erdalkalitionen gegen Wasserstoffionen:



Fällung von Calciumcarbonat:



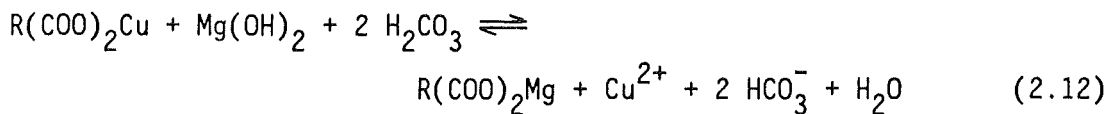
Die Regenerationswirkung der Kohlensäure kann gesteigert werden, wenn schwach saure Harze in Gegenwart von einem Anionenaustauscher regeneriert werden, der mit Anionen starker Säuren beladen ist. Bei der gemeinsamen Regeneration mit Kohlensäure entsteht als Reaktionsprodukt am Anionenaustauscher in geringen Mengen Mineralsäure, die die Regeneration des Kationenaustauschers begünstigt:



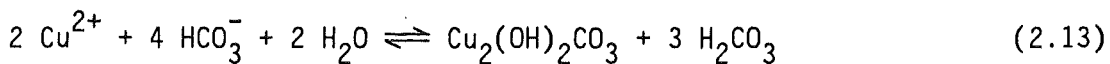
Dieses Prinzip ist in dem von HÖLL et al. /6,60-63/ entwickelten CARIX-Verfahren verwirklicht. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß während der Entsalzungsphase durch die Gegenwart des Anionenaustauschers in der HCO_3^- -Form eine zusätzliche Entfernung von Neutralsalzen ermöglicht wird, da Anionen starker Säuren durch Hydrogencarbonat ersetzt werden.

Die Anwendung von Kohlensäure läßt sich prinzipiell auch auf die Regeneration von schwermetallbeladenen Harzen übertragen. Da die

Schwermetalle jedoch eine wesentlich höhere Affinität zu den schwach sauren Harzen aufweisen als Alkali- und Erdalkalitionen, können die Austauscher mit Kohlensäure allein nicht wirksam regeneriert werden /64/. Die Desorption der Schwermetalle wird begünstigt, wenn während der Regeneration zusätzlich schwerlösliche basische Verbindungen der Erdalkalimetalle wie CaCO_3 oder $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zugesetzt werden. Dabei entsteht eine $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2^-$ oder $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2^-$ -haltige Lösung, mit der die Austauscher direkt in die Erdalkaliform überführt werden können:



Vorteilhaft wirkt sich dabei die Tendenz vieler Schwermetalle zur Bildung schwerlöslicher basischer Salze aus, die unter den Bedingungen der Regeneration ausfallen können:



Die Aufkonzentrierung der Schwermetalle in der Lösung ist somit begrenzt. Daher bleibt ein treibendes Konzentrationsgefälle zwischen Austauscher und Lösung aufrechterhalten, das die Desorption der Schwermetalle begünstigt

3. Theoretische Beschreibung der Lösungs- und Austauschgleichgewichte

3.1 Charakterisierung des Mehrphasensystems

Wie die Beispiele im vorigen Kapitel zeigen, muß für die mathematische Beschreibung der Gleichgewichte ein System betrachtet werden, in dem sich ein schwach saures Austauscherharz in Kontakt mit einer wäßrigen Lösung befindet, die neben den gelösten Ionen auch schwerlösliche Verbindungen in suspendierter Form enthalten kann. Weiterhin kann ein Gasaustausch zwischen der Lösung und einer CO_2 -haltigen Gasatmosphäre erfolgen, so daß das zu betrachtende System durch folgende Phasen gekennzeichnet ist:

1. Gasatmosphäre mit CO_2 -Partialdruck $p(\text{CO}_2)$
2. Wäßrige Lösung mit den gelösten Ionenspezies und Ionenassoziaten (Komplexverbindungen)
3. Schwach saurer Kationenaustauscher mit Gegen- und Coionen
4. Schwerlösliche Salze (z.B. CaCO_3 , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)

Zur vollständigen Beschreibung der Gleichgewichtslage des Gesamtsystems müssen die folgenden Teilgleichgewichte simultan erfüllt sein:

1. Stoffaustausch von CO_2 zwischen Lösung und Gasphase
2. Dissoziation und Komplexbildung in der Lösung
3. Stoffaustausch zwischen Harz und Lösung
4. Löslichkeit der schwerlöslichen Salze in Wasser

Im Gleichgewicht muß außerdem sowohl die Lösungsphase als auch die Harzphase elektroneutral sein, d.h. die Summe der Kationen- und Anionenäquivalente muß Null ergeben.

3.2. Berechnung des Gleichgewichtszustands in der Lösung

Wird ein Austauscher in beliebiger Beladungsform in Kontakt mit einer salzhaltigen wäßrigen Lösung gebracht, so verteilen sich die Ionen und Molekülspezies entsprechend ihren Affinitäten auf die Phasen Austauscher und Lösung. Der Kationenaustausch an schwach sauren Harzen verändert die Konzentration der Metallionen und Protonen in der Lösung, wobei die Dissoziations- und Löslichkeitsgleichgewichte beeinflusst werden. Eine wesentliche Rolle spielt dabei das Verhalten der Kohlensäure. Diese ist in natürlichen Wässern durch den Kontakt mit der Atmosphäre und durch die Bodenpassage bereits in geringen Konzentrationen gelöst und wird bei der Regeneration mit CO_2 zusätzlich in

das System eingebracht.

Der Gleichgewichtszustand in der Lösung kann unabhängig von der Harzphase über das Gleichgewichtssystem der Kohlensäure und eine Ladungsbilanz beschrieben werden /6,65,66/. In der Wasserchemie ist üblich, die Ladungsbilanz über den "m-Wert" zu beschreiben. Unter Vernachlässigung von Metallkomplexen gilt:

$$m = \sum_i z_i(K) c_i(tK) - \sum_j z_j(A) c_j(tA) = c(\text{HCO}_3^-) + 2 c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) \quad (3.1)$$

Hierin bezeichnen $c(tK)$ bzw. $c(tA)$ die Gesamtkonzentrationen (t =total) der Kationen bzw. Anionen starker Elektrolyte. Der m -Wert kann als Ladungsbilanz der Gesamtkonzentration starker Elektrolyte definiert werden und ist dann auch zahlengleich mit der Ladungsbilanz der schwachen Elektrolyte. Der Vorteil dieser Auftrennung besteht darin, daß der m -Wert mit Hilfe einer chemischen Wasseranalyse aus der Gesamtkonzentration der starken Elektrolyte bestimmt werden kann. Er ist nicht von der Lage der chemischen Gleichgewichte abhängig, daher gelingt eine Charakterisierung der Lösung, ohne die genaue Verteilung einzelner Ionenspezies zu kennen. Im mittleren pH-Bereich ist der m -Wert unter Vernachlässigung der meist geringen Konzentrationen an Carbonat-, Hydroxyl- und Wasserstoffionen näherungsweise gleich der Konzentration an Hydrogencarbonationen.

Die Löslichkeit von CO_2 in Wasser kann über das HENRY'sche Gesetz berechnet werden. Danach ist die Konzentration an physikalisch gelöstem CO_2 über die HENRY-Konstante mit dem CO_2 -Partialdruck in der Gasphase verknüpft:

$$c(\text{CO}_2) = K_{\text{Hy}} p(\text{CO}_2) \quad (3.2)$$

Mit den Abkürzungen zum Gleichgewichtssystem der Kohlensäure /6,65/

$$\phi = \frac{K_1^* c(\text{H}^+) + 2}{K_2^* c(\text{H}^+)^2} \quad (3.3)$$

$$\Delta = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{W}}^*}{c(\text{H}^+)} - c(\text{H}^+) \quad (3.4)$$

läßt sich die folgende Basisgleichung angeben, die den m-Wert mit dem CO_2 -Partialdruck und der Konzentration der Wasserstoffionen verknüpft:

$$m = p(\text{CO}_2) K_{\text{H}}^* \cdot \Delta \quad (3.5)$$

K_1^* und K_2^* sind die Konstanten für die Bildung der Hydrogencarbonationen bzw. der Kohlensäure aus Wasserstoff- und Carbonationen, K_{W}^* das Ionenprodukt des Wassers. Diese Konstanten sind sowohl von der Temperatur wie auch von der Ionenstärke abhängig und können aus den für 25 °C und auf Ionenstärke $I = 0$ mol/l extrapolierten thermodynamischen Konstanten berechnet werden. Die Berücksichtigung des Ionenstärkeeinflusses erfolgt über die individuellen Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionenspezies, während die Temperaturabhängigkeit über eine VAN'T-HOFF-Beziehung /66,67/ berechnet wird. Für den Einfluß der Ionenstärke gilt am Beispiel der Bildungskonstante K_1^* die Verknüpfung:

$$K_1^*(25; I) = K_1^*(25; 0) \frac{\gamma(\text{H}^+) \gamma(\text{CO}_3^{2-})}{\gamma(\text{HCO}_3^-)} \quad (3.6)$$

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten kann mit Hilfe der DEBYE-HÜCKEL Gleichung

$$\log \gamma(i) = - \frac{A' z(i)^2 \sqrt{I}}{1 + B' a(i) \sqrt{I}} \quad (3.7)$$

erfolgen, worin I als Ionenstärke definiert ist:

$$I = 0.5 \sum z(i)^2 c(i) \quad (3.8)$$

A' und B' sind von der Temperatur abhängige Konstanten, $\hat{a}(i)$ ist der "ion-size"-Parameter /66/.

Mit Hilfe der Beziehung 3.5 kann die Konzentration der H^+ - Ionen bzw. der pH-Wert bei vorgegebenen Werten von $p(CO_2)$ in Abhängigkeit vom m-Wert ermittelt werden. Da der m-Wert laut Definition einerseits die Änderungen der Kohlensäurespezies, andererseits aber auch die Änderungen der Konzentrationen der starken Elektrolyte im System erfaßt, stellt er eine unabhängige Variable dar, über die die Veränderungen der Lösungszusammensetzung in einer gemeinsamen Größe zusammengefaßt sind.

Werden über die in Gleichung 3.1 genannten Spezies hinaus zusätzlich Metallkomplexe schwacher Säuren berücksichtigt, z.B. Carbonatkomplexe des Calciums, so erhält man für die Seite der schwachen Elektrolyte /66/:

$$m = c(HCO_3^-) + 2 c(CO_3^{2-}) + c(CaHCO_3^+) + 2 c(CaCO_3^0) + c(OH^-) - c(H^+) \quad (3.9)$$

Die Carbonatkomplexe gehen als Summanden mit den Ladungszahlen der in ihnen enthaltenen Anionen in die Bilanz ein. Die Berücksichtigung der Komplexe übt jedoch keinen Einfluß auf den m-Wert aus, d.h. die Ladungsbilanz der starken Elektrolyte bleibt unverändert. Das gilt, wie von EBERLE /66/ gezeigt wird, auch für Komplexe starker Säuren wie " $CaSO_4^0$ ".

Für das hier betrachtete Beispiel ergibt sich für den Äquivalenzfaktor in Gleichung 3.5 nach der Erweiterung der Ausdruck

$$\phi = \frac{K_1^* c(H^+) + 2 + c(Ca^{2+}) [K_3^* c(H^+) + 2 K_4^*]}{K_2^* c(H^+)^2} \quad (3.10)$$

K_3^* und K_4^* bezeichnen die Bildungskonstanten der Carbonatkomplexe " $CaHCO_3^+$ " und " $CaCO_3^0$ ". Die Beziehung 3.5 erlaubt die Berechnung des pH-Wertes als Funktion der Gesamtkonzentration der Metallionen bei

konstanter Anionenkonzentration oder die Berechnung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration der Anionen starker Elektrolyte bei konstantem Gehalt an Metallionen für einen vorgegebenen CO_2 -Partialdruck.

In Systemen, die Erdalkali- oder Schwermetallionen enthalten, kann deren Konzentration durch die Ausfällung schwerlöslicher fester Phasen begrenzt sein. Die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen erfolgt über das Löslichkeitsprodukt. Für die Löslichkeit von CaCO_3 gilt beispielsweise

$$L^*(\text{CaCO}_3) = c(\text{Ca}^{2+}) c(\text{CO}_3^{2-}) \quad (3.11)$$

Auch das Löslichkeitsprodukt ist wieder eine von Temperatur und Ionenstärke abhängige Größe. Die Berechnung der Gleichgewichtslage von Systemen bei Gegenwart schwerlöslicher Verbindungen ist in anderen Arbeiten /6,33,68/ ausführlich diskutiert, so daß auf weitergehende Betrachtungen an dieser Stelle verzichtet wird.

3.3. Theorie zur Lage des Gleichgewichts zwischen Lösung und Austauschharz

3.3.1 Modellvorstellung für binäre Systeme H^+ - Metallion

Zur Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte zwischen Austauschharz und Lösung wird ein Oberflächenkomplexbildungsmodell von DAVIS, JAMES und LECKIE /48,49/ verwendet. Das Modell wurde bisher ausschließlich auf oxidische Mineralien wie Al_2O_3 zur Beschreibung einfacher Sorptionsgleichgewichte von einzelnen Ionen angewendet. Diese Austauscher besitzen eine meßbare innere Oberfläche mit geordneter Struktur, deren Größe ein Maß für die Sorptionskapazität darstellt. Die reaktiven Ankergruppen an der Oberfläche entstehen durch Adsorption von Wassermolekülen. Durch Protolysereaktionen kann dann je nach pH-Wert der Lösung eine positiv oder negativ geladene Oberfläche entstehen, an die entweder Anionen oder Kationen angelagert werden können. Die Anlagerung der Gegenionen wird als Oberflächenkomplexbildung aufgefaßt und führt zur Ausbildung von elektrostatischen Doppelschichten.

Im Gegensatz zu den mineralischen Austauschern kann ein Kunstharz-ionenaustauscher als eine Riesenmolekel betrachtet werden, die im Innern keine geordneten Strukturen aufweist. Die Anwendung des Modells der Oberflächenkomplexbildung erfordert daher die Annahme einer fiktiven Oberfläche. Die Eigenschaften dieser Austauscher ähneln denen von Polysäuren. In Kontakt mit einer Elektrolytlösung, die andere Gegenionen als das Harz selbst enthält, gibt das Harz einen Teil seiner ursprünglichen Gegenionen ab und nimmt eine äquivalente Menge an Gegenionen aus der Lösung auf. Daneben kommt es zu einer Aufnahme von Lösungsmittel, die zu einer Quellung des Harzes führt. In diesem Zustand kann ein schwach saures Harz als ein poröses System mit einer scheinbaren inneren Oberfläche aufgefaßt werden. Die Oberfläche wird gebildet durch das Kohlenwasserstoffgerüst und die funktionellen Gruppen sowie durch adsorptiv gebundene Wassermoleküle, die die elektrostatische Abstoßung zwischen den gleichsinnig geladenen Festionen verringern. Die Zwischenräume zwischen dem Maschenwerk des Gerüsts sind mit Elektrolytlösung gefüllt und stellen die Poren dar, ohne Rücksicht auf deren geometrische Form.

Für die weiteren Ableitungen soll die Oberfläche des Harzes idealisiert als ebene Wand betrachtet werden. Die Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Darstellung des Modellsystems. Je nach pH-Wert der Lösung und der Ionenstärke dissoziieren die Carboxylgruppen an der Oberfläche, wodurch ein negatives Oberflächenpotential entsteht. Die Gegenionen unterliegen so einer elektrostatischen Anziehung, während die gleichsinnig geladenen Coionen abgestoßen werden. Angezogene Gegenionen werden über eine Ionenpaarbindung an die funktionellen Gruppen angelagert und gleichen somit einen Teil der negativen Oberflächenladungen aus. Die Bindung soll in einer oberflächennahen Ebene mit einem für jedes Metallion charakteristischen Abstand zur Oberfläche in einer Äquipotentialfläche erfolgen, wodurch eine geordnete Doppelschicht ausgebildet wird. Die an der Oberfläche noch vorhandenen negativen Überschussladungen werden in einer an die geordnete Doppelschicht anschließende diffuse Ladungsverteilung von Gegenionen und Coionen kompensiert, so daß das elektrische Potential in der diffusen Doppelschicht von der Oberfläche zur Porenlösung hin kontinuierlich bis auf Null abnimmt. Die Harzphase erscheint somit nach außen hin als elektroneutral. Das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen Harz und Lösung wird weitgehend durch die Dissoziation der Carboxylgruppen an der Oberfläche bestimmt, so daß den Protonen die Rolle der potentialbestimmenden Ionen zukommt.

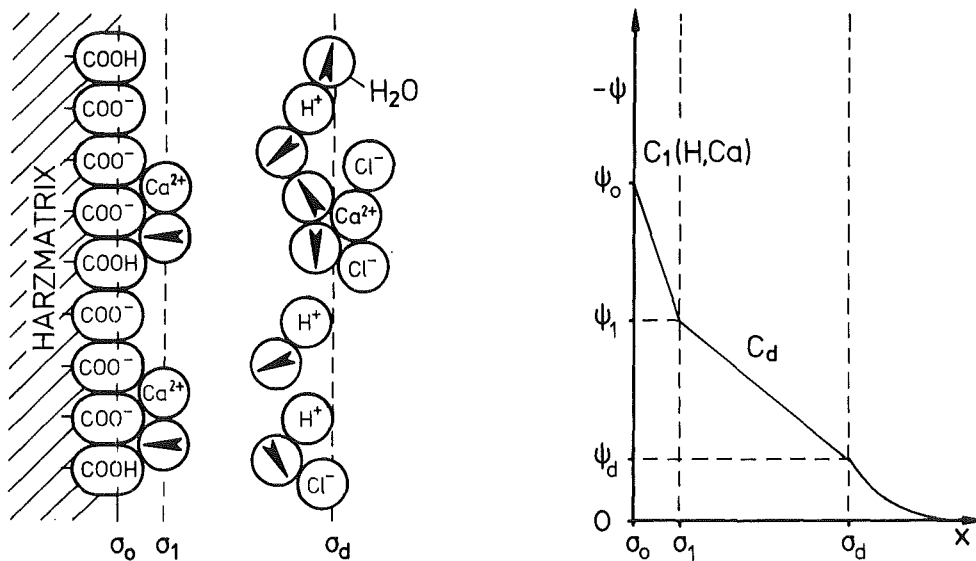


Abb.3.1: Schematische Darstellung des Modellsystems

3.3.2 Ableitung der Gleichgewichtsbeziehungen

Zur Formulierung der Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Austauscher und Lösung werden folgende Annahmen getroffen:

- a) Quellungsveränderungen während des Austausches werden vernachlässigt.
- b) Die Ankergruppen sind in einer ebenen Oberfläche angeordnet.
- c) Ausschluß von Blockiereffekten; im Gleichgewicht sollen sich die Gegenionen gleichmäßig innerhalb der Harzphase verteilen, so daß sich ein ausgeglichenes Beladungsprofil einstellt.
- d) Zur Beschreibung der Sorption ein- und zweiwertiger Gegenionen wird das Harz als zweiwertige Säure " $R(\text{COOH})_2$ " aufgefaßt.
- e) Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen benachbarten Oberflächengruppen oder den gleichsinnig geladenen Gegenionen bleiben unberücksichtigt.
- f) Die Aktivitätskoeffizienten in der Harzphase werden gleich "1" gesetzt.

Die Bindung der Wasserstoffionen an der inneren Oberfläche des Harzes wird als lokale Gleichgewichtsreaktion dargestellt und über das Massenwirkungsgesetz beschrieben:



$$K_H = \frac{c(R(\text{COOH})_2)}{c(R(\text{COO})_2^{2-}) c(\text{H}_0^+)^2} \quad (3.13)$$

K_H ist die Bildungskonstante für die Sorption der Wasserstoffionen, $c(\text{H}_0^+)$ bezeichnet die lokale Gleichgewichtskonzentration der Wasserstoffionen an der Oberfläche unter dem Einfluß des elektrischen Feldes. Die Verknüpfung dieser lokalen Konzentration mit der in der

freien Lösung liefert die BOLTZMANN-Verteilung. Sie gibt die Konzentration eines Ions "i" an einer beliebigen Stelle "x" im elektrischen Feld als Funktion des dort herrschenden Potentials und der Konzentration in der Lösung an:

$$c(i)_x = c(i) \exp\left(-\frac{z(i) F}{RT} \psi_x\right) \quad (3.14)$$

ψ_x ist das Potential an der Stelle x, $c(i)$ ist die Konzentration des Ions "i" in der freien Lösung außerhalb des Feldes. Für die Konzentration der Protonen an der Oberfläche resultiert damit:

$$c(H^+)_o = c(H^+) \exp\left(-\frac{F}{RT} \psi_o\right) \quad (3.15)$$

Mit dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich schließlich für die Konzentration der undissoziierten funktionellen Gruppen an der Oberfläche:

$$c(R(COOH)_2) = K_H c(R(COO)_2^{2-}) c(H^+)^2 \exp\left(-\frac{2F}{RT} \psi_o\right) \quad (3.16)$$

Die Sorption der Metallionen in der oberflächennahen geordneten STERN-Schicht wird in gleicher Weise betrachtet. Ist "A" ein beliebiges zweiwertiges Metallion, so läßt sich die folgende Reaktionsgleichung formulieren:



In dem so entstehenden Oberflächenkomplex sind die Gegenionen räumlich von den Ankergruppen getrennt und bilden eine Ebene mit einem charakteristischen mittleren Potential ψ_1 . Die Konzentration der Gegenionen in dieser Ebene wird wiederum über die BOLTZMANN-Verteilung ermittelt. Die Gleichgewichtsbeziehung für die STERN-Schicht lautet somit:

$$c(R(COO)_2A) = K_A c(R(COO)_2^{2-}) c(A^{2+}) \exp\left(-\frac{2F}{RT} \psi_1\right) \quad (3.18)$$

Die in den einzelnen Doppelschichten vorhandenen Ladungen werden als zueinander parallel betrachtet, wodurch die Analogie zum Plattenkondensator hergestellt ist. Für die geordnete STERN-Schicht gilt damit unter der Annahme einer konstanten Kapazität:

$$(\psi_0 - \psi_1) C_1 = \sigma_0 \quad (3.19)$$

Für die diffuse Doppelschicht gilt analog:

$$(\psi_1 - \psi_d) C_d = -\sigma_d \quad (3.20)$$

Zur Wahrung der Elektroneutralität müssen die negativen Ladungen an der Oberfläche durch die Ladungen der Gegenionen in den einzelnen Doppelschichten ausgeglichen werden:

$$\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_d = 0 \quad (3.21)$$

Zur Bilanzierung der Ladungen werden die Konzentrationen der Oberflächenkomplexe auf eine fiktive Harzoberfläche bezogen. Als Ladungsträger an der Oberfläche zählen die dissoziierten Ankergruppen und die mit Metallionen komplexierten Gruppen. Für die Ladungsdichte σ_0 in der Oberflächenebene ergibt sich damit:

$$\sigma_0 = B [-2 c(\text{R}(\text{COO})_2^-) - 2 c(\text{R}(\text{COO})_2\text{A})] \quad (3.22)$$

Der Faktor B dient zur Umrechnung der molaren Konzentrationen auf die Oberflächenladungsdichte und ist definiert als

$$B = \frac{L F}{S A_0} \quad (3.23)$$

Darin bezeichnen "F" die FARADAY-Konstante, " A_0 " einen Oberflächenparameter, "L" das Lösungsvolumen und "S" die Harzmenge, mit der die Lösung in Kontakt steht. Die Ladungsdichte σ_1 in der STERN-Schicht

wird über die Ladungsäquivalente der als Komplex gebundenen Metallionen erhalten:

$$\sigma_1 = B [+2 c(R(COO)_2A)] \quad (3.24)$$

Die Ladungsdichte in der diffusen Doppelschicht ergibt sich aus der klassischen Theorie von GOUY und CHAPMAN. Durch Integration über die gesamte Dicke der Doppelschicht gilt nach HUNTER /69/:

$$\sigma_d = \int_d^{\infty} \epsilon \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = - \epsilon \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=d} \quad (3.25)$$

Der Potentialgradient $d\psi/dx$ wird nach /69/ durch Integration der POISSON-BOLTZMANN-Verteilung erhalten und lautet:

$$\frac{d\psi}{dx} = \sqrt{\frac{2RT}{\epsilon} \sum_i c(i) \left[\exp\left(-\frac{z(i)F}{RT} \psi\right) - 1 \right]} \quad (3.26)$$

Damit folgt als Berechnungsgleichung für σ_d :

$$\sigma_d = \sqrt{2RT\epsilon \sum_i c(i) \left[\exp\left(-\frac{z(i)F}{RT} \psi_d\right) - 1 \right]} \quad (3.27)$$

Zur vollständigen Beschreibung der Gleichgewichte müssen auch die Konzentrationen der Gegenionen in der diffusen Doppelschicht bekannt sein. Die Oberflächenladungsäquivalente dieser Gegenionen können über die Gleichung 3.28 berechnet werden, indem über die gesamte Dicke der diffusen Ladungsverteilung integriert wird:

$$\Gamma(i)_d = \int_d^{\infty} [c(i)_{\psi} - c(i)] dx \quad (3.28)$$

Nach Umrechnung der oberflächenbezogenen Ladungsäquivalente in molare

Konzentrationen folgt die Beziehung:

$$c(i)_d = \frac{S A_o \Gamma(i)_d}{L z(i)} \quad (3.29)$$

Mit der BOLTZMANN-Verteilung

$$c(i)_\psi = c(i) \exp\left(-\frac{z(i) F}{RT} \psi\right) \quad (3.30)$$

der Abkürzung $A = F/RT$ und der Substitution

$$dx = \frac{d\psi}{\sqrt{2RT/\epsilon \sum_j c(j) [\exp(-A z(j)' \psi) - 1]}} \quad (3.31)$$

ergibt sich damit die folgende nur numerisch lösbare Integralgleichung:

$$c(i)_d = \frac{S A_o}{L z(i)} \int_{\psi_d}^0 \frac{c(i) [\exp(-A z(i)' \psi) - 1]}{\sqrt{2RT/\epsilon \sum_j c(j) [\exp(-A z(j)' \psi) - 1]}} d\psi \quad (3.32)$$

Für einen symmetrischen Elektrolyten kann jedoch eine explizite Lösung angegeben werden, die zur Berechnung der unspezifisch sorbierten Gegenionen herangezogen werden soll:

$$c(i)_d = \frac{2 S A_o c(i)}{L z(i)} \sqrt{\frac{RT\epsilon}{2F^2 I}} [\exp(-0.5 z(i) A \psi_d) - 1] \quad (3.33)$$

Für das Verhältnis der Konzentrationen zweier unterschiedlich geladener Gegenionen "j" und "i" in der Doppelschicht ergibt sich damit in erster Näherung:

$$\frac{c(j)_d}{c(i)_d} = \frac{z(i) c(j) [\exp(-0.5 z(j) A \psi_d) - 1]}{z(j) c(i) [\exp(-0.5 z(i) A \psi_d) - 1]} \quad (3.34)$$

Ionen mit gleicher Wertigkeit verteilen sich demnach entsprechend dem Verhältnis ihrer Konzentrationen in der freien Lösung auf die diffuse Doppelschicht. Bei unterschiedlich geladenen Gegenionen wird das Ion mit der höheren Ladung bevorzugt. Die Tabelle 3.1 zeigt die nach Gleichung 3.32 exakt und die in erster Näherung nach Gleichung 3.33 berechneten Konzentrationsverhältnisse für unterschiedlich geladene Gegenionen in Abhängigkeit vom Doppelschichtpotential am Beispiel einer Elektrolytlösung mit 20 mmol/l NaCl und 20 mmol/l CaCl₂.

Tabelle 3.1: Verhältnis der Konzentrationen ein- und zweiwertiger Gegenionen in der diffusen Ladungsverteilung als Funktion des Potentials, $c(\text{NaCl}) = c(\text{CaCl}_2) = 20 \text{ mmol/l}$

ψ_d in V	$c(\text{Na}^+)_d / c(\text{Ca}^{2+})_d$		rel. Abweich. in %
	Gl. 3.32	Gl. 3.33	
-0.002	0.9803	0.9805	0.02
-0.005	0.9500	0.9514	0.15
-0.010	0.8975	0.9030	0.61
-0.020	0.7878	0.8078	2.54
-0.025	0.7316	0.7614	4.07
-0.050	0.4630	0.5486	18.49
-0.100	0.1326	0.2500	88.54

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die relative Abweichung zwischen der exakten Berechnung nach Gleichung 3.32 und der Näherung nach Gleichung 3.33 mit zunehmendem Potential ansteigt und bei -0.100 Volt ca. 88.5 % beträgt. Unterhalb einer relativen Abweichung von 5 % läßt sich die Näherung unter der Annahme eines symmetrischen Elektrolyten nur bis zu einem Doppelschichtpotential von ca. -25 mV anwenden.

Die zur Kompensation der negativen Oberflächenladungen in der diffusen Doppelschicht erforderliche Äquivalentmenge an Gegenionen ergibt sich zu

$$\sum_i z(i) c(i)_d = \frac{\sigma_d}{B} \quad (3.35)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung 3.34 und der Abkürzung

$$F(j;i) = \frac{[\exp(-0.5 z(j) A \psi_d) - 1]}{[\exp(-0.5 z(i) A \psi_d) - 1]} \quad (3.36)$$

resultiert daraus der folgende Ausdruck zur Berechnung der molaren Konzentration des in der diffusen Doppelschicht unspezifisch sorbierten Gegenions "i":

$$c(i)_d = \frac{c(i)}{z(i) B} \frac{\sigma_d}{\sum_j c(j) F(j;i)} \quad (3.37)$$

Zur Berechnung der Gesamtbeladungen des Harzes wird schließlich über die Ladungsäquivalente der einzelnen spezifisch und unspezifisch gebundenen Gegenionen bilanziert:

$$q(H^+) = \frac{L}{S} [2 c(R(COOH)_2) + c(H^+)_d] \quad (3.38)$$

$$q(A^{2+}) = \frac{L}{S} [2 c(R(COO)_2A) + 2 c(A^{2+})_d] \quad (3.39)$$

3.3.3 Erweiterung der Theorie auf Mehrkomponentensysteme

Zur Beschreibung der Sorption von miteinander konkurrierenden unterschiedlichen Metallionen werden die Gegenionen in verschiedenen oberflächenparallelen Ebenen lokalisiert, da sie aufgrund ihrer Ionenradien und Hydrathüllen unterschiedlich nahe an die Oberfläche angelagert werden können. Diese Vorstellung entspricht der Natur von chemischen Verbindungen, in denen die Abstände zwischen den Atomen und Molekülen fest vorgegeben sind. In Abbildung 3.2 ist der Potentialverlauf unter der Annahme von zwei geordneten Sorptionschichten schematisch dargestellt.

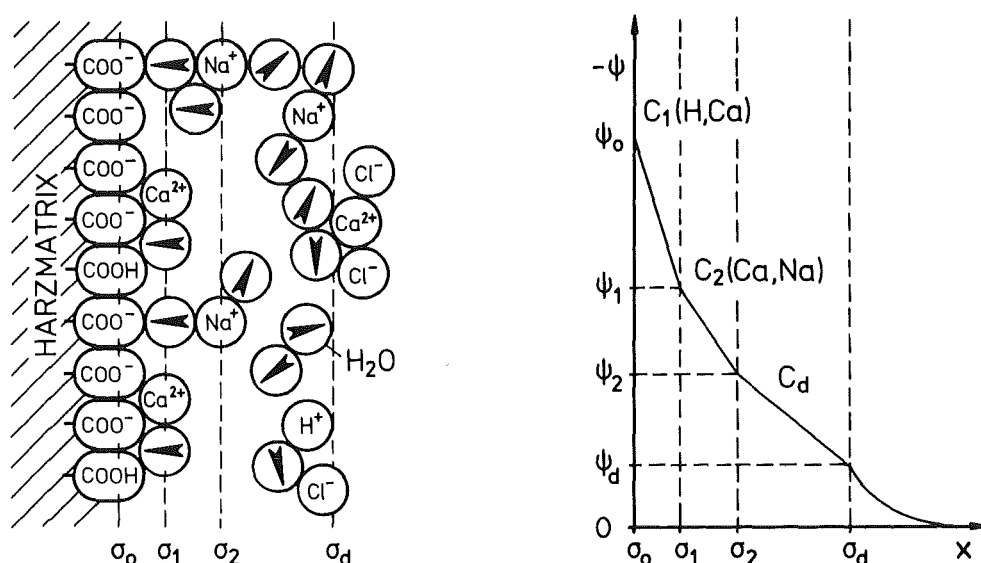


Abb.3.2: Ionenanordnung und Potentialverlauf unter Annahme zweier geordneter Sorptionsschichten an der Oberfläche

Werden "m" geordnete Sorptionsschichten mit dem Index "n" ($1 \leq n \leq m$) angenommen, so sind die Ladungsdichten in den einzelnen Ebenen über die Kapazitäten der Doppelschichten mit den Potentialen auf folgende Weise verknüpft:

$$\sigma_0 = C_1 (\psi_0 - \psi_1) \quad (3.40)$$

$$\sigma_1 = C_1 (\psi_1 - \psi_0) + C_2 (\psi_1 - \psi_2) \quad (3.41)$$

$$\sigma_n = C_n (\psi_n - \psi_{n-1}) + C_{n+1} (\psi_n - \psi_{n+1}) \quad (3.42)$$

$$\sigma_m = C_m (\psi_m - \psi_{m-1}) + C_d (\psi_m - \psi_d) \quad (3.43)$$

$$\sigma_d = C_d (\psi_d - \psi_m) \quad (3.44)$$

In diesen Kondensatorgleichungen ist die Elektroneutralitätsbedingung bereits berücksichtigt. Die Ladungsbilanzen für die einzelnen Sorptionschichten stellen sich wie folgt dar:

$$\sigma_o = B [-2 c(\text{R}(\text{COO})_2^{2-}) - 2 \sum_n \sum_i c(\text{R}(\text{COO})_2 \text{A}_i)_n + c(\text{R}(\text{COO})_2 \text{B}_{i,2})_n] \quad (3.45)$$

$$\sigma_n = B [+2 \sum_i c(\text{R}(\text{COO})_2 \text{A}_i)_n + c(\text{R}(\text{COO})_2 \text{B}_{i,2})_n] \quad (3.46)$$

$$\sigma_d = \sqrt{2RT\epsilon \sum_i c(i) \left[\exp\left(-\frac{z(i)F}{RT} \psi_d\right) - 1 \right]} \quad (3.47)$$

Darin bezeichnen die "A_i" zweiwertige Gegenionen und die "B_i" jeweils einwertige Ionen. In den Bilanzgleichungen wird berücksichtigt, daß zwei unterschiedliche Ionen auch in der gleichen Ebene gebunden sein können, d.h. es ist nicht zwingend notwendig, daß sie in verschiedenen Ebenen lokalisiert sein müssen. Die Konzentrationen der Oberflächenkomplexe in den jeweiligen Sorptionschichten "n" berechnen sich über die Beziehungen

$$c(\text{R}(\text{COO})_2 \text{A}_i)_n = K_A c(\text{R}(\text{COO})_2^{2-}) c(\text{A}_i^{2+}) \exp\left(-\frac{2F}{RT} \psi_n\right) \quad (3.48)$$

bzw.

$$c(\text{R}(\text{COO})_2 \text{B}_{i,2})_n = K_B c(\text{R}(\text{COO})_2^{2-}) c(\text{B}_i^+)^2 \exp\left(-\frac{2F}{RT} \psi_n\right) \quad (3.49)$$

Für die Konzentration der undissoziierten Carboxylgruppen in der Oberflächenebene gilt analog:

$$c(\text{R}(\text{COOH})_2) = K_H c(\text{R}(\text{COO})_2^{2-}) c(\text{H}^+)^2 \exp\left(-\frac{2F}{RT} \psi_o\right) \quad (3.50)$$

Für die molaren Konzentrationen der unspezifisch sorbierten Gegenionen gilt:

$$c(i)_d = \frac{c(i)}{z(i)} B \frac{\sigma_d}{\sum_j c(j) F(j;i)} \quad (3.51)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen läßt sich unter Berücksichtigung der Stoff- und Ladungsbilanzen ein nichtlineares Gleichungssystem aufstellen, das mit Hilfe eines iterativen Lösungsverfahrens numerisch gelöst werden kann. Hierzu wurde das von EBERLE und HENNES /67,70/ entwickelte Rechenprogramm MULTI4 auf die Berechnung von Sorptionsgleichgewichten an schwach sauren Ionenaustauschern erweitert. Eine ausführliche Programmbeschreibung ist im Anhang A enthalten.

3.3.4 Herleitung von Beziehungen zur Bestimmung der Modellparameter aus experimentellen Gleichgewichtsdaten

Zur Vorausberechnung der Gleichgewichtslage zwischen Harz und Lösung müssen die Modellparameter aus Versuchsergebnissen bestimmt werden. Die Berechnung eines ternären Gleichgewichtssystems aus H^+ -Ionen und den Metallionen "A" und "B" erfordert die Kenntnis der folgenden Modellparameter:

- Assoziationskonstante für die Oberflächenprotonierung: K_H
- Komplexbildungskonstanten für die Sorption der Metallionen: K_A ; K_B
- Oberflächenparameter: A_0
- Kapazitäten der elektrischen Doppelschichten: C_1 ; C_2 ; C_d

Wird das Metallion "A" als zweiwertig und "B" als einwertig angenommen und gelte die Selektivitätsreihe

$$H^+ > A^{2+} > B^+,$$

so kann vorausgesetzt werden, daß "A" näher als "B" an der Oberfläche in der ersten Doppelschicht lokalisiert ist. Die Konzentrationen der an die Oberfläche gebundenen Gegenionen können damit über die Gleichungen 3.48, 3.49 und 3.50 berechnet werden. Für das Verhältnis der Komplexbildungskonstanten K_H zu K_A läßt sich daraus die folgende Beziehung ableiten:

$$K_A^H = \frac{K_H}{K_A} = Q_A^H \exp(2A\psi_0 - 2A\psi_1) \quad (3.52)$$

Darin bezeichnet Q_A^H einen Selektivitätskoeffizienten, der durch den Ausdruck

$$Q_A^H = \frac{c(R(COOH)_2) c(A^{2+})}{c(R(COO)_2A) c(H^+)^2} \quad (3.53)$$

definiert ist. Werden die in der diffusen Ladungsverteilung

eingebundenen Gegenionenäquivalente gegenüber den als Komplex gebundenen vernachlässigt, d.h.

$$c(\text{H}^+)_{\text{d}} \ll 2 c(\text{R}(\text{COOH})_2) \quad (3.54)$$

und

$$2 c(\text{A}^{2+})_{\text{d}} \ll 2 c(\text{R}(\text{COO})_2\text{A}), \quad (3.55)$$

so ergibt sich aus den Gleichungen 3.38 und 3.39 näherungsweise:

$$c(\text{R}(\text{COOH})_2) \approx 0.5 q(\text{H}^+) \frac{S}{L} \quad (3.56)$$

$$c(\text{R}(\text{COO})_2\text{A}) \approx 0.5 q(\text{A}^{2+}) \frac{S}{L} \quad (3.57)$$

Der Faktor "0.5" resultiert aus der Annahme, daß der Austauscher als zweiwertige Säure betrachtet wird. Mit Hilfe dieser Substitutionen läßt sich die Beziehung 3.53 nach Logarithmieren und Einführen der Näherung $\text{pH} \approx -\log c(\text{H}^+)$ umformen in:

$$\log Q_{\text{A}}^{\text{H}} = 2 \text{pH} + \log \frac{q(\text{H}^+)}{q(\text{A}^{2+})} + \log c(\text{A}^{2+}) \quad (3.58)$$

Die Gleichung verknüpft den Logarithmus des Selektivitätskoeffizienten für das Austauschgleichgewicht der Ionen H^+ und A^{2+} mit experimentell meßbaren Konzentrationen und Beladungen. In Gleichung 3.52 ist ein weiterer Zusammenhang zwischen dem Selektivitätskoeffizienten und den Oberflächenkomplexbildungskonstanten K_{H} und K_{A} angegeben. Nach Logarithmieren wird daraus:

$$\log Q_{\text{A}}^{\text{H}} = \log K_{\text{A}}^{\text{H}} - 0.4343 \cdot 2A (\psi_0 - \psi_1) \quad (3.59)$$

Die Potentialdifferenz in der STERN-Schicht kann mit Hilfe der Gleichungen 3.40 und 3.45 wie folgt beschrieben werden:

$$(\psi_0 - \psi_1) = \frac{B}{C_1} [-2 c(\text{R}(\text{COO})_2^{\text{2-}}) - 2 c(\text{R}(\text{COO})_2\text{A}) - 2 c(\text{R}(\text{COO})_2\text{B}_2)] \quad (3.60)$$

Aus Gründen der Elektroneutralität müssen die Ladungen der dissoziierten Carboxylgruppen den Ladungen der unspezifisch sorbierten Gegenionen in der diffusen Doppelschicht äquivalent sein:

$$2 c(\text{R}(\text{COO})_2^{2-}) = c(\text{H}^+)_{\text{d}} + 2 c(\text{A}^{2+})_{\text{d}} + c(\text{B}^+)_{\text{d}} \quad (3.61)$$

Ist die Konzentration der Wasserstoffionen sehr klein gegenüber den Konzentrationen der Metallionen, so läßt sich der Zusammenhang 3.62 angeben:

$$-2 c(\text{R}(\text{COO})_2^{2-}) - 2 c(\text{R}(\text{COO})_2\text{A}) - 2 c(\text{R}(\text{COO})_2\text{B}_2) \approx -q_{\text{max}} \frac{S}{L} [y(\text{A}^{2+}) + y(\text{B}^+)] \quad (3.62)$$

Darin ist q_{max} die Totalkapazität des Harzes, die der Summe der Ladungsäquivalente der funktionellen Gruppen entspricht. $y(\text{A}^{2+})$ und $y(\text{B}^+)$ bezeichnen jeweils die Äquivalentanteile der Ankergruppen, die durch die Metallionen "A" und "B" abgesättigt sind. Mit Hilfe der Beziehungen 3.60 und 3.62 kann die Gleichung 3.59 schließlich in die folgende Form überführt werden:

$$\log Q_{\text{A}}^{\text{H}} = \log K_{\text{A}}^{\text{H}} + 0.4343 \frac{2F^2 q_{\text{max}}}{A_0 C_1(\text{H}, \text{A}) RT} [y(\text{A}^{2+}) + y(\text{B}^+)] \quad (3.63)$$

Die Gleichung 3.63 stellt eine Basisgleichung für das Modell der Oberflächenkomplexbildung dar, die experimentell ermittelbare Größen mit den Modellkonstanten verknüpft. Die Gleichung beschreibt eine Geradenbeziehung, die einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Selektivitätskoeffizienten und der Summe der Äquivalentbeladungen der Ionen "A" und "B" angibt. Trägt man die Werte von $\log Q_{\text{A}}^{\text{H}}$ über der Summe der Metallbeladungen $y(\text{A}^{2+})$ und $y(\text{B}^+)$ auf, so kann über den Ordinatenabschnitt die Differenz der logarithmischen Bildungskonstanten $\log K_{\text{A}}^{\text{H}} = \log K_{\text{H}} - \log K_{\text{A}}$ und über die Geradensteigung das Produkt der unbekannt Parameter C_1 und A_0 ermittelt werden.

Analoge Zusammenhänge können auch für die zweite, aus den Ebenen "1" und "2" gebildete Doppelschicht abgeleitet werden, in der die Ionen "A" und "B" lokalisiert sind:

$$\log Q_B^A = -\log c(A^{2+}) + \log \frac{q(A^{2+})}{q(B^+)} + 2 \log c(B^+) \quad (3.64)$$

$$\log Q_B^A = \log K_B^A + 0.4343 \frac{2F^2 q_{\max}}{A_0 C_2(A,B) RT} y(B^+) \quad (3.65)$$

Bei Vergleich der Beziehungen 3.63 und 3.65 läßt sich die folgende Systematik erkennen:

Die für eine beliebige STERN-Doppelschicht ermittelten Werte von $\log Q_j^i$ werden als Funktion der Summe der Metallbeladungen der jeweils äußeren Sorptionsebenen immer als Geraden mit positiver Steigung abgebildet, sofern der Anteil der unspezifisch sorbierten Gegenionen gegenüber den spezifisch sorbierten vernachlässigt werden kann. Für den Grenzfall, daß die Ionen "A" und "B" in derselben Ebene gebunden sind, wird der Abstand der als Kondensatorplatten aufgefaßten Doppelschicht gleich Null. Da die Kapazität umgekehrt proportional mit dem Abstand der Sorptionsschichten verknüpft ist, strebt C_2 gegen Unendlich, wodurch die Geradensteigung der Gleichung 3.65 gleich Null wird. Dann gilt

$$\log Q_B^A = \log K_B^A \quad (3.66)$$

Das abgeleitete Modell setzt voraus, daß die oberflächenparallelen Doppelschichten als eine Reihenschaltung von Kondensatoren aufgefaßt werden können. Damit lassen sich die aus binären Gleichgewichtsdaten ermittelten Doppelschichtkapazitäten auf die Berechnung von Mehrkomponentensystemen übertragen. Ob diese Annahme gerechtfertigt ist, muß jedoch noch über die experimentellen Untersuchungen geklärt werden. Für die Gesamtkapazität $C_1(H,B)$ der Kondensatoren mit den Einzelkapazitäten $C_1(H,A)$ und $C_2(A,B)$ gilt:

$$\frac{1}{C_1(H,B)} = \frac{1}{C_1(H,A)} + \frac{1}{C_2(A,B)} \quad (3.67)$$

Sind die Kapazitäten $C_1(H,A)$ und $C_1(H,B)$ für die Sorption der einzelnen Metallionen im Austausch gegen Wasserstoffionen jeweils aus binären Gleichgewichtsuntersuchungen bekannt, so kann die unbekannte Einzelkapazität $C_2(A,B)$ zur Beschreibung der konkurrierenden Sorption über die Beziehung 3.67 berechnet werden.

3.3.5 Darstellung und Diskussion theoretisch berechneter Gleichgewichtskurven

Der Einfluß der Modellparameter auf die Gleichgewichtslage soll im folgenden am Beispiel des Neutralaustauschs von binären Kombinationen ein- und zweiwertiger Metallionen diskutiert werden. Dabei wird vor allem gezeigt, welche Auswirkungen es hat, wenn die Gegenionen in unterschiedlichen Sorptionsschichten angenommen werden.

Unter den Bedingungen des Neutralaustauschs ist die Konzentration der Wasserstoffionen gegenüber den Metallionen vernachlässigbar klein, und die Ankergruppen des Harzes sind vollständig dissoziiert. Weiterhin ist die Konzentration der Ladungsäquivalente der Gegenionen in der Lösung konstant, so daß die Lösungskonzentrationen normiert werden können. Damit eignen sich zur Darstellung der Gleichgewichtslage für binäre Systeme die üblicherweise verwendeten quadratischen Diagramme /6,12/.

Die Abbildungen 3.3 - 3.5 zeigen berechnete Gleichgewichtskurven für den binären Austausch von ein- und zweiwertigen Metallionen bei jeweils gleichen und verschiedenen Ladungszahlen auf der Basis folgender Konstanten:

$$A_o = 900 \text{ m}^2/\text{g}; q_{\text{max}} = 3.20 \text{ meq/g}; \log K_H = 6.0; C_1 = 1000 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2;$$

$$C_d = 20 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2; c(\text{Cl}^-) = 50 \text{ mmol/l}$$

In den einzelnen Abbildungen sind jeweils zwei Diagramme dargestellt. Das linke Diagramm zeigt den Einfluß unterschiedlicher Bildungskonstanten auf den Verlauf der Isothermen, wenn die Gegenionen in der gleichen Sorptionsschicht lokalisiert sind ($C_2(i,j) = \infty$). Das Diagramm rechts verdeutlicht die Abhängigkeit von der Kapazität der STERN-Doppelschicht, wenn die Gegenionen bei jeweils gleich großen Bildungskonstanten ($\log K_j^i = \log K_i - \log K_j = 0$) in unterschiedlichen Ebenen angenommen werden.

- Gegenionen "A" und "C" sind zweiwertig

Die Abbildung 3.3 zeigt Isothermen für den Austausch zwischen zweiwertigen Gegenionen A und C. Sind die Ionen in identischen Ebenen

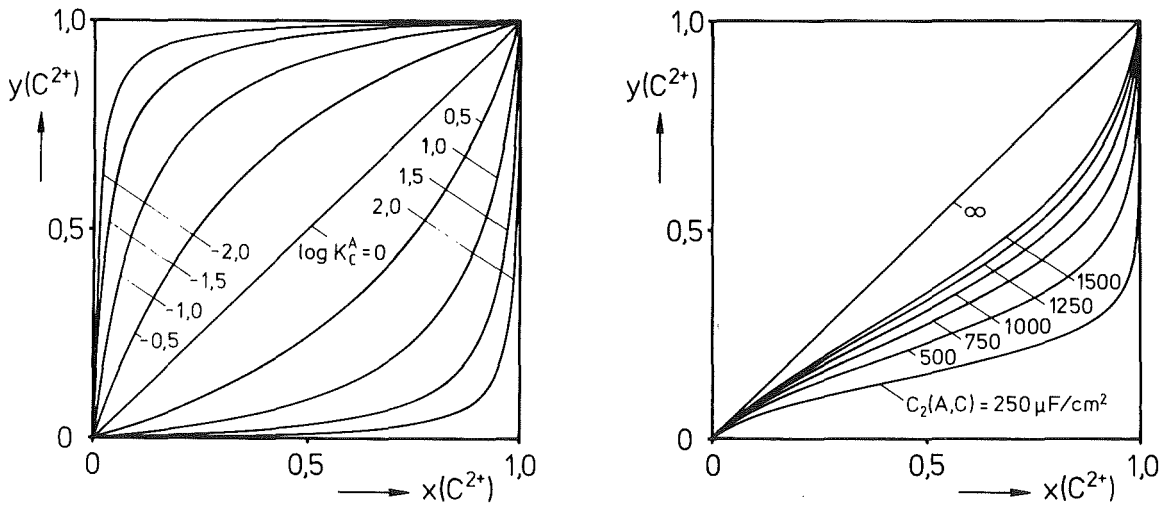


Abb.3.3: Theoretisch berechnete Isothermen für den Neutralaustausch zwischen zweiwertigen Ionen A^{2+} und C^{2+} , $\log K_C = 3.0$,
Diagramm links: $C_2(A,C) = \infty$, Diagramm rechts: $\log K_C^A = 0$

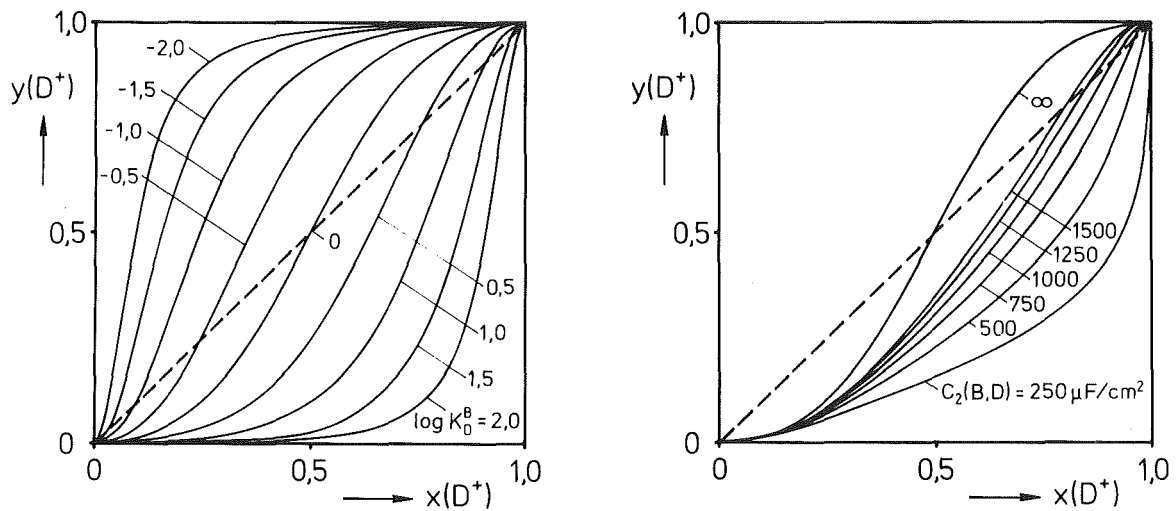


Abb.3.4: Theoretisch berechnete Isothermen für den Neutralaustausch zwischen einwertigen Ionen B^+ und D^+ , $\log K_D = 3.0$,
Diagramm links: $C_2(B,D) = \infty$, Diagramm rechts: $\log K_D^B = 0$

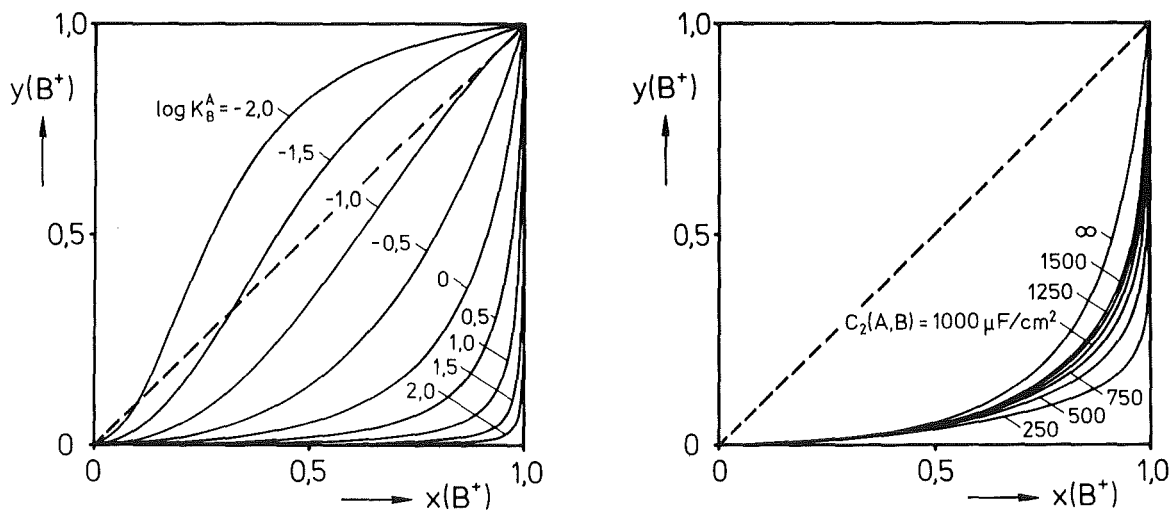


Abb.3.5: Theoretisch berechnete Isothermen für den Neutralaustausch zwischen Ionen A^{2+} und B^+ mit unterschiedlicher Wertigkeit, $\log K_B = 3.0$, Diagramm links: $C_2(A,B) = \infty$, Diagramm rechts: $\log K_B^A = 0$

lokalisiert, so ergeben sich ausschließlich Kurven, die symmetrisch bezüglich der Diagonalen $y = 1 - x$ sind. Diese Isothermen lassen sich allgemein über einen konstanten Trennfaktor beschreiben /12/. Für $\log K_C^A < 0$ resultieren für das Ion "C" günstige Isothermen, d.h. es wird vom Austauscher bevorzugt aufgenommen. Ist der $\log K_C^A = 0$, so ergibt sich ein indifferentes Gleichgewicht. Für $\log K_C^A > 0$ erhält man ungünstige Isothermen für "C". Wird "C" in größerem Abstand als "A" zur Oberfläche angenommen (rechtes Diagramm), so ist die Affinität von "C" zum Austauscher bei Annahme von gleich großen Bildungskonstanten ($\log K_C^A = 0$) umso kleiner, desto kleiner die Kapazität $C_2(A,C)$ wird.

- Gegenionen "B" und "D" sind einwertig

Ähnliche Zusammenhänge ergeben sich auch für den Neutralaustausch zwischen einwertigen Ionen B und D, wie in Abbildung 3.4 gezeigt ist. Sind die Gegenionen in derselben Ebene gebunden, so resultieren für kleine Werte von $\log K_D^B$ ausschließlich günstige Isothermen für das

Gegenion "D". Mit ansteigenden Werten nimmt die Bevorzugung von "D" ab. Dabei treten zunächst im Bereich kleiner Lösungskonzentrationen ungünstige Gleichgewichte auf, die sich mit zunehmenden Werten von $\log K_D^B$ über den gesamten Konzentrationsbereich ausdehnen. Der S-förmige Verlauf der Kurven, der nicht dem gewohnten Erscheinungsbild entspricht, resultiert aus der Annahme des Austauschers als zweiwertige Säure. Werden unterschiedliche Sorptionsebenen bei jeweils gleich großen Bildungskonstanten angenommen ($\log K_D^B = 0$), so wird der Verlauf der Isothermen mit zunehmendem Abstand von "D" zur Oberfläche im wesentlichen bei hohen Lösungskonzentrationen beeinflusst. Dabei wird die Affinität von "D" zum Austauscher mit abnehmender Kapazität der Doppelschicht geringer.

- Gegenion "A" zweiwertig und "B" einwertig

Beim Austausch zweiwertiger Ionen "A" gegen einwertige Ionen "B" ergibt sich bei Sorption in der gleichen Ebene und gleich großen Konstanten ($\log K_B^A = 0$) eine starke Bevorzugung des zweiwertigen Gegenions, wie die Abbildung 3.5 zeigt. Diese Bevorzugung vermindert sich mit abnehmendem $\log K_B^A$. Unterhalb von $\log K_B^A = -1$ ergeben sich Isothermen, die bereichsweise oberhalb der Diagonalen $y = x$ verlaufen und eine Bevorzugung des einwertigen Gegenions "B" zum Ausdruck bringen. Bei Annahme von "B" in größerem Abstand als "A" zur Oberfläche und gleich großen Bildungskonstanten wird das zweiwertige Gegenion in jedem Falle bevorzugt. Auch hier nimmt die Affinität von "B" zum Austauscher mit fallender Doppelschichtkapazität $C_2(A,B)$ ab.

4. Experimenteller Teil

4.1 Analytik

In dieser Arbeit wurden die Sorptionsgleichgewichte von Kupfer, Zink, Calcium, Magnesium und Natrium an den schwach sauren Harzen LEWATIT CNP 80 und AMBERLITE IRC 50 in salz- und Kohlensäuren Lösungen untersucht. Sämtliche Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 25 °C. Im Gleichgewichtszustand wurden der pH-Wert sowie die Konzentration der Metallionen und des Chlorids in der Lösung gemessen.

- pH-Messung

Zur Messung der pH-Werte wurden Einstabmeßketten von SCHOTT, Typ H65 und INGOLD, Typ LoT 401-TT-S7 verwendet. Als Meßgerät diente ein Präzisions-pH-Meter von KNICK, Typ 540. Die Eichung der Glaselektroden erfolgte mit Hilfe der drei folgenden NBS-Standardpuffer bei 25 °C (25 ± 0.2 °C) /71,72/:

0.01 m HCl + 0.09 m KCl : pH = 2.098

0.1 m CH₃COOH + 0.1 m CH₃COONa : pH = 4.661

0.025 m KH₂PO₄ + 0.025 m Na₂HPO₄ : pH = 6.865

Die Konstanten der Elektrodengleichung $\text{pH} = m E + b$ wurden durch lineare Regression ermittelt und die pH-Werte über die gemessenen Elektrodenpotentiale berechnet.

- Komplexometrische Bestimmung der Metallionen

Calcium, Magnesium und Zink wurden direkt durch Titration mit Titriplex (III) in ammoniakalischer Lösung mit Indikatorpuffertablette (MERCK Art. 8430) bestimmt /73/. Die Analyse des Kupfers erfolgte mit Hilfe des kupferspezifischen Indikators Glycynthymolblau in urotropin-gepuffert Lösung bei pH = 5 /74/. Nach dieser Methode kann Kupfer auch in Gegenwart von Magnesium oder Calcium gemessen werden.

Die Summe von Kupfer und Calcium bzw. Kupfer und Magnesium wurde in alkalischer Lösung bei pH = 12 mit Murexid als Indikator bestimmt

/73,74/. Um zu verhindern, daß Kupfer als Hydroxid ausfällt, wurden vor der Alkalisierung mit Natronlauge einige Tropfen Ammoniak zugegeben, wodurch das Kupfer als Tetraminkomplex in Lösung gehalten wird. Die Konzentration der Calcium- bzw. Magnesiumionen wurde jeweils aus der Differenz zwischen der Gesamtkonzentration und dem ermittelten Kupfergehalt bestimmt.

Die Bestimmung von Calcium in Gegenwart von Magnesium erfolgte über die Titration der Summe beider Ionen in ammoniakalischer Lösung mit Indikatorpuffertablette /73/. Anschließend wurde Magnesium in alkalischer Lösung als Hydroxid ausgefällt und der Calciumgehalt mit "Calconcarbonsäure" (MERCK) bei pH 12 titriert /73,74/.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit der Ionen Calcium, Magnesium und Zink wurde zunächst die Summe der Einzelionen unter Anwendung von Eriochromschwarz T als Indikator in Ammoniak/Ammoniumchlorid gepufferter Lösung ermittelt /74/. Durch Zugabe von 1.2-Dimercapto-propanol-1 konnte dann in einer weiteren Probe Zink durch Komplexbildung maskiert und die Summe der Calcium- und Magnesiumionen titriert werden /75/. Die Einzelanalyse des Calciums wurde unter gleichzeitiger Maskierung des Zinks und Ausfällung des Magnesiums durch Zusatz von Natronlauge bei pH = 12 mit "Calconcarbonsäure" als Indikator vorgenommen.

- Chlorid-Bestimmung

Der Chloridgehalt wurde durch potentiometrische Titration mit Silbernitratlösungen ermittelt. Zur Messung wurde ein Endpunkt-Titriersystem ETS822 von RADIOMETER verwendet, das zur Datenerfassung mit einem HEWLETT-PACKARD Rechner vom Typ HP85B gekoppelt war. Als Elektrodenmeßkette diente eine Ag/AgCl-Indikatorelektrode in Kombination mit einer Hg/Hg₂Cl₂-Bezugselektrode. Der Umschlagspunkt wurde rechnerisch aus dem Wendepunkt der aufgenommenen Titrationskurven bestimmt.

4.2 Untersuchung der Lösungsgleichgewichte in Anwesenheit fester Phasen

In Kontakt mit salz- und kohlen-sauren Elektrolytlösungen werden vom Austauscher Wasserstoffionen aufgenommen und Metallionen an die Lösung abgegeben, wodurch der pH-Wert ansteigt. Die Aufkonzentrierung der Metallionen in der Lösung kann durch die Bildung schwerlöslicher Salze begrenzt sein, die als feste Phasen ausfallen können. Die Erdalkalitionen Calcium und Magnesium bilden schwerlösliche Carbonate, deren Entstehung bei Ionenaustauschvorgängen bereits in anderen Arbeiten eingehend untersucht wurde /33,68,76,77/. Die Magnesiumcarbonate Nesquehonit ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und Hydromagnesit ($\text{Mg}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$) sind im Vergleich zu Calcit allerdings so gut löslich, daß sie als Fällungsprodukte praktisch nicht auftreten. Kupfer und Zink bilden hingegen schwerlösliche basische Chloride und Carbonate mit unterschiedlicher stöchiometrischer Zusammensetzung /78-84/, deren Vorkommen unter den Bedingungen des Ionenaustausches noch nicht ausreichend untersucht worden ist.

4.2.1 Schwerlösliche Verbindungen des Kupfers und Zinks

Die Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die schwerlöslichen Verbindungen von Kupfer und Zink sowie über deren Löslichkeitsprodukte. Das zweiwertige Kupfer bildet zwei basische Carbonate mit unterschiedlicher Zusammensetzung, den Malachit und den Azurit. Beim Zink sind als Carbonate der Zinkspat und der Hydrozinkit bekannt. Die Carbonate von Kupfer und Zink kommen in zahlreichen natürlichen Lagerstätten vor /85/. Malachit und Hydrozinkit entstehen ferner bei der Korrosion von metallischen Kupfer- und Zinkwerkstoffen an der Atmosphäre und im Wasserleitungsnetz /83,86,87/. Von den carbonathaltigen Salzen des Kupfers und des Zinks sind der Azurit und der Zinkspat an der Luft instabil. Bei Raumtemperatur wandeln sich diese Verbindungen langsam in Malachit und Hydrozinkit um.

Als basisches Chloridsalz ist beim Kupfer nur der Atacamit bekannt, während beim Zink drei Hydroxidchloride mit unterschiedlicher Zusammensetzung gebildet werden können. Diese Salze werden teilweise

Tabelle 4.1: Löslichkeitskonstanten schwerlöslicher Carbonate und Chloride von Kupfer und Zink bei 25 °C und I = 0 mol/l

Verbindung "i"	log L(i)	Lit.
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ Malachit	-33.16	/80/
$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ Azurit	-44.88	/80/
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ Atacamit	-34.53	/81/
ZnCO_3 Zinkcarbonat	-10.79	/82/
$\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ Hydrozinkit	-74.29	/82/
$\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	-26.80	/84/
$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$	-72.65	/83/
$\text{Zn}_5(\text{OH})_9\text{Cl}$	-77.95	/83/

als Korrosionsprodukte in Seewasser oder auch in mäßig chloridhaltigen Flußwässern angetroffen /83/.

4.2.2 Fällungsversuche mit Identifizierung der mineralischen Phasen

Zur Herstellung schwerlöslicher Salze von Kupfer und Zink wurden Lösungen der jeweiligen Metallchloride mit Natriumhydrogencarbonat-Lösungen versetzt und in Erlenmeyerkolben mit CO_2 bei einem Partialdruck von 1 bar in Kontakt gebracht. Der Gehalt an Natriumhydrogencarbonat in den Probelösungen betrug jeweils 25 mmol/l, die Konzentration der Schwermetallsalze wurde im Bereich zwischen 2.5 und 200 mmol/l variiert. Bis zur Einstellung der Gleichgewichte zwischen den ausgefallten Bodenkörpern und der Lösung wurden die Proben bei 25 °C ca. 14 Tage im Wasserbad gerührt. Während dieser Zeit wurde mit Wasserdampf gesättigtes CO_2 -Gas mit einem Volumenstrom von ca. 1 l/h durch die hintereinandergeschalteten Kolben mit den Probelösungen geleitet. Am Ende der Kette konnte das CO_2 -Gas gegen die Atmosphäre ausströmen, so daß sich unter Vernachlässigung des Wasserdampfpartialdruckes ein CO_2 -Partialdruck von 1 bar im System einstellte. In Abbildung 4.1 ist ein Schema der Versuchsanordnung dargestellt.

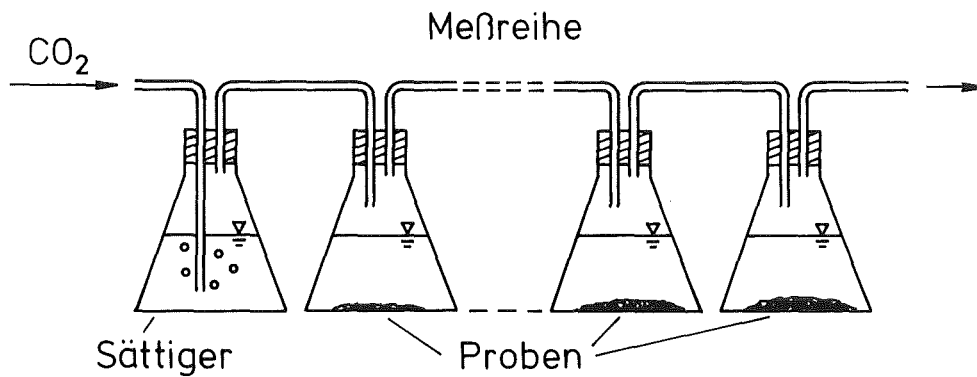


Abb.4.1: Anordnung zur Durchführung der Gleichgewichtsversuche bei einem CO_2 -Partialdruck von 1 bar

Im Gleichgewichtszustand wurde der pH-Wert der Lösungen gemessen und der Gehalt der Metallionen nach Filtration der Proben über $0.1 \mu\text{m}$ Membranfilter durch Titration oder über Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt. Die Analyse der gebildeten schwerlöslichen festen Phasen erfolgte röntgenographisch mittels Pulveraufnahmen nach dem Guinier- oder Zählrohrverfahren /88/.

In den ZnCl_2 -haltigen Proben wurde unabhängig von den verschiedenen Anfangskonzentrationen ausschließlich ZnCO_3 erhalten, das nach längerem Stehen in der Mutterlauge in Kontakt mit der Atmosphäre langsam in Hydrozinkit umgewandelt wird. Bei den Fällungsversuchen aus kupferhaltigen Lösungen trat bei niedrigen Chloridgehalten Malachit als Bodenkörper auf, in den Proben mit Chloridkonzentrationen über ca. 50 mmol/l wurde Atacamit gebildet. Analog durchgeführte Untersuchungen mit CuCl_2 - und ZnCl_2 -haltigen CaCO_3 -Suspensionen ergaben ein Gemisch aus Malachit und Calcit bzw. Zinkspat und Calcit. Basische Chloridsalze des Zinks konnten unter den vorgegebenen Bedingungen nicht nachgewiesen werden.

4.2.3. Überprüfung der Löslichkeiten und der Gleichgewichte in der Lösungsphase

In weiteren Untersuchungen wurde die Löslichkeit der identifizierten Salze unter verschiedenen Bedingungen gemessen und die Gleichgewichtskonstanten anhand von Berechnungen mit dem Rechenprogramm MULTI4 /67/ überprüft. Bei der Rechnung wurden Assoziate zwischen den Metallionen und den im System enthaltenen Anionen mit berücksichtigt. Aus diesem Grunde sind in den nachfolgenden Abbildungen und Tabellen die Lösungsgehalte jeweils als "Totalkonzentrationen" aufgeführt. Die thermodynamischen Bildungskonstanten der Ionenassoziate sowie die Löslichkeitsprodukte der schwerlöslichen Phasen wurden größtenteils der Literatur entnommen. Als Quellen dienten Tabellenwerke und Originalarbeiten /66,67,89-92/. Für die Löslichkeitsprodukte einiger der in Tabelle 4.1 angegebenen Verbindungen wurden im Rahmen dieser Arbeit geringfügig abweichende Konstanten ermittelt.

Die zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erforderlichen "ion-size" Parameter wurden von HENNES /67/ übernommen. Die Eingabe der einzelnen Spezies und der Stoffdaten in das Programm erfolgt über eine Datenmatrix, die im Anhang A3 in tabellarischer Form aufgeführt ist. Die bei den Berechnungen berücksichtigten Komplexverbindungen, deren Bildungskonstanten sowie die verwendeten Löslichkeitsprodukte der mineralischen Phasen können dieser Tabelle entnommen werden.

- System mit Atacamit

Das Löslichkeitsgleichgewicht von Atacamit wurde durch Ausfällen der Verbindung aus CuCl_2 -Lösungen verschiedener Anfangskonzentrationen durch Zudosieren von NaOH untersucht /81/. Die Fällung erfolgte nach der bereits beschriebenen Versuchsanordnung in hintereinandergeschalteten Erlenmeyerkolben, die bis zur Gleichgewichtseinstellung ca. 1 Woche mit Argon durchströmt wurden. Im Gleichgewichtszustand wurden der pH-Wert der Suspension und der Kupfergehalt der Lösung bestimmt. Die Abtrennung der ausgefallenen mineralischen Phasen erfolgte mittels Diafiltration über Membranen mit einer Porenweite von $0.005 \mu\text{m}$ (Trenngrenze Mol.-Gew. 100000). Die üblicherweise vorge-

nommene Filtration über 0.1 µm Membranen erwies sich in diesem Falle als ungeeignet, da das Filtrat noch suspendierte Feststoffpartikeln in kolloidaler Form enthielt.

Die Tabelle 4.2 zeigt den Vergleich gemessener und berechneter Gleichgewichtskonzentrationen bei der Fällung von Atacamit in Abhängigkeit von unterschiedlichen Gehalten an CuCl_2 und NaOH in der Ausgangslösung.

Tabelle 4.2: Gemessene und berechnete Gleichgewichtskonzentrationen bei der Fällung von Atacamit mit NaOH aus CuCl_2 -Lösungen verschiedener Anfangskonzentrationen

$c_o(\text{CuCl}_2)$ mmol/l	$c_o(\text{NaOH})$ mmol/l	$c(\text{tCu})_{\text{exp}}$ mmol/l	$c(\text{tCu})_{\text{ber}}$ mmol/l	$E(\text{tCu})_{\text{rel}}$ %	pH_{exp}	pH_{ber}
4.86 4.74	2.44 4.76	3.27 1.52	3.22 1.56	+1.5 -2.6	4.95 5.15	4.95 5.16
9.72 9.49 9.06	2.44 4.76 9.09	8.04 6.26 2.98	8.07 6.29 2.98	-0.4 -0.5 0.0	4.60 4.68 4.89	4.62 4.70 4.92
24.29 23.71 22.64	2.44 4.76 9.09	22.30 19.88 16.10	22.61 20.49 16.53	-1.4 -3.1 -2.7	4.28 4.32 4.33	4.27 4.30 4.36
48.59 47.43 45.27	2.44 4.76 9.09	47.40 45.10 39.50	46.86 44.16 39.13	+1.1 +2.1 +0.9	4.09 4.07 4.08	4.03 4.05 4.08
97.17 94.86 90.55	2.44 4.76 9.09	95.80 92.10 84.80	95.37 91.51 84.33	+0.4 +0.6 +0.6	3.86 3.85 3.85	3.79 3.81 3.83

Es ergibt sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Gleichgewichtsdaten. Den Berechnungen wurde ein Wert von $\log L(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) = -33.60$ zugrunde gelegt.

- Systeme mit Malachit, Hydrozinkit, Zinkcarbonat und Calcit

Die Gleichgewichtsmessungen an Malachit, Hydrozinkit und Zinkcarbonat erfolgten mit Hilfe von Löseversuchen der in reinem Wasser und in salzsauren Lösungen suspendierten Feststoffe ohne und in Gegenwart von Calcit bei einem CO_2 -Partialdruck von 1 bar. Als Probensubstanzen dienten die im Handel erhältlichen Carbonate Malachit, Hydrozinkit und

Calcit der Firma MERCK. Zinkcarbonat wurde aus einer wäßrigen Hydrozinkit-Suspension unter Einleiten von CO_2 -Gas bei einem Partialdruck von 1 bar über eine Dauer von 4 Wochen durch Phasenumwandlung hergestellt. Das Produkt wurde getrocknet und unter einer CO_2 -Atmosphäre aufbewahrt. Bei den Löseversuchen wurden die festen Phasen im Überschuß zugesetzt, so daß sie nach teilweise Auflösen in noch ausreichender Menge im System enthalten waren.

- Gegenwart von Malachit oder Hydrozinkit

Die Abbildungen 4.2 und 4.3 zeigen die Gleichgewichtszusammensetzung der Lösung für die Löseversuche von Malachit und Hydrozinkit mit HCl bei einem CO_2 -Partialdruck von 1 bar.

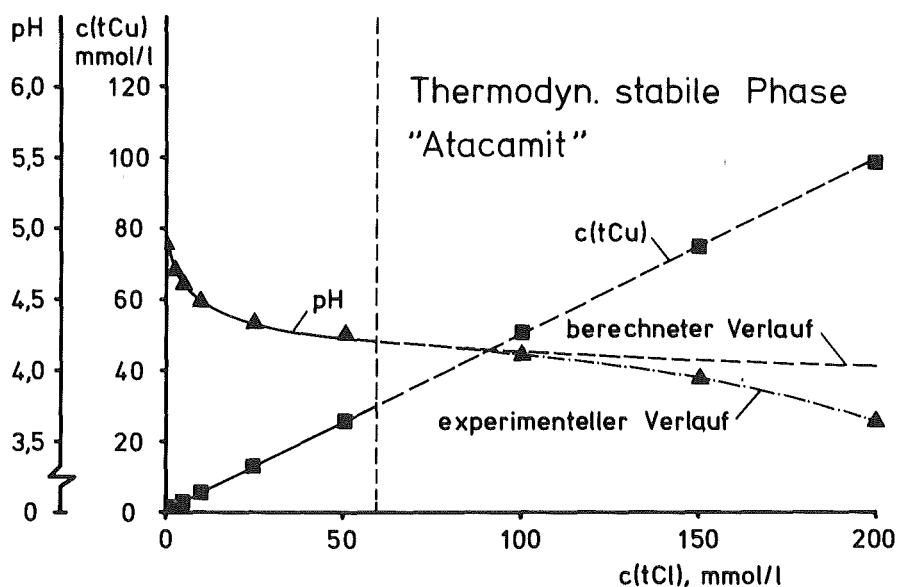


Abb.4.2: Zusammensetzung der Lösung im Gleichgewicht des Systems Malachit-HCl- H_2O - CO_2 als Funktion der Chloridkonzentration bei 25 °C und einem CO_2 -Partialdruck von 1 bar

Beim Lösen von Malachit sollte sich für Chloridkonzentrationen oberhalb von 56 mmol/l der Bodenkörper in Atacamit umwandeln. Bei der genannten Konzentration können beide Phasen, Malachit und Atacamit, nebeneinander im Gleichgewicht vorliegen. Unter den gewählten Versuchsbedingungen wird jedoch keine Fällung von Atacamit beobachtet. Der Kupfergehalt der Lösung nimmt vielmehr mit steigender Chlorid-

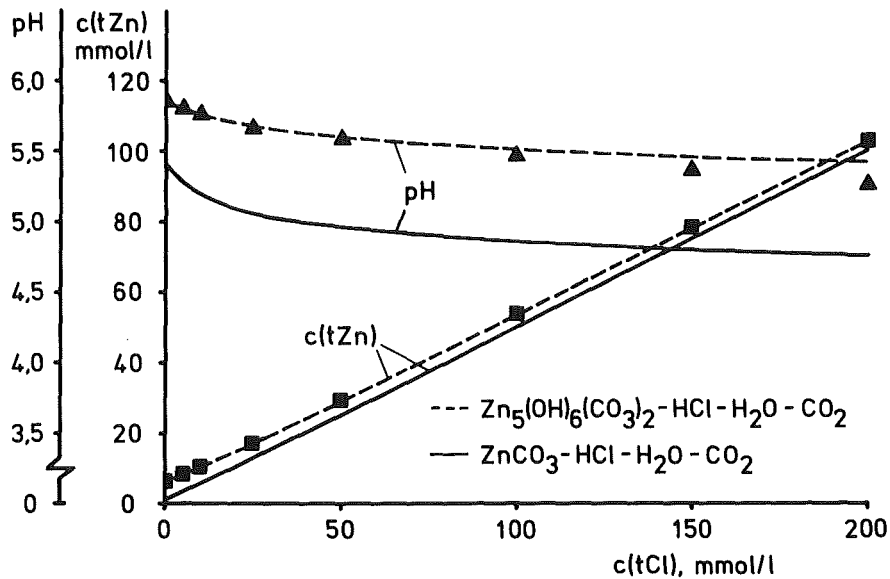


Abb.4.3: Zusammensetzung der Lösung im Gleichgewicht der Systeme Zinkcarbonat-HCl-H₂O-CO₂ und Hydrozinkit-HCl-H₂O-CO₂ als Funktion der Chloridkonzentration bei 25 °C und p(CO₂) = 1 bar

konzentration zu. Bei einem Chloridgehalt von 200 mmol/l beträgt die Kupferkonzentration ca. 104 mmol/l. Die Fällung von Atacamit ist vermutlich aus Mangel an Kristallisationskeimen kinetisch gehemmt. Der thermodynamisch instabile Bereich ist in Abbildung 4.2 durch unterbrochene Linien abgegrenzt.

Zu ähnlichen Ergebnissen führen auch die Löseversuche von Hydrozinkit. In Kontakt mit den Probelösungen sollte sich Hydrozinkit in das thermodynamisch stabilere Zinkcarbonat umwandeln. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen bleibt jedoch der Hydrozinkit-Bodenkörper bestehen, obwohl die wäßrige Phase in Bezug auf die Löslichkeit von Zinkcarbonat übersättigt ist. Zum Vergleich sind in Abbildung 4.3 die berechneten Lösungskonzentrationen beider Systeme mit Zinkcarbonat und Hydrozinkit als Bodenkörper einander gegenübergestellt.

- Gegenwart von Malachit bzw. Zinkcarbonat und Calcit

Die Gleichgewichtslage bei gleichzeitiger Anwesenheit von Malachit und Calcit bzw. Zinkcarbonat und Calcit ist in den Abbildungen 4.4 und 4.5 verdeutlicht.

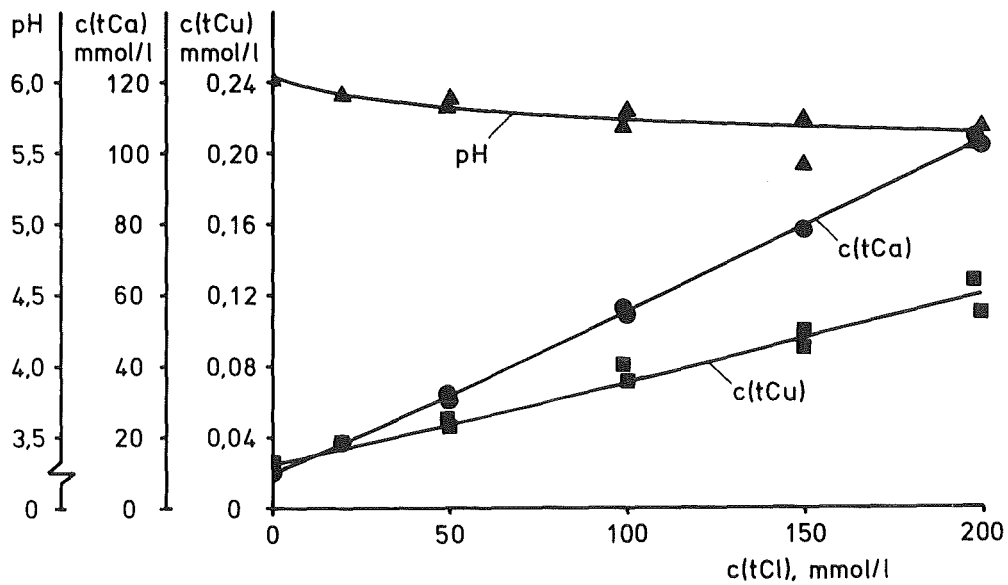


Abb.4.4: Gleichgewichtszusammensetzung des Systems Malachit-Calcit-HCl-H₂O-CO₂ bei 25 °C und einem CO₂-Partialdruck von 1 bar

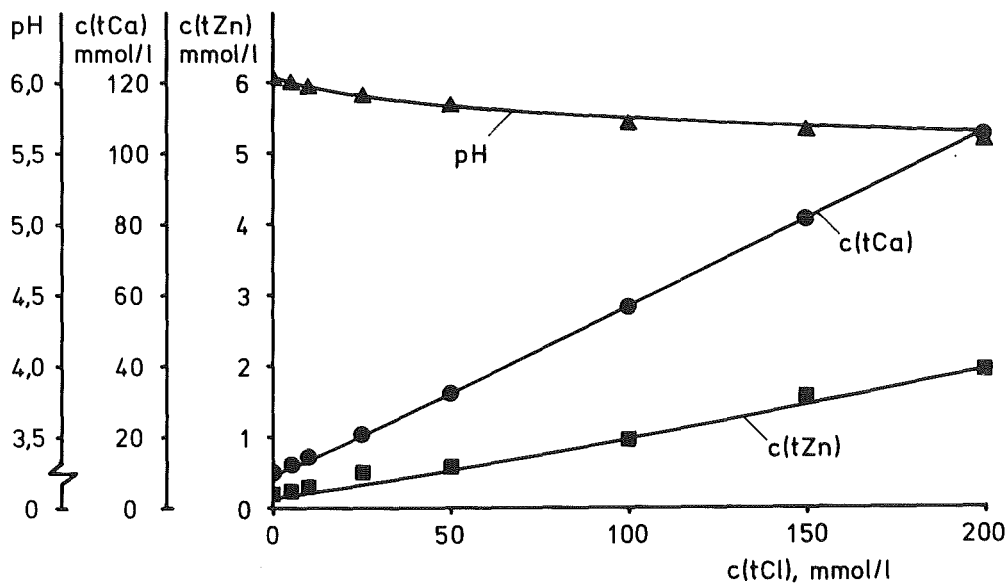


Abb.4.5: Gleichgewichtszusammensetzung des Systems Zinkcarbonat-Calcit-HCl-H₂O-CO₂ bei 25 °C und einem CO₂-Partialdruck von 1 bar

Die Lösungskonzentrationen sind hier für Kupfer um ca. 3 und für Zink um 1-2 Zehnerpotenzen kleiner als in den Systemen ohne Calcit. In Gegenwart von Malachit und Calcit liegt der Kupfergehalt der Lösung bei Chloridkonzentrationen von 0 bis 200 mmol/l zwischen ca. 0.03 und 0.11 mmol/l. In dem entsprechenden zinkhaltigen System beträgt der

Zinkgehalt ca. 0.15 - 1.92 mmol/l. In den Lösungen beider Systeme steigt der Calciumgehalt von ca. 9.4 auf 105 mmol/l an. Der pH-Wert liegt zwischen 6.0 und 5.7.

Am Beispiel der Abbildungen 4.4 und 4.5 kann die Gleichgewichtslage in der Lösung bei der Konditionierung von schwermetallbeladenen Harzen mit Hilfe von Kohlensäure und Calcit /64/ charakterisiert werden. Bei der Regeneration z.B. eines Cu^{2+} -beladenen schwach sauren Austauschers enthält das System außer Kohlensäure keine Anionen starker Säuren, d.h. die Chloridkonzentration ist gleich Null. Durch Auflösen von im Überschuß zugesetzten Calciumcarbonat entsteht eine $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung, mit der die Kupferionen vom Harz im Austausch gegen Calcium eluiert werden können. Die abgegebenen Kupferionen fallen in der HCO_3^- -haltigen Lösung jedoch aufgrund ihrer geringen Löslichkeit als Malachit aus. Die Lösung steht damit im Gleichgewicht mit den festen Phasen Calcit und Malachit (vgl. Abbildung 4.4).

Enthält das System zusätzlich einen Anionenaustauscher, so werden während der Regeneration auch Anionen starker Säuren freigesetzt, die sich in der Lösung anreichern und die Gleichgewichtslage beeinflussen können. In dem betrachteten Fall der Anwesenheit eines chloridbeladenen Anionenaustauschers steigt die Calciumkonzentration in der Lösung mit zunehmendem Chloridgehalt stark an, während der Kupfergehalt praktisch kaum zunimmt. Für die Konditionierung des Kationenaustauschers mit Calcium liegen somit ideale Bedingungen vor, da hohe Calciumgehalte in der Lösung die Desorption des Kupfers vom Austauscher begünstigen.

4.2.4 Diskussion der Lösungsgleichgewichte anhand berechneter Stabilitätsdiagramme

Mit Hilfe der in Kapitel 4.2.3 überprüften bzw. ermittelten Bildungskonstanten und Löslichkeitsprodukte können die Lösungsgehalte von Kupfer- und Zinkionen in salz- und kohlendioxidhaltigen Lösungen bei unterschiedlicher Zusammensetzung berechnet werden. In den Abbildungen 4.6 und 4.7 ist der Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und dem negativen dekadischen Logarithmus der Metallkonzentrationen für verschiedene Chloridgehalte als Parameter bei jeweils zwei unterschiedlichen CO_2 -Partialdrücken dargestellt.

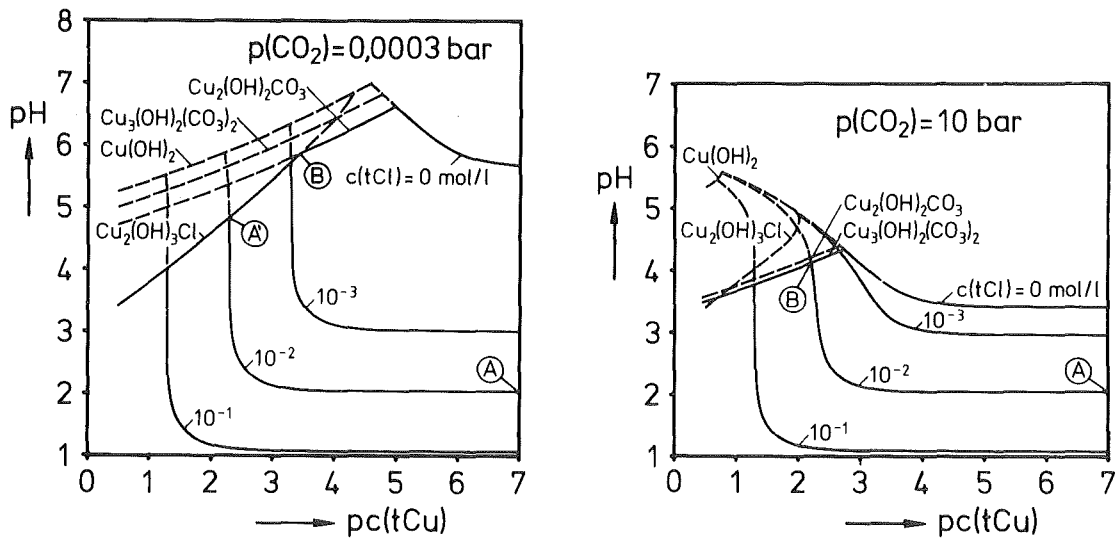


Abb.4.6: pH-Wert als Funktion der Kupferkonzentration für verschiedene Chloridgehalte und CO_2 -Partialdrücke von 0.0003 und 10 bar

Die Gleichgewichtskurven ergeben sich für das Auflösen unterschiedlicher Mengen von Kupfer- oder Zinkhydroxid in salzsäurefreien und salzsäurehaltigen Lösungen, die mit einer CO_2 -haltigen Gasatmosphäre in Kontakt stehen. Mit zunehmender Schwermetallkonzentration in der Lösung steigt der pH-Wert längs einer Kurve $c(\text{tCl}) = \text{konst.}$ an. Dabei wird die Löslichkeit der Metalle in der Lösung durch die Entstehung unterschiedlich stabiler fester Phasen begrenzt. Bei niedrigen CO_2 -Partialdrücken sind vorwiegend basische Chloridsalze von Kupfer- und Zink stabil, während bei hohen Partialdrücken carbonathaltige

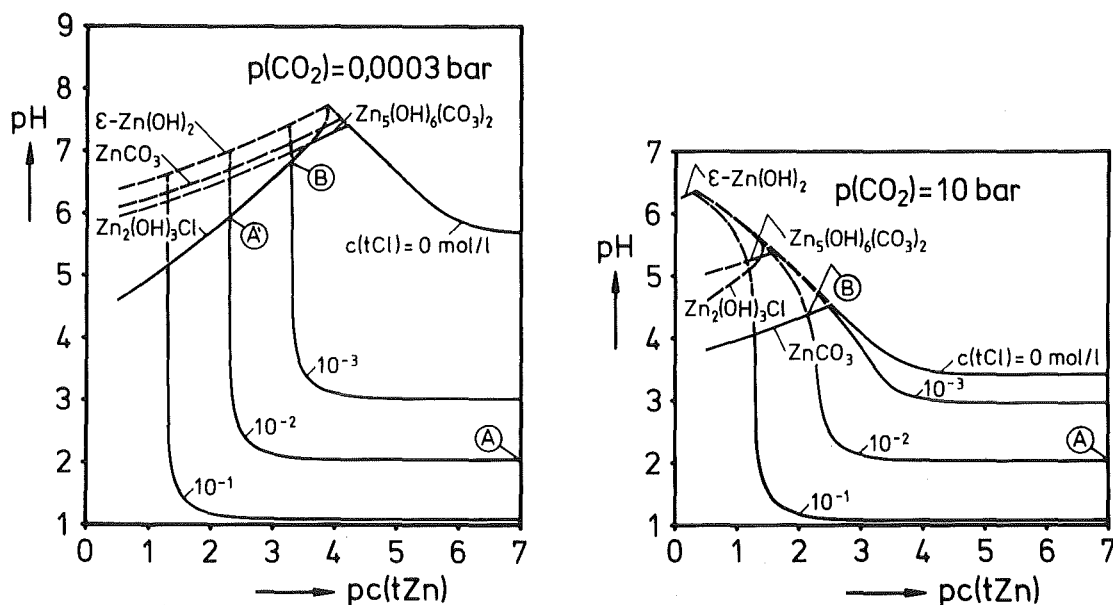


Abb.4.7: pH-Wert als Funktion der Zinkkonzentration für verschiedene Chloridgehalte und CO_2 -Partialdrücke von 0.0003 und 10 bar

Verbindungen entstehen. Der Vollständigkeit halber sind in den Diagrammen neben den Löslichkeitskurven dieser basischen Chloride und Carbonate auch die der Hydroxide mit berücksichtigt worden. Diese sind jedoch in den hier betrachteten Systemen instabil und treten daher als feste Phasen nicht auf. In den Diagrammen sind die stabilen Bereiche mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet, instabile Bereiche durch unterbrochene Kurven.

Im kupferhaltigen System (vgl. Abbildung 4.6) können bei einem CO_2 -Partialdruck von 0.0003 bar je nach Chloridgehalt der Lösung die festen Phasen Atacamit und Malachit auftreten. Für Chloridgehalte oberhalb von ca. 0.9 mmol/l ist Atacamit stabil, unterhalb dieser Grenzkonzentration Malachit. Im Schnittpunkt der Löslichkeitskurven (Punkt B) können beide Verbindungen gleichzeitig nebeneinander vorliegen. Bei einem CO_2 -Partialdruck von 10 bar entsteht unabhängig vom Chloridgehalt der Lösung nur Azurit als stabile Verbindung.

Für Zink ergeben sich ähnliche Zusammenhänge (vgl. Abbildung 4.7). Bei einem CO_2 -Partialdruck von 0.0003 bar treten oberhalb einer Chloridkonzentration von ca. 0.44 mmol/l basisches Zinkchlorid und darunter Hydrozinkit auf. Bei einem CO_2 -Partialdruck von 10 bar entsteht ausschließlich Zinkcarbonat.

Mit Hilfe der Diagramme in den Abbildungen 4.6 und 4.7 läßt sich die Zustandsänderung in der Lösung während der Regeneration von schwermetallbeladenen Austauschern mit Hilfe von Salz- und Kohlensäure verfolgen. Wird ein kupferbeladenes Harz z.B. mit einer 0.01 molaren HCl-Lösung in Kontakt gebracht, die mit einer CO_2 -Atmosphäre im Gleichgewicht steht, so ist der Ausgangspunkt bei der Regeneration in den Diagrammen der Abbildung 4.6 jeweils durch den Punkt A gekennzeichnet. Die Kohlensäure liegt hier weitgehend als physikalisch gelöstes CO_2 vor. Während der Regeneration werden Wasserstoffionen vom Harz aufgenommen und Kupferionen an die Lösung abgegeben, wobei der pH-Wert der Lösung längs einer Kurve konstanter Chloridkonzentration ansteigt. Je nach Harzmenge und der Affinität der Wasserstoffionen gegenüber dem Austauscher kann die Zusammensetzung der Lösung dabei beliebige Gleichgewichtszustände auf den Kurven zwischen den Punkten A und B annehmen. Bei einem CO_2 -Partialdruck von 0.0003 bar wird im Punkt A' die Löslichkeitsgrenze von basischem Kupferchlorid erreicht. Werden weiterhin Wasserstoffionen vom Austauscher aufgenommen und Kupferionen an die Lösung abgegeben, so fällt zunächst Atacamit aus, wobei die Lösung an Chlorid verarmt. Der Endzustand ist durch den Punkt B gekennzeichnet, an dem als weitere feste Phase Malachit ausfällt. In diesem Punkt bleibt die Zusammensetzung der Lösung konstant. Wird der Austauscher bei einem CO_2 -Partialdruck von 10 bar regeneriert, so kann in der Lösung nur Azurit entstehen, das im Punkt B ausfällt. Bei der Regeneration eines zinkbeladenen Austauschers ergeben sich entsprechende Zusammenhänge (vgl. Abbildung 4.7).

4.3 Untersuchungen zur Gleichgewichtslage zwischen Austauscherharz und Lösung

4.3.1 Verwendete Harze

Als Austauscher dienten die beiden schwach sauren Harze LEWATIT CNP 80 und AMBERLITE IRC 50. Die wichtigsten Kenngrößen der verwendeten Austauscherharze sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt /93-96/.

Die Harze unterscheiden sich im wesentlichen durch ihre Struktur und ihren pK-Wert. Der Austauscher CNP 80 ist bei gleicher Lösungszusammensetzung aufgrund des kleineren pK-Wertes stärker dissoziiert

Tabelle 4.3: Kenngrößen der verwendeten Harze

	LEWATIT CNP 80	AMBERLITE IRC 50
Matrix	Polyacrylsäure	Polymethacrylsäure
Kornform	Kugeln	Kugeln
Kornstruktur	makroporös	gelförmig
Korngrößenbereich	0.3 - 1.5 mm	0.3 - 1.2 mm
effektive Korngröße	—	0.33 - 0.50 mm
Wassergehalt	50 %	50 %
Totalkapazität gequollenes Harz (Säureform)	4.5 mmol/l	3.1 mmol/l
*) pK-Wert	4.46	5.41

*) nach BERGER-WITTMAR /33/

als das Harz IRC 50, d.h. die Affinität der H^+ -Ionen gegenüber dem Austauscher ist geringer. Als Folge dieser Eigenschaft läßt sich das Harz CNP 80 schlechter mit schwachen Säuren regenerieren als der Austauscher IRC 50.

4.3.2 Vorbehandlung der Harze

Für die Gleichgewichtsuntersuchungen mußten die Austauscher in die mit Metallionen beladene Form überführt werden. In der H^+ -Form sind schwach saure Harze zur Aufnahme von Metallionen aus sauren oder neutralen Lösungen nicht befähigt, da durch die abgegebenen Protonen der pH-Wert absinkt und die Dissoziation der Harze zurückgedrängt wird. Als Folge der geringen Dissoziation werden nur niedrige Beladungen mit Metallionen erreicht.

Die fabrikneuen Harze wurden vor dem Überführen in die unterschiedlichen Metallformen zunächst in einer Säule in je drei Zyklen abwechselnd mit 1 n NaOH und 1 n HCl behandelt. Durch diese Vorbehandlung werden die Harze einerseits "eingearbeitet" und erlangen so ihre volle Quellfähigkeit. Andererseits gelingt über die abwechselnd durchgeführten Beladungszyklen eine weitgehende Entfernung

von Verunreinigungen, die den Harzen von der Herstellung her anhaften können /12/. Nach der letzten Behandlung mit Lauge wurden die Harze solange mit einer 1 n NaCl-Lösung gespült, bis im Säulenablauf ein pH-Wert zwischen 7 und 8 erreicht wurde. In einem weiteren Spülvorgang wurden die Austauscher danach mit destilliertem Wasser annähernd NaCl-frei gewaschen. Die Überführung in die jeweilige Erdalkali- oder Schwermetallform erfolgte mit 0.5 m MeCl_2 -Lösungen, wobei die hohe Selektivität der Harze für zweiwertige Metallionen ausgenutzt wurde. Um eine ungleichmäßige Beladung der Austauscher als Folge von Randgängigkeiten in der Säule zu vermeiden, wurde das Harzbett in der Säule mehrfach aufgeschüttelt. Abschließend wurden die Harze in ein Becherglas umgefüllt und mit bidestilliertem Wasser chloridfrei gewaschen.

Beim Überführen der Harze in die Kupferform tritt beim Beladen mit 0.5 m CuCl_2 -Lösungen eine Ausfällung von basischem Kupferchlorid auf, die sich auch bei der Anwendung geringer konzentrierter Lösungen nicht vollständig unterdrücken läßt. Die Ursache liegt darin, daß die schwach sauren Harze als Folge der hohen Affinität der Wasserstoffionen gegenüber den Austauschern während der Beladung neben den Metallionen auch H^+ -Ionen aufnehmen. Dadurch steigt der pH-Wert an und verhindert die weitere Sorption von Protonen infolge ihrer geringen Konzentration in der Lösung. Bei kupferhaltigen Lösungen wird durch den Anstieg des pH-Werts jedoch das Löslichkeitsprodukt von Atacamit überschritten. Da beim Ausfallen Hydroxylionen mit in die feste Phase eingebunden werden, steigt der pH-Wert nicht an, sondern nimmt ab. Die Fällung läuft solange weiter, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Wegen dieser Fällung kann für Kupfer prinzipiell nicht die maximal mögliche Beladung erreicht werden.

Zur Durchführung der Gleichgewichtsversuche wurden die Harze vor der Einwaage 20 Minuten bei 70 g zentrifugiert, um anhaftendes Wasser abzuschleudern. Durch diese Vorbehandlung werden die Harze in einen einheitlich definierten Bezugszustand überführt /33,97/. Alle in dieser Arbeit angegebenen Austauschermengen beziehen sich daher auf diesen feuchten, zentrifugierten Zustand der Harze in ihrer jeweiligen Beladungsform.

4.3.3 Bestimmung der Harzkapazitäten und der Wassergehalte

Zur vollständigen Charakterisierung der Harzeinwaage ist die Kenntnis der Austauschkapazität und des Wassergehaltes erforderlich, da die Konzentration der zum Austausch befähigten Ankergruppen in den Proben stark von der Beladungsform und vom Porenwasseranteil abhängig ist. Diese Kenngrößen wurden jeweils zu Beginn und am Ende eines Versuches zur Aufnahme der Isothermen ermittelt. Die Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte an Harzproben von jeweils 5 g durch Trocknen bei einer Temperatur von 120 °C bis zur Gewichtskonstanz und anschließendes Rückwiegen /33/. Zur Kapazitätsbestimmung wurden Harzmengen von jeweils 1.5 g in einem 300 ml fassenden Erlenmeyerkolben mit 200 ml 0.1 m Salzsäure versetzt und bis zur vollständigen Desorption der Metallionen ca. 48 Stunden geschüttelt. Da das Gleichgewicht unter diesen Bedingungen vollständig auf der Seite der H⁺-beladenen Austauscher liegt, konnte die Kapazität anschließend über die gemessene Konzentration der Metallionen in der Lösung ermittelt werden. Für die Alkali-, Erdalkali- und Zinkionen entsprechen die ermittelten Beladungen jeweils der Gesamtkapazität der Harze. In der Kupferform ist ein Teil der Ankergruppen aus den bereits erwähnten Gründen mit Protonen abgesättigt. Die Austauschkapazität dieser mischbeladenen Harzproben konnte daher nicht direkt über die Kupferbeladung sondern nur indirekt über die Calciumform bestimmt werden. In der Tabelle 4.4 sind die ermittelten Kapazitäten und Wassergehalte der verwendeten Harze als Mittelwerte zusammengefaßt. Die Kupferbeladung der Harze CNP 80 und IRC 50 betrug 92 % bzw. 94 % der angegebenen Gesamtkapazität.

4.3.4 Aufnahme von Sorptionsisothermen

Zur Messung der Austauschgleichgewichte wurden Harzproben mit Lösungen bekannter Zusammensetzung in Kontakt gebracht und bis zur Gleichgewichtseinstellung ca. 5 Tage intensiv durchmischt. Die Einwaage der Harze erfolgte im feuchten, zentrifugierten Zustand in Mengen von 1.5 - 30 g Harz pro Liter Lösung. Als Probengefäße dienten Erlenmeyerkolben mit einem Fassungsvermögen von 0.3 bis 0.5 l.

Tabelle 4.4: Kapazitäten und Wassergehalte der verwendeten Harze

Harz	Beladungsform	Kapazität meq/g	Wassergehalt g H ₂ O / g
CNP 80	H ⁺	6.25	0.482
	Cu ²⁺ /H ⁺	5.10	0.434
	Zn ²⁺	5.01	0.381
	Ca ²⁺	4.98	0.444
	Mg ²⁺	4.20	0.547
	Na ⁺	3.54	0.603
IRC 50	Cu ²⁺ /H ⁺	3.68	0.528
	Ca ²⁺	3.38	0.575
	Mg ²⁺	3.20	0.623
	Na ⁺	2.57	0.582

Die Versuche mit kohlensäurehaltigen Lösungen erfolgten nach der bereits in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Versuchsanordnung in hintereinandergeschalteten Erlenmeyerkolben, die bis zum Erreichen der Mehrphasengleichgewichte ständig mit CO₂-Gas durchströmt wurden. Wie Vorversuche gezeigt hatten, erwies sich für die Gleichgewichtseinstellung ein Zeitraum von 7 Tagen als ausreichend. Da die Löslichkeit von CO₂ in Wasser stark temperaturabhängig ist, wurden die Proben exakt bei 25 ± 0.2 °C im Wasserbad gehalten. Nach der Einstellung des Gleichgewichts wurde der pH-Wert gemessen und die Konzentration der Metallionen in der Lösung entweder direkt oder nach Filtration der Proben über 0.1 µm Filter durch Titration oder über die Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Die Beladung der Harze im Gleichgewichtszustand wurde aus der jeweiligen Anfangsbeladung q₀(i), der Anfangskonzentration c₀(i) in der Lösung und der gemessenen Gleichgewichtskonzentration c(i) mit Hilfe der Massenbilanz 4.1 ermittelt:

$$q(i) = q_0(i) - \frac{L}{S} [c(i) - c_0(i)] z(i) \quad (4.1)$$

Darin sind L das Lösungsvolumen in l und S die Harzeinwaage in g.

4.3.5. Messung von Beladungsprofilen im Austauscherkorn mittels EDAX-Analyse

Bei der Beschreibung der Gleichgewichtslage am Harz ist von isotropem Austauschermaterial und einer gleichmäßigen Verteilung der Gegenionen innerhalb der Harzphase ausgegangen worden. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden Beladungsprofile an Harzschliffen mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDAX) quantitativ ermittelt. Zur Präparation der Proben wurden Harzpartikeln nach der Gleichgewichtseinstellung aus den Lösungen entnommen und nach Abspülen und Trocknen an der Luft auf Objektträger aufgeklebt. In einem weiteren Arbeitsgang wurden die Harzkörner bis zur Äquatorebene angeschliffen und die Schliffflächen nach Polieren mit Gold bedampft. Die Verteilung der Elemente in der Schliffebene wurde mit Hilfe eines PHILIPS Rasterelektronenmikroskops PSEM500X und eines energiedispersiven Röntgenanalysators PHILIPS EDAX-System F ermittelt. Diese Gerätekombination erlaubt eine visuelle Betrachtung der Schliffe und gestattet eine Bestimmung des Beladungsprofils einzelner Elemente, deren Ordnungszahl größer als 7 ist /98/. Zur Analyse wurde der Kornradius unter dem Rasterelektronenmikroskop in einzelne Intervalle unterteilt und die Schlifffläche mit einem Röntgenstrahl an den festgelegten Meßstellen abgetastet. Über einen Analysator wurde die von der Oberfläche emittierte elementspezifische Strahlung gemessen und die einzelnen charakteristischen Strahlungsquanten ausgezählt. Über den prozentualen Anteil der Impulse der Einzelelemente an der Gesamtzählrate gelang die Ermittlung der Elementverteilung an jedem einzelnen Meßpunkt. Für die Durchführung der Analysen und vorgenommen Auswertungen sei Herrn Dr. G. Schumacher vom Institut für Neutronenphysik und Reaktortechnik gedankt.

4.4 Diskussion der Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchungen

4.4.1 Gleichgewichte binärer Systeme H^+ - Metallion ohne Gegenwart fester Phasen

In der Abbildung 4.8 sind Isothermen für die Regeneration der calciumbeladenen Harze CNP 80 und IRC 50 mit Salzsäure bei jeweils konstantem Gleichgewichts-pH-Wert dargestellt. Die Kurven wurden über gemessene Gleichgewichtsdaten aus der Abhängigkeit der Beladungen vom pH-Wert ermittelt. Die ausgewerteten Meßdaten sind im Anhang B in den Tabellen B13 und B16 angegeben. Die Bilder der Abbildung 4.8 zeigen, daß die noch verbleibende Calciumbeladung der Harze sehr stark vom pH-Wert abhängt. Bei einer pH-Erhöhung um 0.5 Einheiten nimmt die Beladung im Bereich hoher Lösungskonzentrationen an beiden Harzen um ca. 20 % zu.

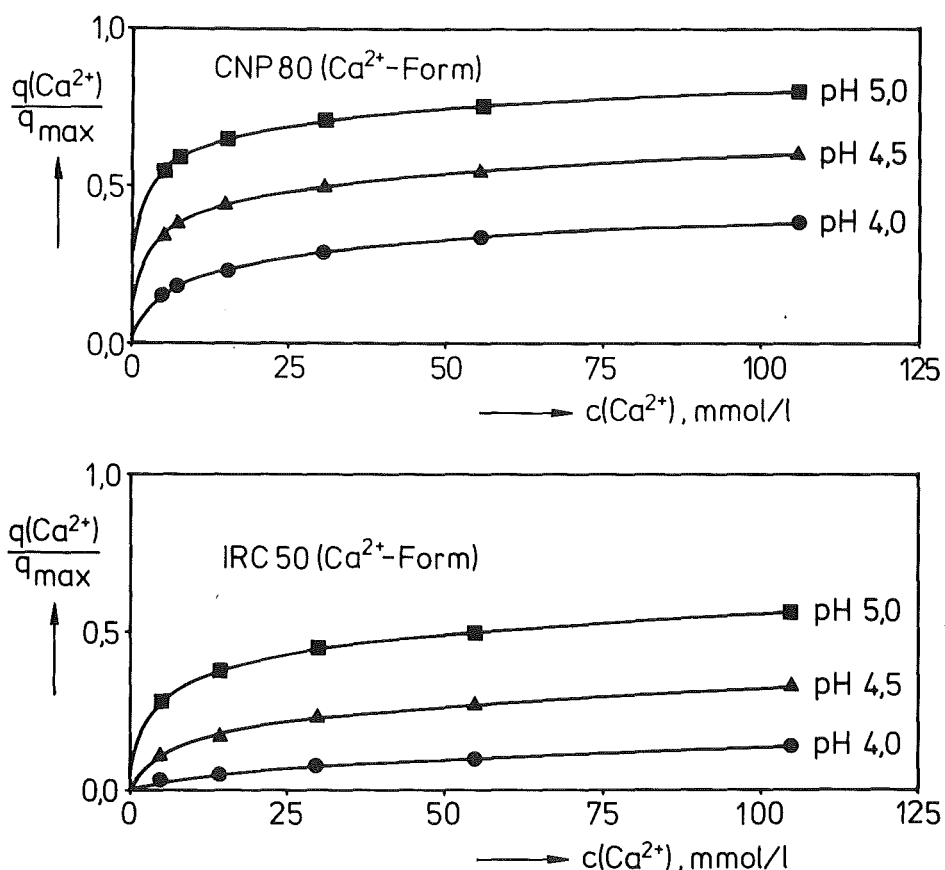


Abb.4.8: Isothermen der Regeneration der calciumbeladenen Austauschharze CNP 80 und IRC 50 mit Salzsäure bei konstanten pH-Werten

Am Austauscher IRC 50 werden bei jeweils gleicher Zusammensetzung der Lösung um ca. 25 % niedrigere Restbelastungen erreicht als am Harz CNP 80, was auf die höhere Affinität der Wasserstoffionen zum Harz zurückzuführen ist. Da die Beladung der Harze stark vom pH-Wert abhängig ist, lassen sich Unterschiede in der Affinität der einzelnen Metallionen gegenüber den Harzen leicht verdeutlichen, indem die Beladung als Funktion des pH-Werts aufgetragen wird. In Abbildung 4.9 ist dieser Zusammenhang für das Harz CNP 80 dargestellt.

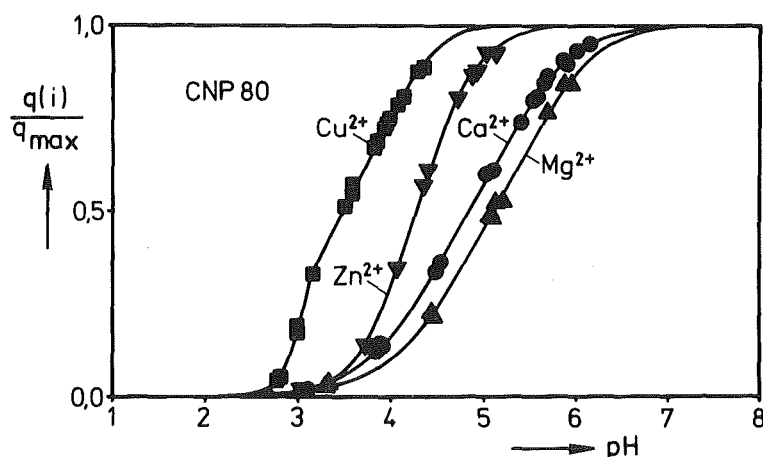


Abb.4.9: pH-Abhängigkeit der Beladungskurven für die Sorption einzelner Metallionen am Harz CNP 80

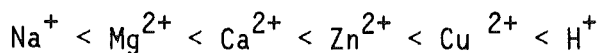
Die Kurven lassen erkennen, daß der Anstieg der Beladung in der Reihenfolge der Ionen



zu niedrigeren pH-Werten verschoben ist. Kupfer wird damit im Vergleich zu den übrigen Ionen am stärksten gebunden.

Für das Methacrylsäureharz IRC 50 ergibt sich ein entsprechendes Ergebnis (vgl. Abbildung 4.10).

Die Kurven sind allerdings zu höheren pH-Werten hin verschoben, was auf die stärker ausgeprägte Affinität der Wasserstoffionen zum Austauscher zurückzuführen ist. Die ermittelte Reihenfolge der einzelnen Ionen entspricht der allgemeinen Selektivität an schwach sauren Harzen /12/:



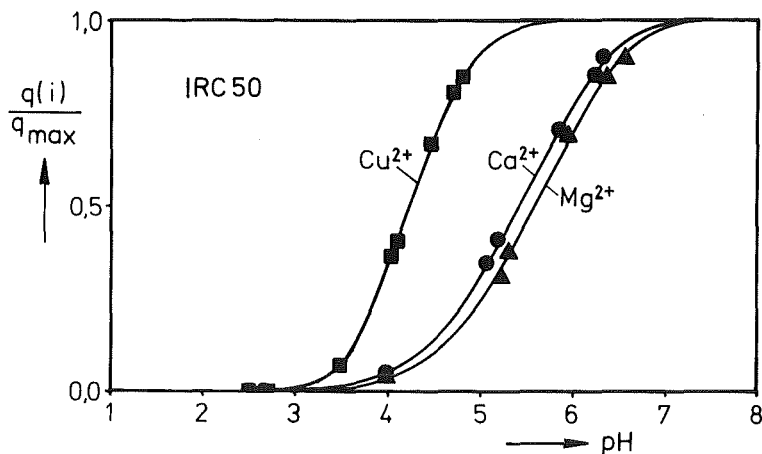


Abb.4.10: pH-Abhängigkeit der Beladungskurven für die Sorption einzelner Metallionen am Harz IRC 50

In der Regel werden Gegenionen mit höherer Wertigkeit, kleiner Hydrathülle, hoher Polarisierbarkeit und der Neigung zur Ausbildung von Ionenassoziaten mit den Ankergruppen von den Harzen bevorzugt /12/. Besonders stark ausgeprägt ist die Selektivität der Harze gegenüber den Wasserstoffionen, da diese mit den funktionellen Gruppen der Austauscher eine koordinative Bindung eingehen.

Innerhalb der Selektivitätsreihe nimmt die Steilheit der Beladungskurven mit steigender Affinität zu (vgl. Abbildung 4.9 und 4.10). Für Magnesium, Calcium und Zink entspricht die Kurvenform den normalen Titrationskurven von schwach sauren Harzen /33/. Abweichungen werden bei der Sorption von Kupfer am Austauscher CNP 80 beobachtet. An diesem Harz treten im Beladungsverlauf zwei Bereiche mit jeweils unterschiedlicher Steigung auf, die auf zwei verschiedene Bindungsformen zwischen den Kupferionen und den funktionellen Gruppen des Harzes hindeuten. Bis zu einer Beladung von einem Drittel der Gesamtkapazität des Harzes wird Kupfer stark bevorzugt aufgenommen, oberhalb dieser Grenzbeladung nimmt die Affinität gegenüber dem Harz ab. Die beschriebenen Beobachtungen sind durch IR-spektroskopische Messungen bestätigt worden, auf die im Rahmen dieser Arbeit aber nicht näher eingegangen wird.

4.4.2 Der Austausch in Gegenwart mineralischer Phasen

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Austauschvorgängen in Gegenwart von Kupfer und Zink kann die Löslichkeit verschiedener Schwermetallsalze überschritten werden, so daß zusätzlich mineralische Phasen im System auftreten können (vgl. Kap. 4.2.4). Beim Austausch von Kupfer gegen Wasserstoffionen in salzsauren Lösungen wird die Aufkonzentrierung der Kupferionen durch das Löslichkeitsprodukt von Atacamit begrenzt. Eine Fällung wurde immer dann beobachtet, wenn große Harzmengen mit sauren Lösungen hoher CuCl_2 -Anfangskonzentrationen in Kontakt gebracht wurden. Als Folge des pH-Anstiegs während der Gleichgewichtseinstellung setzte die Fällung bereits bei niedrigen pH-Werten ein. Wie die REM-Aufnahme in Abbildung 4.11 zeigt, traten die Niederschläge bevorzugt an der Harzoberfläche und nicht in der Lösung auf.

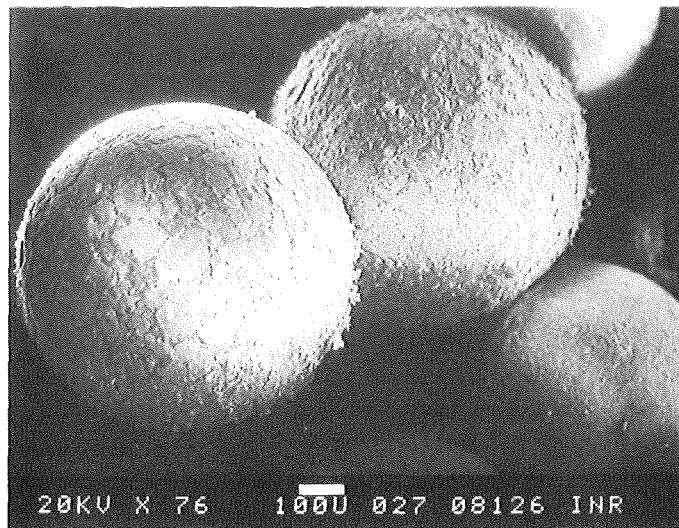


Abb.4.11: Aufwachsungen von Atacamit an der Oberfläche des Austauschers CNP80

Bedeutsam für die Betrachtungen dieser Arbeit und für die Praxis ist die Frage, ob die Ausfällungen nur auf der Kornoberfläche oder auch in der Harzphase auftreten. Falls eine Fällung im Innern des Austauschers stattfindet, so werden dadurch die Transportwege im Harz blockiert und der Austauscher in seiner Funktion behindert. BERGER-WITTMAR /33/ konnte in Untersuchungen zur Regeneration calciumbeladener, schwach

saurer Austauscher mit Kohlensäure zeigen, daß Calciumcarbonat nicht in der Harzphase, sondern in der freien Lösung ausgefällt wird. Dabei können sich CaCO_3 -Kristalle auch an die Oberfläche anlagern, sie führen jedoch nicht zu einer Blockierung der Austauscherporen.

Eine Aussage darüber, ob bei den in dieser Arbeit untersuchten Austauschvorgängen eine Blockierung der Transportwege innerhalb der Harzphase auftritt, ist über die Beladungsprofile der Austauscherkörner möglich. Im Falle eines ungehinderten Stoffaustausches sollten sich im Gleichgewicht ausgeglichene Beladungsprofile einstellen. In Abbildung 4.12 ist die REM-Aufnahme eines präparierten Harzschliffes mit der zugehörigen gemessenen Elementverteilung für den Neutralaustausch von Calcium und Magnesium dargestellt.

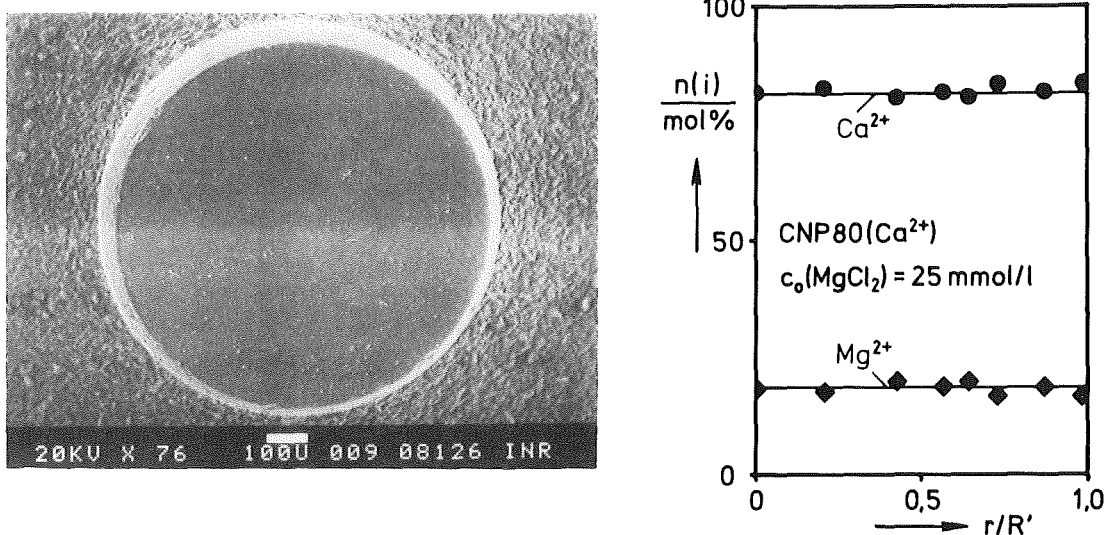


Abb.4.12: REM-Aufnahme eines Harzschliffes mit gemessenen Beladungsprofilen für den Neutralaustausch von Calcium und Magnesium

Für den Austausch zwischen Alkali- und Erdalkalitionen wurden ausgeglichene Beladungsprofile beobachtet, wie am Beispiel der Abbildung 4.12 verdeutlicht ist. Die Austauscherharze sind somit hinreichend isotrop, auch wenn die Untersuchung einzelner Schliffe gelegentlich individuelle Abweichungen erkennen ließ. Damit werden die in Kapitel 3.3.2 geforderten Annahmen nach isotropem Austauschermaterial und einer gleichmäßigen Verteilung der Gegenionen im Gleichgewichtszustand weitgehend bestätigt.

Bei der Sorption von Kupfer und Zink aus schwach sauren und neutralen Lösungen am calciumbeladenen Harz CNP 80 ergaben sich jedoch Hinweise darauf, daß die Aufnahme der Metallionen behindert wurde, ohne daß Ausfällungen mineralischer Phasen auf der Kornoberfläche sichtbar wurden. Bei der Aufnahme von Kupfer waren die Harzkörner lediglich in der äußeren Schale beladen, was durch einfaches Anfärben von Harzschliffen mit Ammoniak durch Bildung des Kupfertetraminkomplexes sichtbar gemacht werden konnte. Genauere Aufschlüsse ergaben die Messungen von Beladungsprofilen. Dabei zeigte sich, daß Blockiereffekte nicht nur bei der Sorption von Kupfer sondern auch bei Zink auftraten. In Abbildung 4.13 sind gemessene Beladungsprofile für den Austausch der Schwermetallionen gegen Calcium als Funktion des dimensionslosen Harzradius dargestellt.

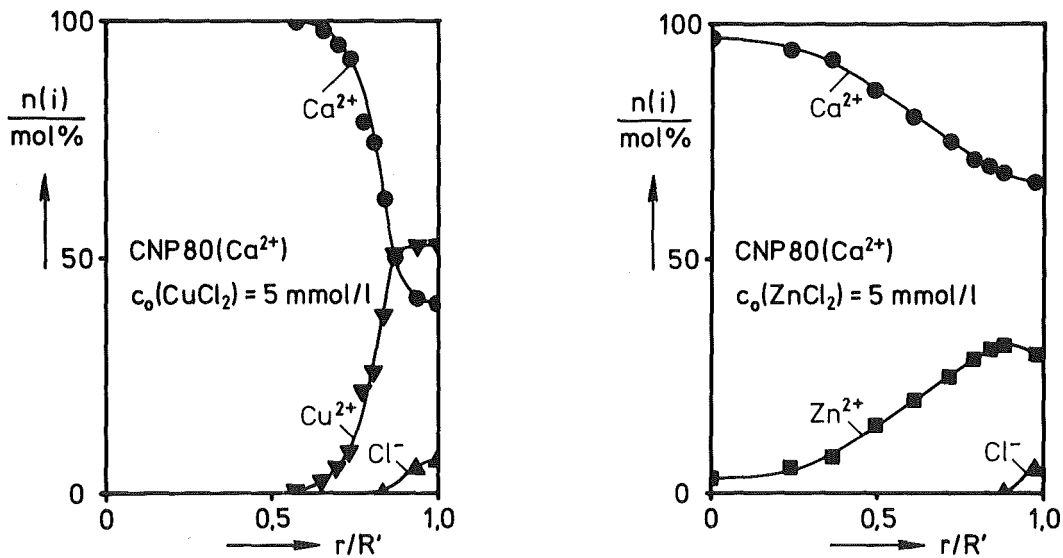


Abb.4.13: Beladungsprofile für den Austausch von Kupfer und Zink gegen Calcium am Harz CNP80

Die Profile zeigen eindeutig, daß die Schwermetallbeladungen vom Kornrand zur Kornmitte hin stark abnehmen. Bei der Sorption von Kupfer enthält das Harzkorn für $r/R' < 0.5$ überhaupt keine Kupferionen. Sowohl für Kupfer als auch für Zink wurde am Kornrand eine geringe Chloridbeladung gemessen, was auf das Vorhandensein chloridhaltiger fester Phasen in den Harzporen schließen ließ. Allerdings konnte im Gleichgewichtszustand keine meßbare Abnahme der Chloridkonzentration in der

Lösung festgestellt werden, die auf eine Fällung hindeuten ließe. Die in den Poren ausgefallene Salzmenge mußte daher sehr gering sein.

In Gegenwart mineralischer Phasen muß neben den Harz- und Lösungsgleichgewichten das Löslichkeitsprodukt der entsprechenden Verbindung erfüllt sein. Für die Löslichkeit einer beliebigen Verbindung mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Me}_x(\text{OH})_y\text{Cl}_z$ gilt:

$$L(i) = a(\text{Me}^{2+})^x a(\text{OH}^-)^y a(\text{Cl}^-)^z, \quad (4.2)$$

für $2x = y + z$; $x, y, z > 0$ und ganzzahlig

Nach Logarithmieren sowie einigen Umformungen wird daraus:

$$p_a(\text{OH}^-) = -\frac{x}{y} p_a(\text{Me}^{2+}) + \frac{z}{y} \left[\frac{1}{z} pL(i) - p_a(\text{Cl}^-) \right] \quad (4.3)$$

Da in den untersuchten Systemen ein Austausch zwischen zweiwertigen Metallionen stattfindet und die Konzentration der Chloridionen während der Gleichgewichtseinstellung sich nicht meßbar verändert, ist die Ionenstärke der Lösung konstant und nur vom Salzgehalt in der Ausgangslösung abhängig. Der Einfluß der H^+ - und OH^- -Ionen auf die Ionenstärke kann im mittleren pH-Bereich vernachlässigt werden. Damit resultieren für jede aufgenommene Isotherme jeweils konstante Ionenaktivitäten in der wäßrigen Phase, die nach DEBYE-HÜCKEL aus den gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen berechnet werden können. Trägt man den $p_a(\text{OH}^-)$ als Funktion des $p_a(\text{Me}^{2+})$ auf, so sollte sich nach Gleichung 4.3 zwischen den Wertepaaren eine Geradenbeziehung ergeben, aus deren Steigung sich das Verhältnis der Stöchiometrie-koeffizienten "x/y" ermitteln läßt.

In Abbildung 4.14 ist die Auswertung der Gleichgewichtsdaten graphisch dargestellt. Die Meßergebnisse dieser Versuche sind im Anhang in den Tabellen B6 - B8 zusammengefaßt.

Für Zink werden über den gesamten pH-Bereich und für Kupfer nur für pH-Werte unterhalb von $\text{pH} = 5$ Steigungen von $-2/3$ erhalten, die den stöchiometrischen Zusammensetzungen von Atacamit und basischem Zinkchlorid ($\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) entsprechen. Oberhalb von $\text{pH} = 5$ ergibt sich für

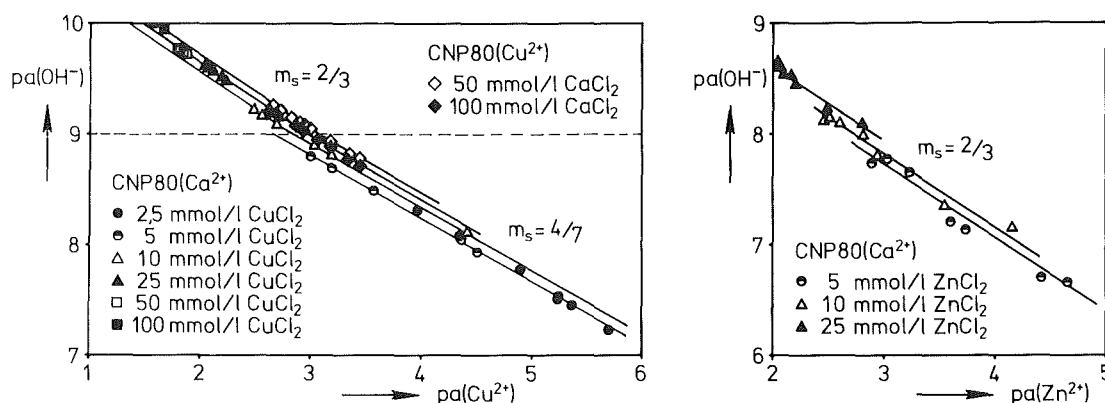


Abb.4.14: Zusammenhang zwischen dem $\text{pa}(\text{OH}^-)$ und dem $\text{pa}(\text{Me}^{2+})$ zum Nachweis mineralischer Phasen im Austauscherharz

den Austausch zwischen Kupfer und Calcium eine Steigung von $-4/7$, die auf das Vorhandensein einer basischeren Verbindung mit der Stöchiometrie " $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ " hindeutet. Über die Existenz einer derartigen Verbindung konnte in der Literatur allerdings kein Hinweis gefunden werden.

Im weiteren wurden auch die Löslichkeitsprodukte der so identifizierten Verbindungen mit Hilfe der Gleichgewichtsdaten bestimmt (vgl. Anhang B, Tabelle B6 - B8). Dabei wurde auch die hypothetische Verbindung " $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ " mit berücksichtigt, für die sich ein Löslichkeitsprodukt von $10^{-75.9}$ errechnete. Die ermittelten Zahlenwerte sind in Tabelle 4.5 zusammengefaßt.

Die Löslichkeitskonstante für basisches Kupferchlorid stimmt weitgehend mit dem von NÄSÄNEN /81/ angegebenen Zahlenwert von $10^{-34.53}$ überein. Für die Löslichkeit von basischem Zinkchlorid wird von AKSEL'RUD et al. /84/ ein Zahlenwert von $10^{-26.80}$ angegeben, von dem die hier ermittelte Konstante allerdings erheblich abweicht. Der Literatur zufolge ist basisches Zinkchlorid als stabile Phase in freier Lösung bisher aber nicht nachgewiesen worden /83,84/. AKSEL'RUD et al. finden die Verbindung lediglich als instabiles Zwischenprodukt bei der Bildung von ϵ -Zinkhydroxid. Ob das Fällungsprodukt daher auch unabhängig von der Harzphase existent ist, kann aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig geklärt werden. In der Natur

Tabelle 4.5: Zusammensetzung und Löslichkeiten in der Harzphase gebildeter mineralischer Phasen

Verbindung "i"	$\log L(i)$ T = 25 °C, I = 0 mol/l
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	-34.1 ± 0.3
" $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ "	-75.9 ± 0.3
$\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	-31.2 ± 0.2

vorkommende Mischverbindungen von Kupfer und Zink /99/ machen die beschriebenen Beobachtungen jedoch durchaus verständlich.

4.5 Ermittlung der Modellparameter aus den Daten binärer Austauschgleichgewichte

Zur quantitativen Bestimmung der für die Berechnung der Gleichgewichtslage erforderlichen Parameter wurden Ergebnisse der Messungen binärer Gleichgewichte für den Austausch von Metallionen gegen H^+ -Ionen ausgewertet. Die Zahlenwerte von $\log Q_i^H$ wurden nach Gleichung 3.58 bzw. 3.64 aus den Meßdaten berechnet und über den zugehörigen dimensionslosen Beladungen $y(i)$ aufgetragen. Die erhaltenen Kurven sind in den Abbildungen 4.15 und 4.16 dargestellt. Die Tabelle B9 im Anhang zeigt ein Beispiel für ein Meßprotokoll mit der vorgenommenen Auswertung.

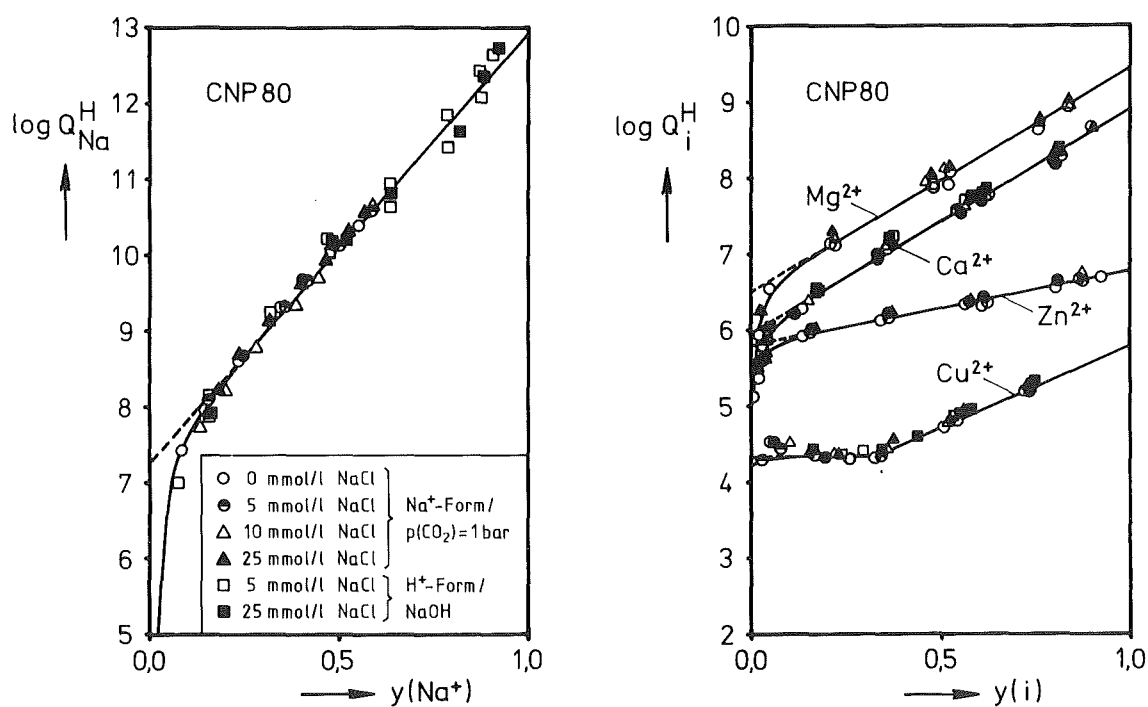


Abb.4.15: $\log Q_i^H$ -Werte des Austausches ein- und zweiwertiger Metallionen am Austauscher CNP 80 als Funktion der Harzbeladung

Die ermittelten Werte von $\log Q_i^H$ liegen für $y(i) > 0.2$ auf Geraden mit positiver Steigung. Die Steigung der Geraden ist von der Art des gebundenen Metallions abhängig und nimmt mit abnehmender Affinität zu. Im Bereich $y(i) < 0.2$ gehen die Geraden in Kurven über, die für $y(i) \rightarrow 0$ asymptotisch in negativer Achsenrichtung gegen endliche Grenzwerte streben. In diesem Bereich wirken sich verstärkt die un-

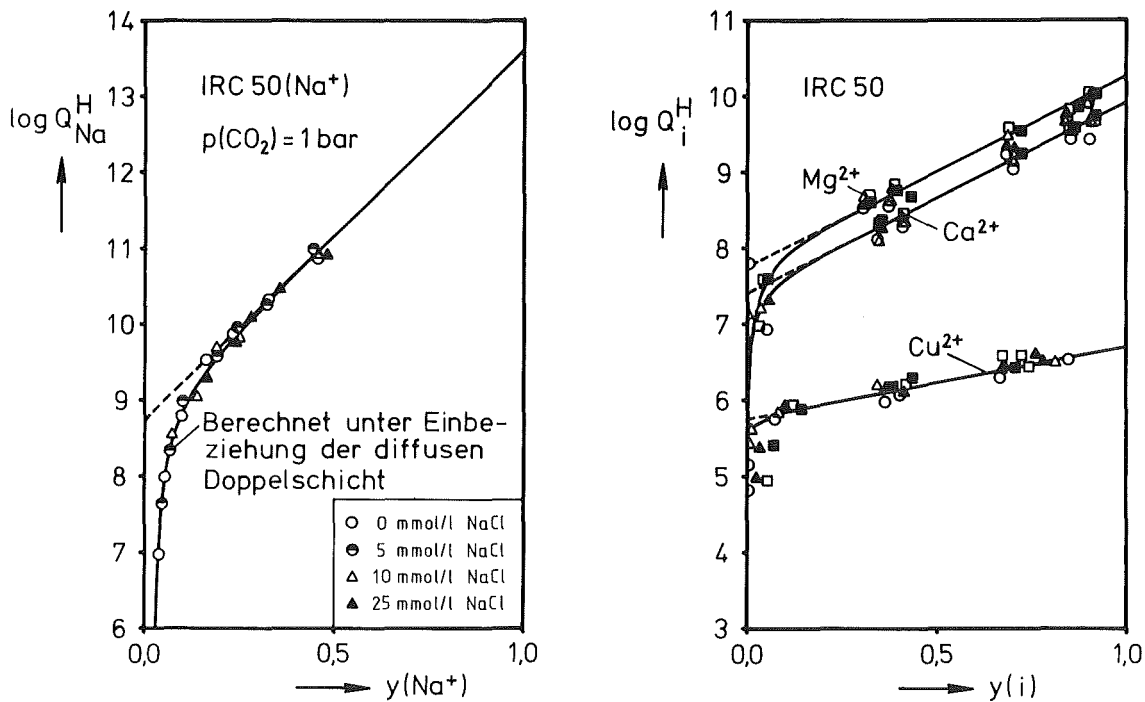


Abb.4.16: Verlauf der $\log Q_i^H$ -Werte für den Austausch ein- und zweiwertiger Metallionen am Austauscher IRC 50 als Funktion der Metallbeladungen

spezifisch sorbierten Gegenionen in der diffusen Doppelschicht aus, die bei der Ableitung der Geradenbeziehung vernachlässigt wurden.

Eine Ausnahme hiervon wird beim Austausch von Kupfer gegen Wasserstoffionen am Harz CNP 80 beobachtet. Es ergeben sich zwei lineare Bereiche, ein annähernd abszissenparalleler Verlauf für $y(\text{Cu}^{2+}) < 0.33$ und ein ansteigender Verlauf bei höheren Beladungen. Ein entsprechendes Verhalten tritt am Austauscher IRC 50 nicht auf.

- Ermittlung des Oberflächenparameters und der Kapazitäten der elektrischen Doppelschichten

Über die Geradensteigung kann das Produkt aus Oberflächenparameter A_0 und der Kapazität der STERN-Schicht $C_1(H,i)$ ermittelt werden. Nach Gleichung 3.63 gilt mit $m(H,i)$ als Steigung:

$$m(H,i) = \frac{0.8686 F^2 q(i)_{\max}}{A_0(i) C_1(H,i) R T} \quad (4.4)$$

Wird die Kapazität der STERN-Schicht C_1 als ionenspezifische Konstante betrachtet, so stellt auch A_0 eine Konstante dar, die wie die Harzkapazität $q(i)_{\max}$ von der Anfangsbeladung des Austauschers mit der Ionensorte "i" abhängig ist. Damit kann ein harzspezifischer Oberflächenparameter eingeführt werden, der definiert ist als:

$$A_{0,s} = A_0(i)/q(i)_{\max} \quad (4.5)$$

Er ist ein Maß für die Oberfläche bezogen auf die Ankergruppenäquivalente und stellt für jeden Harztyp eine von der Beladung unabhängige Konstante dar. Die Beziehung 4.4 kann damit umgeformt werden in:

$$A_{0,s} = \frac{0.8686 F^2}{m(H,i) C_1(H,i) R T} \quad (4.6)$$

Für die binären Austauschgleichgewichte zwischen den H^+ -Ionen und den Metallionen sollte sich somit eine konstante Lage der Geraden ergeben, unbeeinflusst davon, ob das Harz in der Metallform vorliegt und der Austausch der Metallionen gegen H^+ -Ionen aus der Lösung erfolgt oder umgekehrt. Diese Forderung ist erfüllt, wie in Abbildung 4.15 am Beispiel der Werte von $\log Q_{Na}^H$ für den Austausch $Na^+ - H^+$ gezeigt ist. Die Meßwerte resultieren einerseits aus Versuchen zur Regeneration des Na^+ -beladenen Austauschers mit Kohlensäure bei einem CO_2 -Partialdruck von 1 bar, andererseits sind Ergebnisse der Titration des H^+ -beladenen Harzes mit Natronlauge bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen in der Lösung ausgewertet.

Ein Spezialfall ergibt sich für den Austausch $Ca^{2+} - H^+$ und $Mg^{2+} - H^+$. Die Auswertung liefert für beide untersuchten Harze jeweils zueinander parallele Geraden mit gleicher Steigung, d.h. die Kapazität der STERN-Schicht muß bei der Sorption von Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen gleich groß sein. Die Bindung erfolgt somit bei gleichem Abstand zur Oberfläche in identischen Sorptionsebenen. Eine Bestätigung dieser Annahme liefern die Gleichgewichtsdaten für den Neutralaustausch zwischen

Calcium und Magnesium. In diesem Fall sind die Werte für $\log Q_{Mg}^{Ca}$ konstant und von der Magnesiumbelastung unabhängig (vgl. Abb.4.17). Damit muß gelten:

$$\log Q_{Mg}^{Ca} = \log K_{Mg}^{Ca} \quad (4.7)$$

Diese Ergebnisse wurden durch Untersuchungen von MEYER /100/ an einem weiteren Austauschertyp bestätigt.

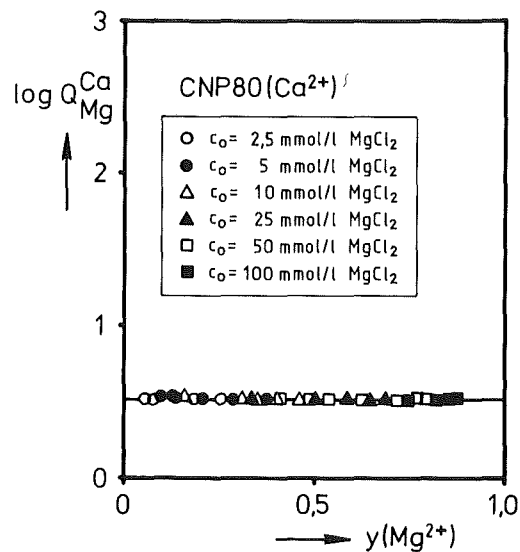


Abb.4.17: $\log Q_{Mg}^{Ca}$ - Verlauf für den Austausch Calcium-Magnesium als Funktion der Magnesiumbelastung

Da der harzspezifische Oberflächenparameter und die Kapazitäten der STERN-Schichten nicht unabhängig voneinander über die Geradensteigungen ermittelt werden können, muß eine der beiden Größen abgeschätzt werden. Diese Abschätzung kann mit Hilfe von Natriumionen erfolgen, für die eine Bindung im hydratisierten Zustand angenommen werden soll. Der Ionenradius von Natrium wird mit 0.095 nm angegeben /101/, der Durchmesser eines Wassermoleküls beträgt ca. 0.3 nm. Zur Abschätzung des Abstands der Ladung zur Oberfläche kann damit ein effektiver Ionenradius für die hydratisierten Natriumionen von 0.4 nm zugrunde gelegt werden. Mit ϵ_0 als elektrische Feldkonstante und ϵ_r als Dielektrizitätskonstante von Wasser (78.3 bei 25 °C) erhält man so mit Hilfe der Kondensatorgleichung

$$C_1(H,Na) = \epsilon_0 \epsilon_r / d_1 \quad (4.8)$$

für die Kapazität der STERN-Schicht $C_1(H,Na)$ einen Zahlenwert von ca. $176 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Aus der Geradensteigung resultiert damit nach Gleichung 4.6 für den Austausch CNP 80 eine harzspezifische Oberfläche von $333.3 \text{ m}^2/\text{mmol Na}^+$ -Ionen. Unter der Voraussetzung einer monomolekularen Bedeckung der Oberfläche mit Natriumionen entfällt auf ein Atom ein Flächenbedarf von 0.553 nm^2 . Die Rückrechnung ergibt unter der vereinfachten Annahme einer quadratischen Grundfläche einen Ionenradius von 0.37 nm , so daß die Abschätzung der Parameter als weitgehend gerechtfertigt erscheint. Analog läßt sich für den Austauscher IRC 50 bei einer Kapazität der STERN-Schicht von $170 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ eine spezifische Oberfläche von $414.2 \text{ m}^2/\text{mmol}$ ermitteln. Diese relativ hohen Werte dienen allerdings lediglich als Konstanten für die weitere Berechnung und erlauben keine weiteren Folgerungen.

Mit den auf die beschriebene Weise ermittelten Konstanten für die Größe der Harzoberfläche wurden dann über die Geradensteigung die Kapazitäten der STERN-Schichten für die übrigen Metallionen außer Natrium errechnet. Beim Austausch von Kupfer- gegen Wasserstoffionen am Harz CNP 80 wurden zwei unterschiedliche Bindungen für Kupfer in der " σ_0 "- bzw. " σ_1 "-Ebene angenommen. Für die Kapazität der STERN-Schicht $C_1(H/Cu,Cu)$ wurde in diesem Fall ein Wert von $1000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ermittelt.

Will man die Verhältnisse bei der Sorption von zwei unterschiedlichen Metallionen berechnen, so benötigt man Angaben über eine weitere Kapazität $C_2(i,j)$. Diese läßt sich aus den Meßdaten für den Austausch der einzelnen Metallionen gegen Protonen aus den jeweiligen Kapazitäten $C_1(H,i)$ mit Hilfe der Gleichung 3.67 berechnen. Geht man in dieser Weise vor, so gilt beispielsweise bei der Berechnung der konkurrierenden Sorption von Wasserstoff-, Zink- und Calciumionen für die unbekannte Kapazität $C_2(Zn,Ca)$:

$$C_2(Zn,Ca) = \frac{C_1(H,Zn) C_1(H,Ca)}{C_1(H,Zn) - C_1(H,Ca)} \quad (4.9)$$

Für die elektrische Kapazität der diffusen Doppelschicht wurde aus Arbeiten von DAVIS et al. /48,49/ ein Wert von $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ übernommen. Die Tabelle 4.6 zeigt eine Zusammenfassung aller ermittelten Konstanten für die beiden verwendeten Austauscherharze.

Tabelle 4.6: Parameter des Oberflächenkomplexbildungsmodells zur Beschreibung der Sorptionsgleichgewichte an den schwach sauren Harzen CNP 80 und IRC 50

Harz	Beladungsform	Gegenionen der Lösung	q_{\max} meq/g	$A_{0,s}$ m^2/meq	A_0 m^2/g	$C_1(H,i)$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$C_2(i,j)$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$		C_d $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	
CNP 80	H^+	H^+, Na^+	6.25	333.3	2086	H,Na	176	-	-	20
	$\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$	H^+	5.10	333.3	1700	H/Cu,Cu	1000	-	-	20
	$\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$	$\text{H}^+, \text{Ca}^{2+}$	5.10	333.3	1700	H/Cu,Cu	1000	Cu,Ca	515.2	20
	Zn^{2+}	H^+	5.01	333.3	1670	H,Zn	1100	-	-	20
	Zn^{2+}	$\text{H}^+, \text{Ca}^{2+}$	5.01	333.3	1670	H,Zn	1100	Zn,Ca	492.1	20
	Ca^{2+}	H^+	4.98	333.3	1660	H,Ca	340	-	-	20
	Ca^{2+}	$\text{H}^+, \text{Cu}^{2+}$	4.98	333.3	1660	H/Cu,Cu	1000	Cu,Ca	515.2	20
	Ca^{2+}	$\text{H}^+, \text{Zn}^{2+}$	4.98	333.3	1660	H,Zn	1100	Zn,Ca	492.1	20
	Ca^{2+}	$\text{H}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$	4.98	333.3	1660	H,Zn	1100	Zn,Ca/Mg	492.1	20
	Ca^{2+}	$\text{H}^+, \text{Mg}^{2+}$	4.98	333.3	1660	H,Ca/Mg	340	-	-	20
	Ca^{2+}	H^+, Na^+	4.98	333.3	1660	H,Ca	340	Ca,Na	364.9	20
	Mg^{2+}	H^+	4.20	333.3	1400	H,Mg	340	-	-	20
	Mg^{2+}	$\text{H}^+, \text{Ca}^{2+}$	4.20	333.3	1400	H,Ca/Mg	340	-	-	20
	Na^+	H^+	3.54	333.3	1180	H,Na	176	-	-	20
IRC 50	$\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$	H^+	3.68	414.2	1524	H,Cu	940	-	-	20
	Ca^{2+}	H^+	3.38	414.2	1400	H,Ca	340	-	-	20
	Mg^{2+}	H^+	3.20	414.2	1325	H,Mg	340	-	-	20
	Mg^{2+}	$\text{H}^+, \text{Ca}^{2+}$	3.20	414.2	1325	H,Ca/Mg	340	-	-	20
	Na^+	H^+	2.57	414.2	1065	H,Na	170	-	-	20

- Ermittlung der Oberflächenkomplexbildungskonstanten

Die Bildungskonstanten K_H und K_i können ebenfalls aus dem Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Selektivitätskoeffizienten und der Äquivalentbeladung der Metallionen mit Hilfe der Abbildungen 4.15 und 4.16 ermittelt werden. Extrapoliert man die Geraden für $y(i) \rightarrow 0$, so liefert der Ordinatenabschnitt die Werte von $\log K_i^H$, die als

Differenzen des Logarithmus der Bildungskonstanten K_H und K_i definiert sind. Allerdings lassen sich die Werte von $\log K_i$ wiederum nicht unabhängig von $\log K_H$ angeben. Die Größe der einzelnen Konstanten beeinflusst jedoch den Selektivitätskoeffizienten im Bereich kleiner Metallbeladungen. Zur Festlegung der Konstanten kann daher die Oberflächenkomplexbildungskonstante K_H für die Bindung der Wasserstoffionen bei jeweils konstantem $\log K_i^H$ solange variiert werden, bis der berechnete Kurvenverlauf für den $\log Q_i^H$ mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmt.

In Abbildung 4.18 ist der Einfluß der Bildungskonstante K_H auf den Selektivitätskoeffizienten für den Austausch von Wasserstoff- und Calciumionen im Bereich geringer Calciumbeladungen dargestellt. Für hohe Werte von $\log K_H$ sind die Gegenionen weitgehend als Oberflächenkomplexe gebunden. Der Anteil der unspezifisch sorbierten Ionen ist klein. Mit sinkender Bildungskonstante steigt der Dissoziationsgrad des Harzes an und die Konzentration der Gegenionen in der diffusen Ladungsverteilung nimmt zu. Die Abweichungen vom linearen Verlauf im Bereich niedriger Calciumbeladungen werden dabei größer.

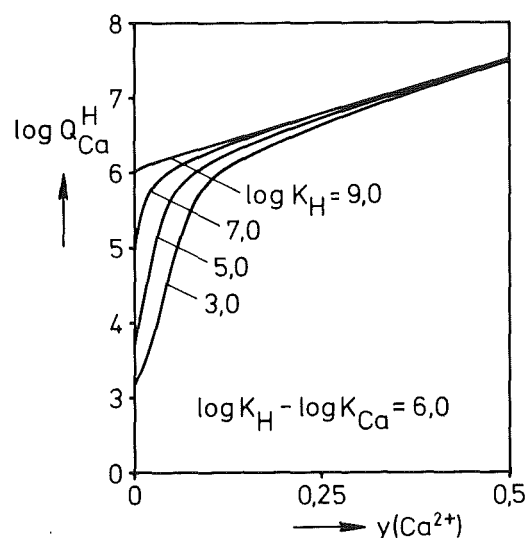


Abb.4.18: Einfluß der Bildungskonstante K_H auf den Selektivitätskoeffizienten $\log Q_{Ca}^H$ in Abhängigkeit von der Calciumbeladung

Die beschriebene Anpassung wurde zunächst nur für den Austausch zwischen Wasserstoff- und Calciumionen durchgeführt. Der ermittelte

Zahlenwert für $\log K_H$ wurde anschließend an weiteren Meßwerten für den binären Austausch von Wasserstoff- und Natriumionen überprüft. Wie in den Abbildungen 4.15 und 4.16 gezeigt ist, stimmt der berechnete Kurvenverlauf gut mit den Meßwerten überein. Das Modell kann daher die tatsächlichen Verhältnisse mit guter Genauigkeit beschreiben. Aus der Anpassung resultieren für die Harztypen CNP 80 und IRC 50 für $\log K_H$ Werte von 6.80 und 8.25. Die Konstanten der als zweiwertige Säure angenommenen Harzbauelemente liegen damit in gleicher Größenordnung wie die Assoziationskonstanten von Dicarbonsäuren mit ähnlicher Struktur /102/. Mit Hilfe dieser Zahlenwerte lassen sich nun auch die übrigen Konstanten für die Sorption der Metallionen ermitteln.

Für den Austauscher CNP 80 erhält man als Folge der unterschiedlichen Bindungen für Kupfer zwei Konstanten. Für die Sorption in der " σ_0 "-Ebene ergibt sich für $\log K_{Cu}$ ein Wert von 2.45, für die Sorption in der " σ_1 "-Ebene ein Wert von 1.80. In Tabelle 4.7 sind die ermittelten Konstanten zusammengefaßt. Mit diesen Kenngrößen und den Konstanten aus Tabelle 4.6 wurden alle weiteren Berechnungen durchgeführt.

Tabelle 4.7: Oberflächenkomplexbildungskonstanten für die Bindung von Metallionen und Protonen an die schwach sauren Harze CNP 80 und IRC 50

Reaktionsgleichung	$\log K_f$	
	CNP 80	IRC 50
$R(COO)_2^{2-} + 2 H^+ \rightleftharpoons R(COOH)_2$	6.80	8.25
$R(COO)_2^{2-} + Cu_*^{2+} \rightleftharpoons R(COO)_2Cu_*$	2.45	-
$R(COO)_2^{2-} + Cu^{2+} \rightleftharpoons R(COO)_2Cu$	1.80	2.53
$R(COO)_2^{2-} + Zn^{2+} \rightleftharpoons R(COO)_2Zn$	1.00	-
$R(COO)_2^{2-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons R(COO)_2Ca$	0.85	0.85
$R(COO)_2^{2-} + Mg^{2+} \rightleftharpoons R(COO)_2Mg$	0.31	0.52
$R(COO)_2^{2-} + 2 Na^+ \rightleftharpoons R(COO)_2Na_2$	-0.50	-0.50

Cu_*^{2+} : In der " σ_0 "-Ebene gebundene Kupferionen

5. Vergleich gemessener und berechneter Sorptionsgleichgewichte

5.1 Gleichgewichte in salzsauren Lösungen

- Binäre Systeme H^+ - Metallion

In den Abbildungen 5.1 bis 5.7 sind Beladungskurven für den Austausch einzelner Metallionen gegen Wasserstoffionen als Funktion des pH-Werts bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen in der Ausgangslösung dargestellt. Alle Berechnungen wurden mit dem im Anhang beschriebenen Rechenprogramm unter Verwendung der in den Tabellen 4.6 und 4.7 angegebenen Parameter durchgeführt. Für vorgegebene "Einwaagekonzentrationen" liefert das Programm als Lösung von Massen- und Ladungsbilanzgleichungen die Gleichgewichtsdaten der Austauscher- und Lösungsphase. Die dargestellten Kurven ergeben sich aus der berechneten Abhängigkeit der Beladungen vom pH-Wert, die unterschiedlichen Symbole sind Meßwerte. Die Meßdaten zu den Austauschgleichgewichten sind in den Tabellen B12 - B32 im Anhang B zusammengefaßt.

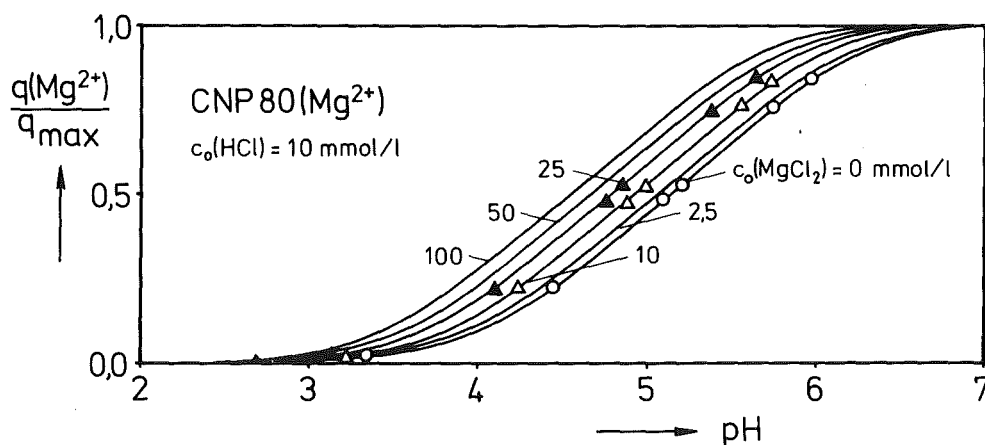


Abb.5.1: Harzbeladungen als Funktion des pH-Werts beim Austausch von Mg^{2+} - gegen H^+ -Ionen am Harz CNP 80 (Mg^{2+} -Form) bei unterschiedlichen $MgCl_2$ -Anfangskonzentrationen

Die Abbildungen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Gleichgewichtskurven und den Meßwerten. Die dargestellten Kurvenscharen weisen den typischen Verlauf von Titrationskurven auf,

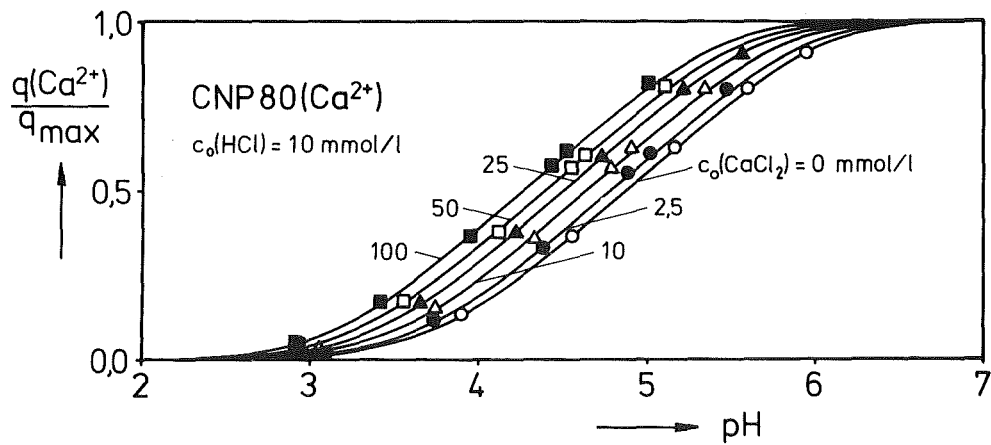


Abb.5.2: Zusammenhang zwischen Beladung und pH-Wert beim Austausch von Ca^{2+} - gegen H^+ -Ionen am Harz CNP 80 für unterschiedliche CaCl_2 -Gehalte in der Ausgangslösung

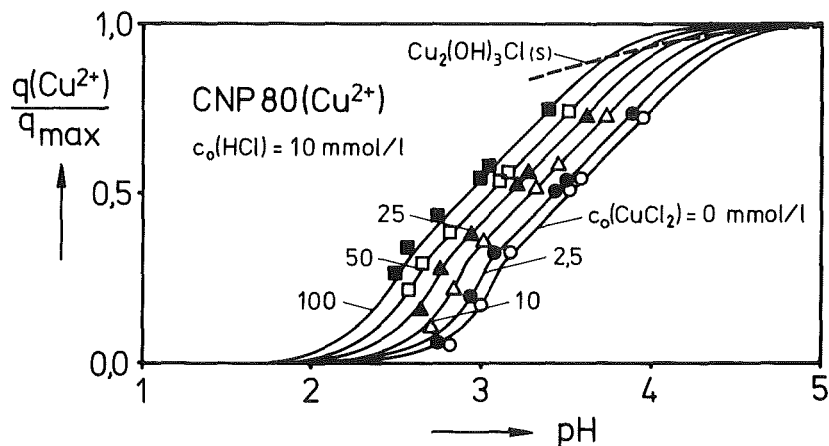


Abb.5.3: Harzbeladung als Funktion des pH-Werts für den Austausch von Cu^{2+} - gegen H^+ -Ionen am Harz CNP 80 (Cu^{2+} -Form) in Abhängigkeit unterschiedlicher CuCl_2 -Anfangsgehalte

wobei die mit Metallionen beladenen Harze mit Salzsäure titriert werden. Die Lage und die Form der Gleichgewichtskurven ist für die einzelnen Gegenionenpaarungen charakteristisch und wird allein von den Eigenschaften der am Austausch beteiligten Metallionen bestimmt. Eine Erhöhung der Cl^- -Konzentration im System bewirkt eine Parallelver-

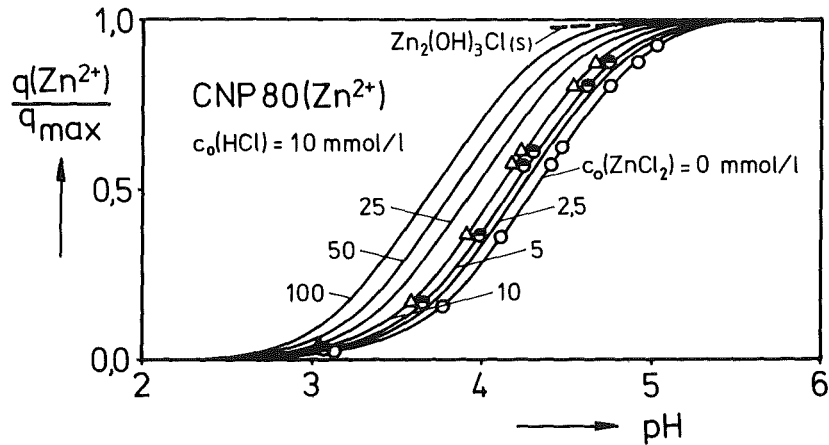


Abb.5.4: Zusammenhang zwischen Beladung und pH-Wert beim Austausch von Zn^{2+} - gegen H^+ -Ionen für das Harz CNP 80 (Zn^{2+} -Form) bei verschiedenen ZnCl_2 -Anfangskonzentrationen

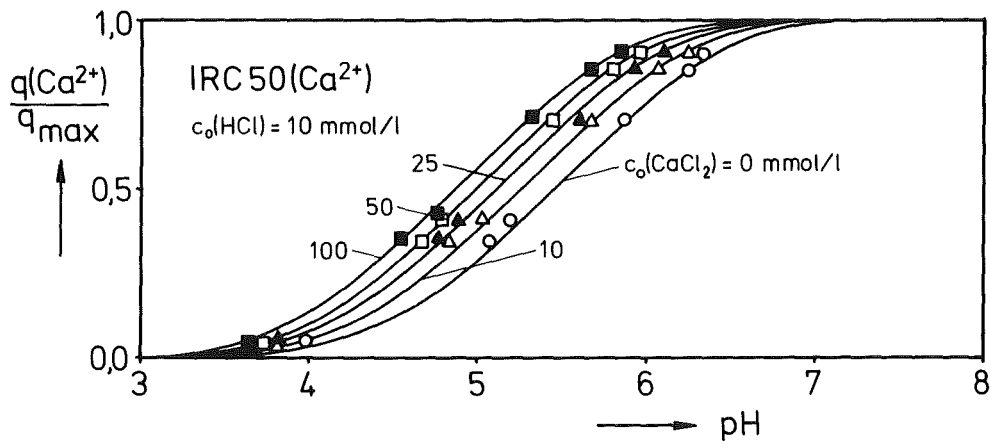


Abb.5.5: Zusammenhang zwischen Beladung und pH-Wert für den Austausch von Ca^{2+} - gegen H^+ -Ionen am Harz IRC 50 (Ca^{2+} -Form) in Abhängigkeit unterschiedlicher CaCl_2 -Anfangsgehalte in der Lösung

schiebung der Kurven zu niedrigeren pH-Werten. Bei einem Anstieg der H^+ -Konzentration verschieben sich die Meßpunkte bei konstantem L/S-Verhältnis zu geringeren Restbeladungen. Eine Erhöhung der Metallionenkonzentration hat umgekehrt eine Verschiebung in die andere Richtung zur Folge. Bei konstantem pH-Wert ist die Beladung umso höher, je größer die Anfangskonzentration der Metallionen in der Lösung ist. Dabei wird die Gleichgewichtslage des Austausches

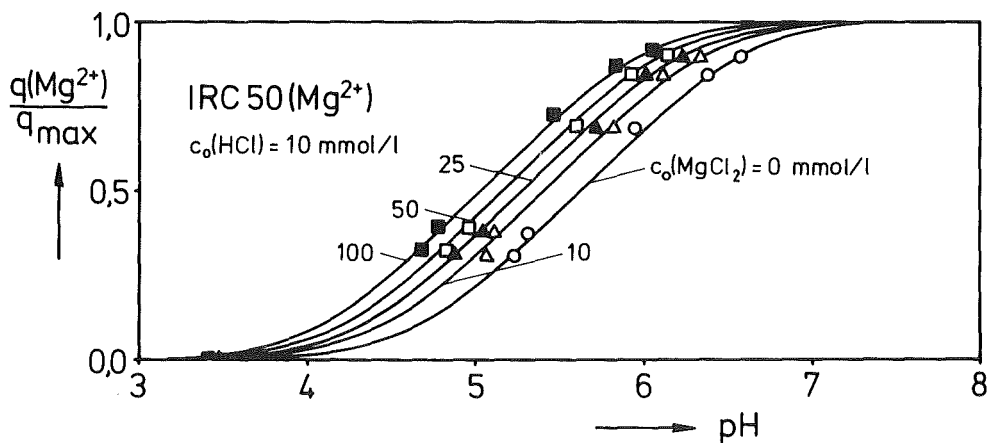


Abb.5.6: Harzbeladung als Funktion des pH-Werts für den Austausch von Mg^{2+} - gegen H^+ -Ionen am Harz IRC 50 (Mg^{2+} -Form) in Abhängigkeit unterschiedlicher MgCl_2 -Anfangsgehalte

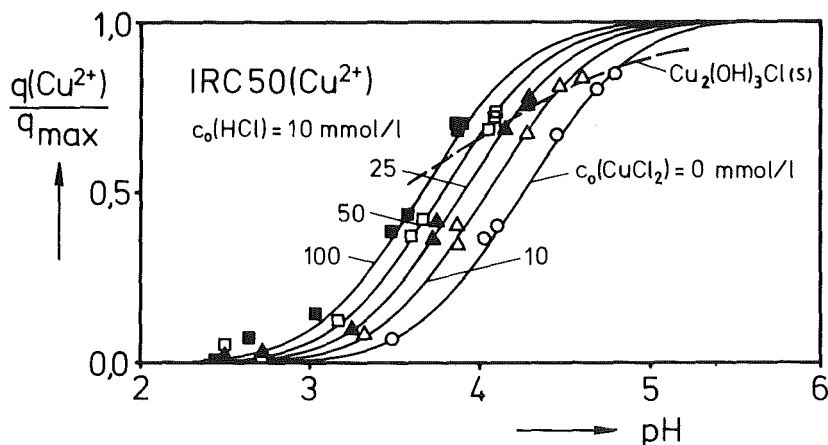
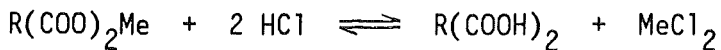
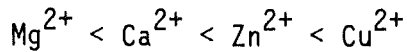


Abb.5.7: Harzbeladungen in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung für den Austausch von Cu^{2+} - gegen H^+ -Ionen am Harz IRC 50 (Cu^{2+} -Form) bei verschiedenen CuCl_2 -Anfangskonzentrationen



zunehmend zugunsten der Spezies auf der linken Seite verschoben. Der Vergleich der Beladungskurven unterschiedlicher Metallionen untereinander zeigt für jeweils konstante Chloridgehalte in der Lösung eine Verschiebung zu niedrigeren pH-Werten auf, für die folgende Reihenfolge gilt:



Mit Ausnahme der Kurven für Calcium nimmt in dieser Richtung auch die Steilheit der Kurven zu. Die Beladungskurven für Calcium weisen hingegen die gleiche Steilheit auf wie die für Magnesium. An dem Kurvenverlauf läßt sich die Affinität der einzelnen Metallionen zu den Austauschern erkennen. Je stärker die Kurven zu niedrigeren pH-Werten verschoben sind und je steiler der Anstieg der Kurven ist, desto besser werden die Metallionen aufgenommen. Die im Rechenmodell angenommene Anordnung der Ionen in den einzelnen Sorptionsschichten stimmt mit der Selektivitätsreihe überein, d.h. Gegenionen mit höherer Affinität sind näher an der Oberfläche gebunden als solche mit geringerer Affinität. Für Calcium und Magnesium ergibt sich eine Anordnung in derselben Ebene. Deshalb weisen die Beladungskurven auch die gleiche Steilheit auf.

Bei pH-Werten unterhalb von 3.0 liegt das Harz CNP 80 nahezu undissoziiert in der freien Säureform vor. Die Restbeladung an Calciumionen ist unabhängig vom Chloridgehalt der Lösung bei diesem pH-Wert kleiner als 6 % bezogen auf die Gesamtkapazität. Am Harz IRC 50 wird die gleiche Restbeladung bereits bei einem pH-Wert von ca. 3.8 erreicht. Dieser Zusammenhang macht deutlich, daß die Wasserstoffionen gegenüber dem Harz IRC 50 eine höhere Affinität besitzen als zum Austauscher CNP 80. Das Harz IRC 50 ist daher für die Regeneration mit schwachen Säuren besonders gut geeignet und wird in Ionenaustauscheranlagen unter Verwendung von Kohlensäure als Regenerierchemikalie bevorzugt eingesetzt /63/. Für die Desorption der Kupferionen ergeben sich bei den genannten pH-Werten noch relativ hohe Restbeladungen, so daß eine Regeneration der Harze mit Kohlensäure erschwert ist (vgl. Abbildungen 5.3 und 5.7).

Die Abbildung 5.3 verdeutlicht, daß Kupfer vom Harz CNP 80 im Bereich zwischen pH 2.5 und 3.0 bevorzugt aufgenommen wird. Am Austauscher IRC 50 (vgl. Abbildung 5.7) resultieren dagegen in diesem pH-Bereich vergleichsweise geringe Beladungen. Das Harz CNP 80 ist somit zur selektiven Anreicherung von Kupferionen aus sauren Lösungen besser geeignet. Zur Berechnung der Austauschgleichgewichte von Kupfer am Austauscher CNP 80 wird angenommen, daß Kupfer sowohl an der Ober-

fläche als auch in einer oberflächennahen Schicht gebunden wird. Die Ausbildung der stärkeren Bindungsform an der Oberfläche ist auf 1/3 der Gesamtkapazität begrenzt, während die schwächere Bindung über den gesamten Bereich der Beladung vorkommt. Die mit diesen Annahmen durchgeführten Berechnungen zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den gemessenen Gleichgewichtsdaten.

In Gegenwart von Cu^{2+} - und Zn^{2+} - Ionen können in den chloridhaltigen Lösungen als Folge der hohen Affinität der Wasserstoffionen zu den schwach sauren Harzen die basischen Salze $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ bzw. $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ entstehen. Die Beladungskurven werden daher im Bereich hoher Metallbeladungen und pH-Werte durch die Löslichkeitsgrenzkurven der mineralischen Phasen begrenzt (vgl. Abbildungen 5.3, 5.4 und 5.7).

- Systeme mit mehreren Gegenionen

Die Abbildungen 5.8 bis 5.12 zeigen den Vergleich von berechneten und gemessenen Beladungskurven für die untersuchten Austauschgleichgewichte mit mehreren Gegenionen unter den Bedingungen der konkurrierenden Sorption. Die für die Berechnungen benötigten Modellkonstanten wurden ausschließlich über Gleichgewichtsdaten binärer Gegenionenpaarungen ermittelt. Die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Kurven und den Meßwerten zeigt, daß die Gleichgewichtslage bei der konkurrierenden Sorption mit Hilfe der Theorie zur Oberflächenkomplexbildung gut vorhergesagt werden kann.

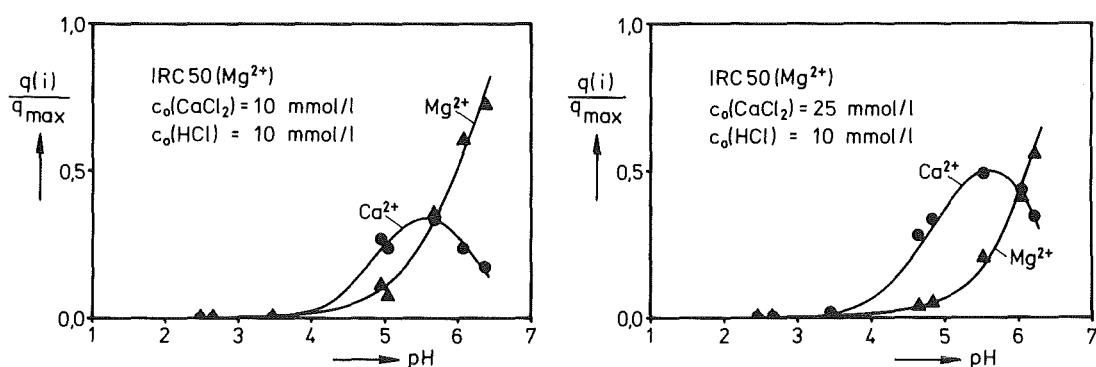


Abb.5.8: Harzbeladungen als Funktion des pH-Werts für den Austausch von H^+ -, Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen am Austauscher IRC 50 (Mg^{2+} -Form) bei verschiedenen CaCl_2 -Anfangskonzentrationen

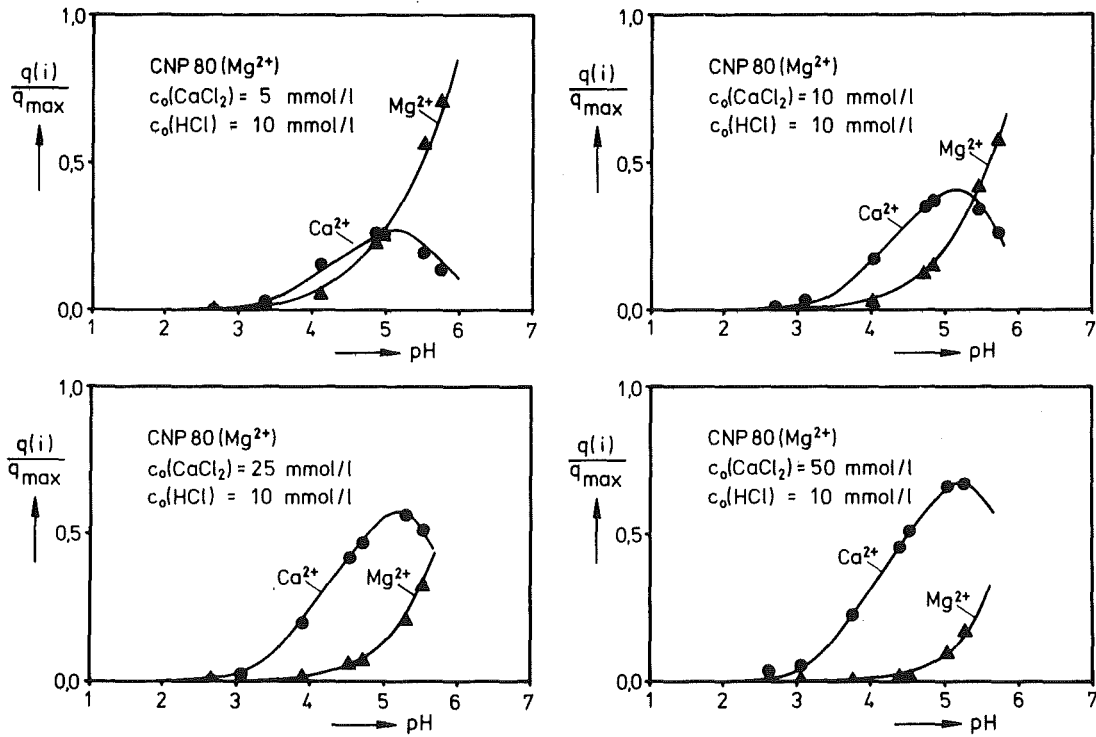


Abb.5.9: Harzbelastungen als Funktion des pH-Werts für den Austausch von H^+ -, Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen am Austauscher CNP 80 (Mg^{2+} -Form) bei verschiedenen $CaCl_2$ -Anfangskonzentrationen

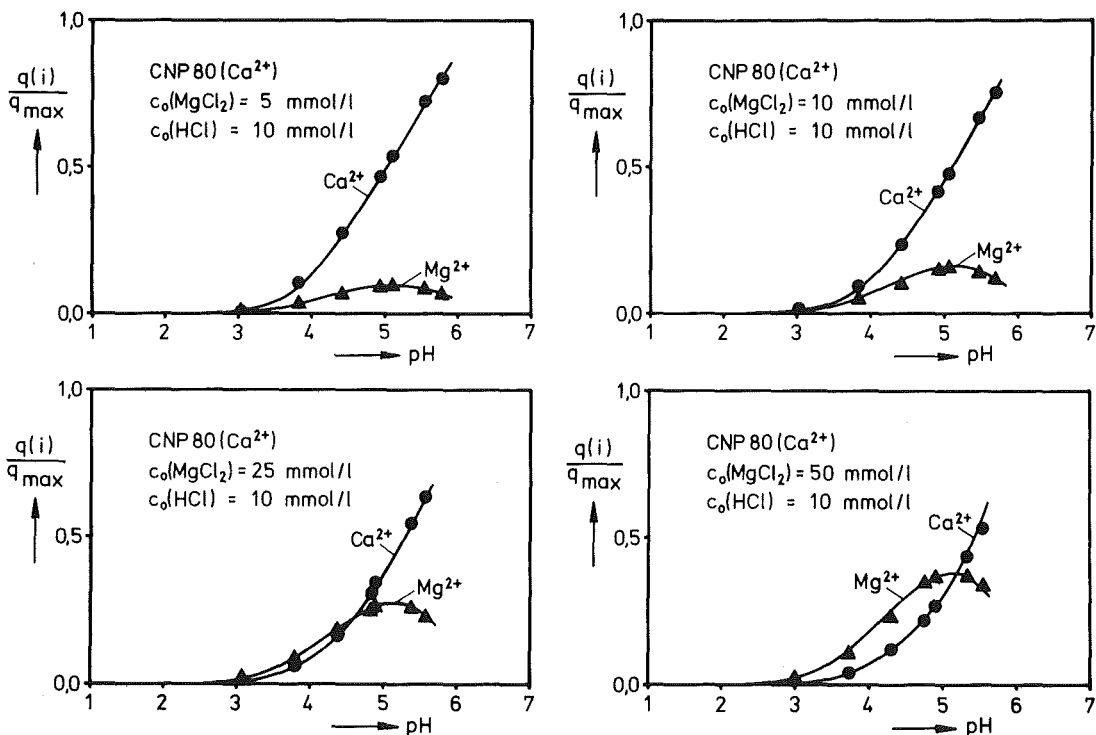


Abb.5.10: Harzbelastungen als Funktion des pH-Werts für den Austausch von H^+ -, Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen am Austauscher CNP 80 (Ca^{2+} -Form) bei verschiedenen $MgCl_2$ -Anfangskonzentrationen

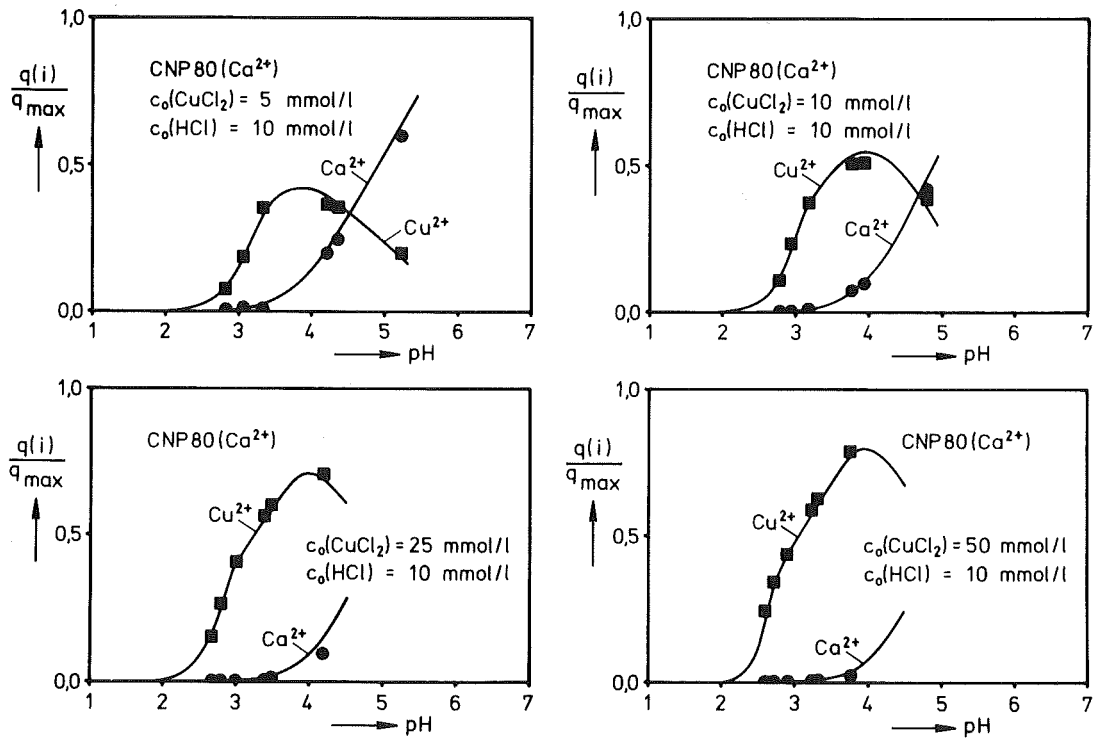


Abb.5.11: Zusammenhang zwischen Beladung und pH-Wert beim Austausch von H^+ -, Cu^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen am Harz CNP 80 (Ca^{2+} -Form) bei unterschiedlichen CuCl_2 -Anfangskonzentrationen

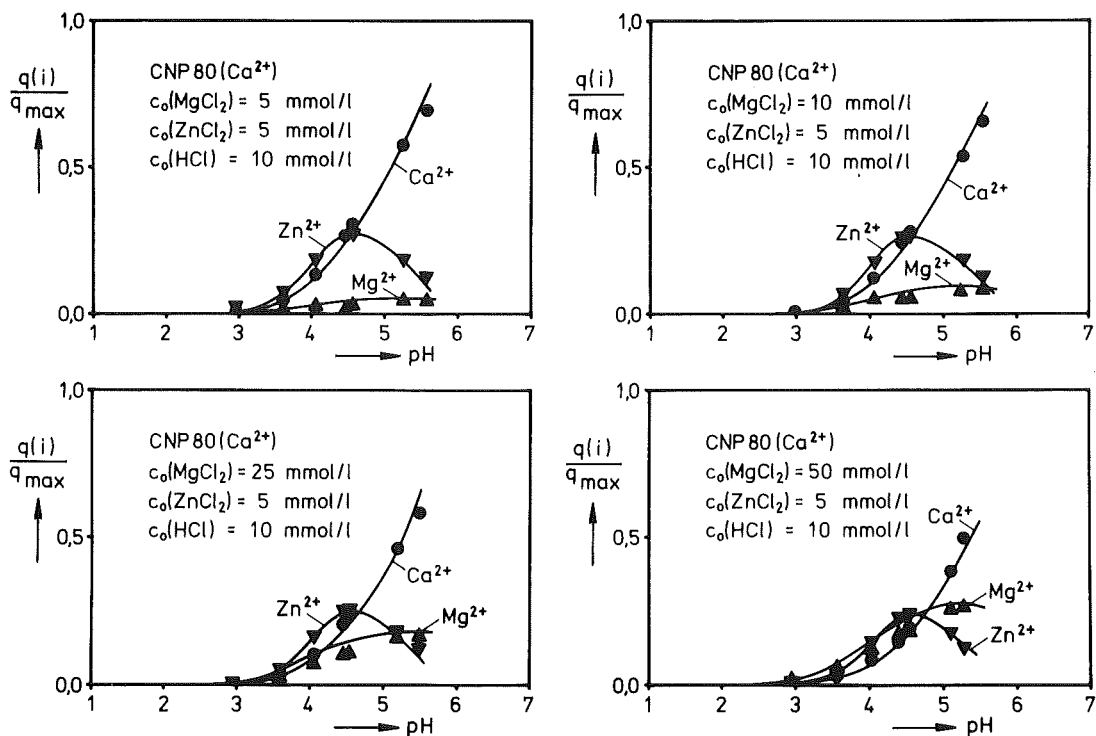


Abb.5.12: Zusammenhang zwischen Beladung und pH-Wert beim Austausch von H^+ -, Zn^{2+} -, Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen am Harz CNP 80 (Ca^{2+} -Form) bei unterschiedlichen MgCl_2 -Anfangskonzentrationen

Die Beladungskurven für die aus der Lösung aufgenommenen Metallionen durchlaufen mit ansteigendem pH-Wert ein Maximum. Die Kurven für die Metallionen, die über die Anfangsbeladung des Harzes in das System eingebracht werden, steigen hingegen stetig an. Es ist dabei zu beachten, daß zur Aufnahme der Isothermen die spezifische Harzeinwaage variiert wurde. Eine Erhöhung der Sorbensmenge im System führt zu einem pH-Anstieg. Gleichzeitig wird das Metallion angereichert, mit dem der Austauscher vorbeladen ist. Als Folge nimmt der Anteil dieser Ionen an der Gesamtbeladung zu. Die Höhe des Beladungsmaximums wird bei vorgegebener Anfangsbeladung sowohl von der Ausgangskonzentration der zu eliminierenden Metallionen als auch von deren Affinität gegenüber dem Harz beeinflusst. Allgemein nimmt die Höhe der Beladungsmaxima mit steigendem Anfangsgehalt und zunehmender Affinität zu. Der Vergleich der Kurven zeigt weiterhin, daß die Maxima bei fest vorgegebener Anfangsbeladung der Harze bei jeweils gleichem pH-Wert auftreten. Dieser Zusammenhang scheint nach den vorliegenden Ergebnissen weitgehend unabhängig von der Anzahl und der Konzentration der Metallionen in der Lösung zu sein. Damit ergeben sich zur Anreicherung der Metalle aus den hier untersuchten Gemischen an den Harzen CNP 80 und IRC 50 jeweils optimale pH-Werte, die bei vorgegebener Anfangsbeladung spezifisch für die Sorption der Ionen sind (vgl. Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Optimale Arbeits-pH-Werte zur Anreicherung von Metallionen aus chloridhaltigen Lösungen auf den Harzen CNP 80 und IRC 50 in Abhängigkeit von der Anfangsbeladung

Metallion	pH-Wert		
	CNP80(Ca ²⁺)	CNP80(Mg ²⁺)	IRC50(Mg ²⁺)
Cu ²⁺	3.80 - 3.90	-	-
Zn ²⁺	4.56	-	-
Ca ²⁺	-	5.16	5.60
Mg ²⁺	5.16 - 5.20	-	-

In den bisher aufgezeigten Abbildungen ist die Gleichgewichtsbeladung der untersuchten Drei- und Vierkomponentensysteme in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung aufgetragen. Ein gewisser Nachteil dieser Darstellung besteht darin, daß sie keine Aussage über die Zusammensetzung der Lösung zuläßt. Zur Darstellung der Gleichgewichte von Systemen mit drei Gegenionen bietet sich die Verwendung von zwei übereinander angeordneten, "konjugierten" Dreiecksdiagrammen an, von denen das obere den Beladungszustand des Harzes und das untere die zugehörige, im Gleichgewicht mit der Harzphase stehende Zusammensetzung der Lösung angibt. Harzbeladungen und Lösungszusammensetzungen, die miteinander im Gleichgewicht stehen, sind durch Geraden verbunden. In Abbildung 5.13 ist die Gleichgewichtslage für die konkurrierende Sorption von Wasserstoff-, Kupfer- und Calciumionen am ursprünglich calciumbeladenen Harz CNP 80 mit Hilfe dieser Dreiecksdiagramme dargestellt.

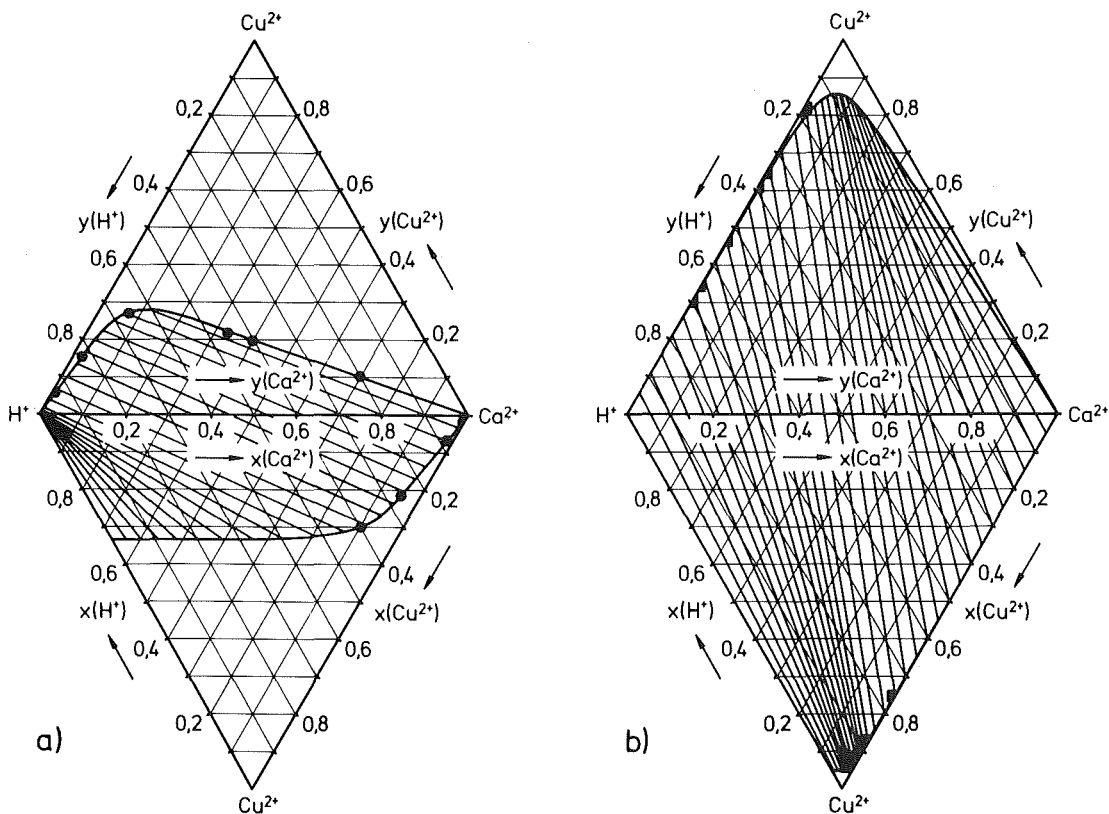


Abb.5.13: Gemessene und berechnete Harz-Lösungsgleichgewichte für die konkurrierende Sorption von H^+ -, Cu^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen am Austauscher CNP 80 (Ca^{2+} -Form), $c_0(HCl) = 10 \text{ mmol/l}$
 a) $c_0(CuCl_2) = 2.5 \text{ mmol/l}$, b) $c_0(CuCl_2) = 100 \text{ mmol/l}$

5.2 Neutralaustausch

Die Abbildungen 5.14 - 5.17 zeigen in analoger Weise berechnete Gleichgewichtskurven für den binären Neutralaustausch unterschiedlicher Metallionen am Austauscher CNP 80. Je nach Vorbeladung des Harzes und Art des Gegenions in der Lösung sind die Beladungskurven entweder konvex oder konkav gekrümmt. Wird das Metallion in der Lösung vom Austauscher bevorzugt, so resultieren für das Gegenion in der Harzphase ausschließlich konkav gekrümmte Isothermen. Der Grad der Krümmung nimmt mit steigender Affinität des aus der Lösung aufgenommenen Metallions zu.

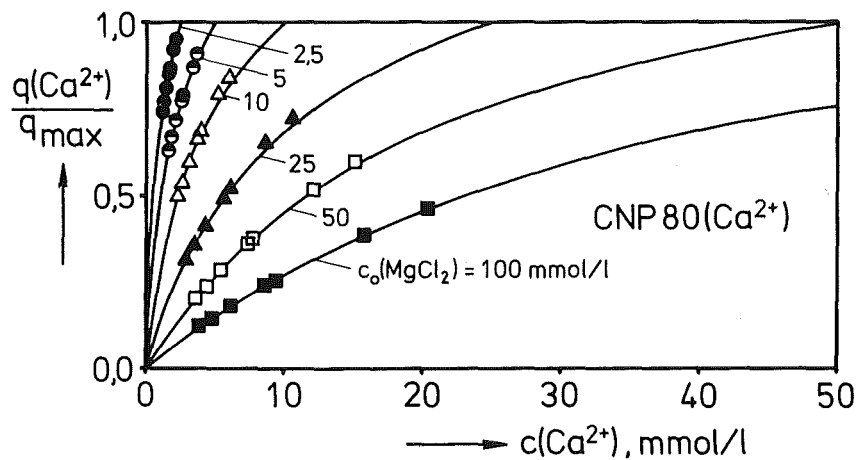


Abb.5.14: Isothermen des Neutralaustausches von Mg^{2+} - gegen Ca^{2+} -Ionen am Harz CNP 80 (Ca^{2+} -Form) für verschiedene $MgCl_2$ -Gehalte in der Ausgangslösung

Für das ursprünglich calciumbeladene Harz ergeben sich in Abhängigkeit unterschiedlicher $MgCl_2$ -Anfangskonzentrationen konvex gekrümmte Isothermen (vgl. Abbildung 5.14). Die bei verschiedenen $CaCl_2$ -Anfangsgehalten aufgenommenen Gleichgewichtskurven am Austauscher in der Magnesiumform zeigen hingegen einen konkav gekrümmten Verlauf, wie aus Abbildung 5.15 ersichtlich ist. Das Gleichgewicht des Austausches



liegt somit immer auf der Seite des calciumbeladenen Harzes und ist

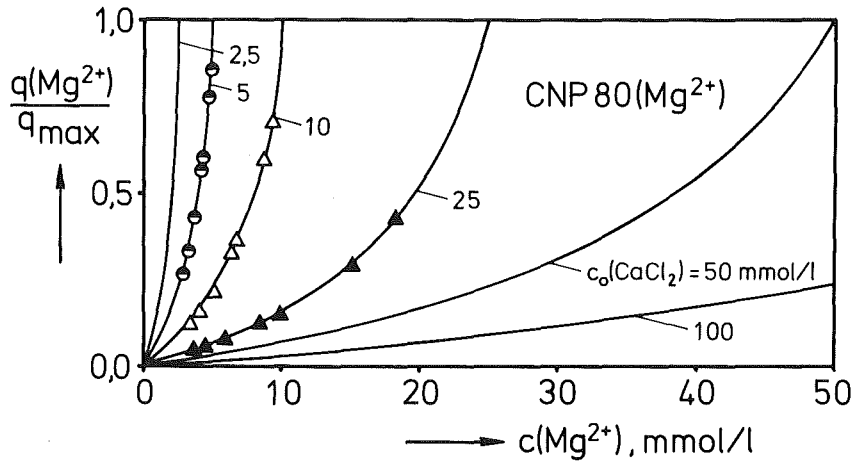


Abb.5.15: Isothermen des Neutralaustausches von Ca^{2+} - gegen Mg^{2+} -Ionen am Harz CNP 80 (Mg^{2+} -Form) für verschiedene CaCl_2 -Anfangskonzentrationen in der Lösung

von der Anfangsbeladung weitgehend unabhängig. Werden die binären Austauschgleichgewichte der zweiwertigen Erdalkalitionen in dimensionsloser Form mit Hilfe quadratischer Diagramme dargestellt, so ergibt sich für die unterschiedlichen Anfangskonzentrationen eine gemeinsame Isotherme mit symmetrischem Verlauf bezüglich der Diagonalen $y = 1 - x$, die mit Hilfe eines konstanten Trennfaktors T_j^i beschrieben werden kann (vgl. Abbildung 3.3). In diesem Fall gilt:

$$T_{\text{Mg}}^{\text{Ca}} = K_{\text{Mg}}^{\text{Ca}} = \frac{y(\text{Ca}^{2+}) x(\text{Mg}^{2+})}{y(\text{Mg}^{2+}) x(\text{Ca}^{2+})} \quad (5.1)$$

In der hier gewählten Darstellung der Abbildungen 5.14 und 5.15 wird der symmetrische Verlauf der Kurven am Beispiel der Isothermen für MgCl_2 - und CaCl_2 -Anfangskonzentrationen von 25 mmol/l verdeutlicht. Für diesen Spezialfall der Austauschgleichgewichte ergibt das Oberflächenkomplexbildungsmodell eine Anordnung der Metallionen in identischen Sorptionsschichten.

Gemessene und berechnete Gleichgewichte für den Neutralaustausch von Zink und Calcium bzw. Kupfer und Calcium sind in den Abbildungen 5.16 und 5.17 gegenübergestellt.

Durch die Bildung von Hydroxidkomplexen lag der pH-Wert in den schwer-

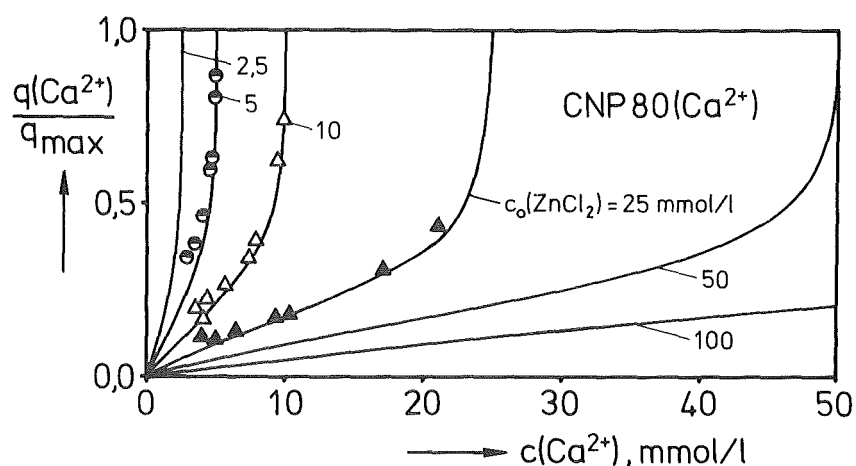


Abb.5.16: Isothermen des Neutralaustausches von Zn^{2+} - gegen Ca^{2+} -Ionen am Harz CNP 80 (Ca^{2+} -Form) für verschiedene ZnCl_2 -Gehalte in der Ausgangslösung

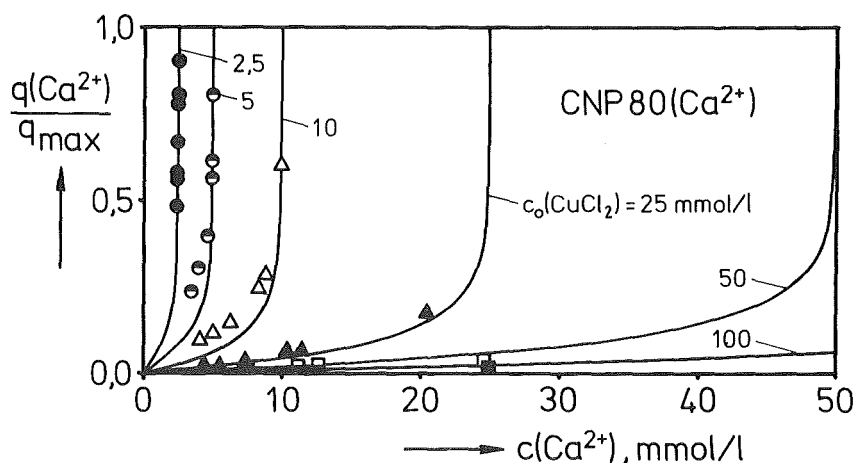


Abb.5.17: Isothermen des Neutralaustausches von Kupfer gegen Calcium am Austauscher CNP 80 (Ca^{2+} -Form) in Abhängigkeit unterschiedlicher CuCl_2 -Anfangskonzentrationen in der Lösung

metallhaltigen Ausgangslösungen zwischen 4.5 und 6.0. Als Folge der hohen Affinität der H^+ -Ionen zu den Harzen stieg der pH-Wert während des Ionenaustausches an, wobei eine Fällung von basischen Chloridsalzen des Zinks und Kupfers in den äußeren Harzporen einsetzte (vgl. Kapitel 4.4.2). Der Austauschvorgang zwischen den Calcium- und Schwermetallionen wurde dadurch blockiert. Dieser reaktionskinetisch bedingte Hemmeffekt wird im Oberflächenkomplexbildungsmodell nicht berücksichtigt, da allgemein von einer homogenen Verteilung der Gegen-

ionen innerhalb der Harzphase ausgegangen wird. Die für diese Fälle durchgeführten Berechnungen zeigen dennoch eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Meßwerten. Die größten Abweichungen vom vorausgerechneten Verlauf treten bevorzugt im Bereich hoher Schwermetallbeladungen auf. Generell gilt aber, daß das Oberflächenkomplexbildungsmodell sich somit auch zur Berechnung der Gleichgewichtslage in neutralen Lösungen eignet, sofern eine Blockierung der Harzporen durch die Bildung mineralischer Phasen ausgeschlossen werden kann. Dabei können die Modellparameter, die mit Hilfe des binären Austauschs einzelner Metallionen gegen Wasserstoffionen ermittelt werden, unverändert beibehalten werden.

5.3 Die Gleichgewichtslage in kohlensäurehaltigen Lösungen

Isothermen für die Regeneration des Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und Na^+ -beladenen Harzes CNP 80 mit Kohlensäure sind in den Abbildungen 5.18 - 5.20 dargestellt.

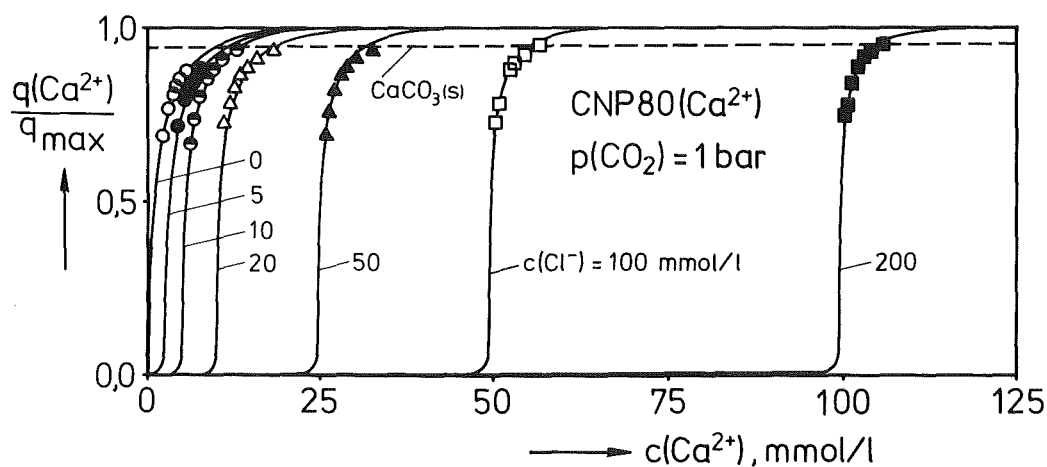


Abb.5.18: Isothermen der Regeneration des calciumbeladenen Harzes CNP 80 mit Kohlensäure bei unterschiedlichen Cl^- -Konzentrationen in der Lösung, $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$

Der Verlauf der Isothermen wird in der Reihenfolge Ca^{2+} - Mg^{2+} - Na^+ entsprechend der abnehmenden Affinität der Ionen zunehmend flacher, d.h. das natriumbeladene Harz kann mit Kohlensäure am wirkungsvollsten teilregeneriert werden. Die Kohlensäure übt nur dann einen Einfluß auf die Regeneration der Harze aus, wenn der m-Wert der Lösung größer als

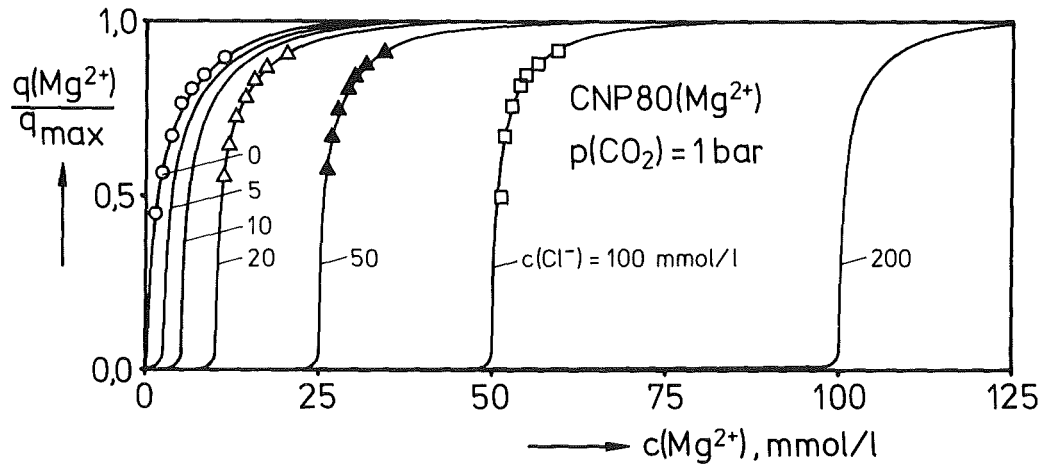


Abb.5.19: Isothermen der Regeneration des Mg^{2+} -beladenen Harzes CNP 80 mit Kohlensäure bei unterschiedlichen Cl^- -Gehalten in der Lösung, $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$

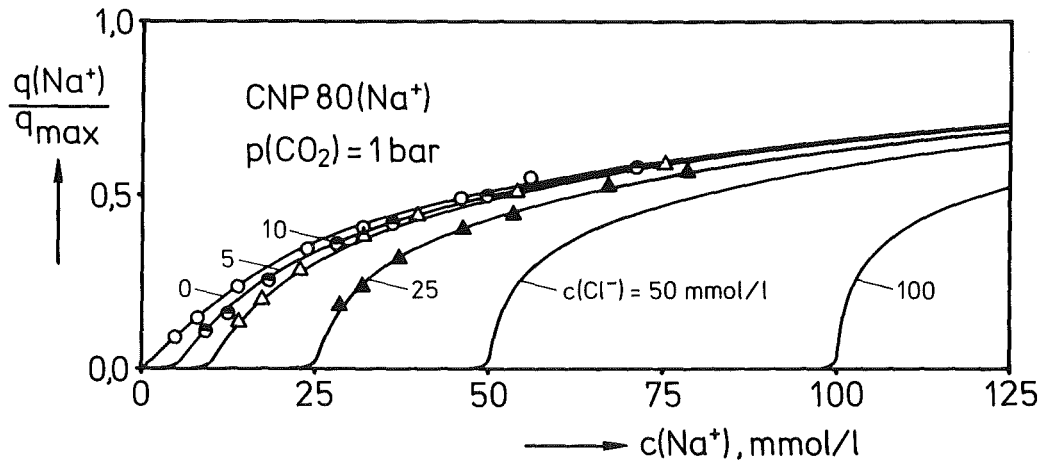


Abb.5.20: Isothermen für die Regeneration des Austauschers CNP 80 in Na^+ -Form mit Kohlensäure bei unterschiedlichen Chloridkonzentrationen in der Lösung, $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$

Null ist. Da zur Aufnahme der Meßwerte in allen Fällen von reinen neutralsalzhaltigen Lösungen ausgegangen wurde, die mit einer CO_2 -Atmosphäre von 1 bar in Kontakt gebracht wurden, entfallen sämtliche Gleichgewichtsdaten auf diesen Bereich. Eine vollständige Regeneration der Harze gelingt nur für $m < 0 \text{ mol/l}$ in Gegenwart von Salzsäure. In diesem Fall ist die Konzentration der Äquivalente an Metallionen in der Lösung stets kleiner als die der Chloridionen.

Beim Austausch von Calcium gegen Wasserstoffionen kann als Folge des

pH-Anstiegs in der Lösung die Löslichkeit von Calciumcarbonat überschritten werden, dessen Ausfällung schon in früheren Arbeiten beobachtet wurde /6,9/. Die Calciumbeladung des Harzes wird daher mit zunehmender Konzentration an Ca^{2+} -Ionen in der Lösung auf ca. 90 % begrenzt (vgl. Abbildung 5.18).

Die Abbildung 5.21 zeigt Isothermen der Regeneration des natrium-beladenen Austauschers IRC 50.

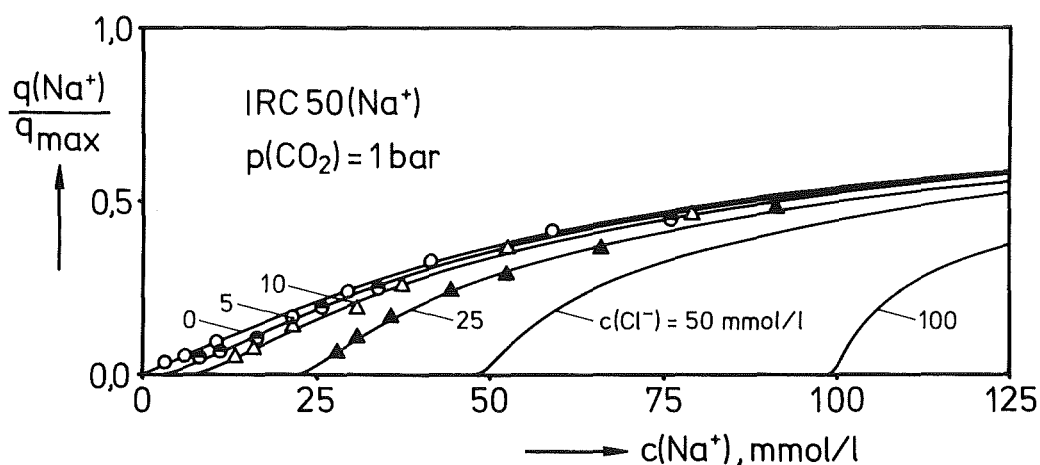


Abb.5.21: Gleichgewichtskurven für die Regeneration des Harzes IRC 50 in der Na^+ -Form mit Kohlensäure bei verschiedenen Chloridgehalten in der Lösung. Meßwerte nach DOLEZYCH /103/

Die Gleichgewichtskurven für diesen Harztyp verlaufen deutlich flacher als die vergleichbaren Kurven für den Austauscher CNP 80, wodurch eine bessere Regenerierbarkeit mit CO_2 angezeigt wird. Die Austauschgleichgewichte in den hier aufgezeigten kohlenensäurehaltigen Systemen können mit Hilfe der Theorie ebenfalls in befriedigender Weise beschrieben werden.

5.4 Titration einer Harzsuspension mit Natronlauge

Die Abbildung 5.22 zeigt schließlich Titrationskurven für das H^+ -beladene Harz CNP 80 bei verschiedenen NaCl -Konzentrationen in der Lösung.

Die Messungen wurden in verschlossenen Erlenmeyerkolben durchgeführt, um einen Kontakt mit Kohlenstoffdioxid der Luft zu verhindern. Die

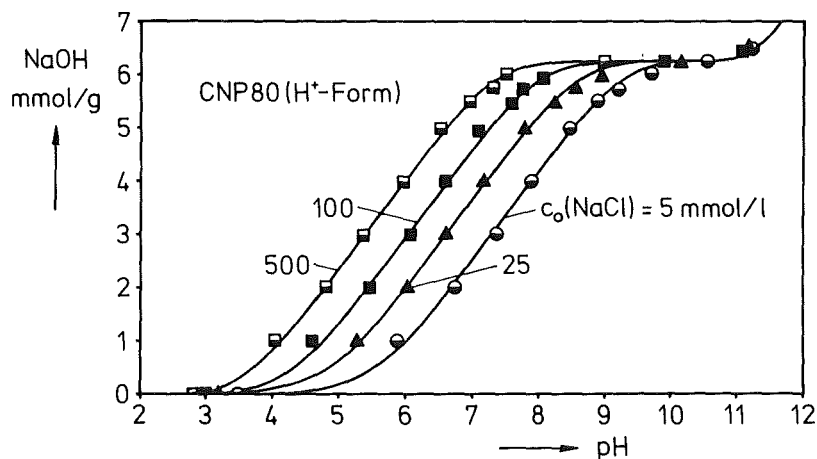


Abb.5.22: Titrationskurven des Austauschers CNP 80 in der H⁺-Form: Die pro g Harz zugesetzten Äquivalente NaOH als Funktion des pH-Wertes für verschiedene NaCl-Gehalte in der Lösung

Titrationenkurven ähneln denjenigen, die man bei gewöhnlichen schwachen Säuren beobachtet. Sie werden üblicherweise zur Kennzeichnung und zum Vergleich einzelner Austauscherharze herangezogen und geben Auskunft über die Anzahl und das Dissoziationsverhalten der aktiven Gruppen /24,25,104,105/.

Während der Titration werden die zudosierten OH⁻-Ionen der Lauge praktisch sofort durch freigesetzte H⁺-Ionen neutralisiert, wobei die Na⁺-Ionen nahezu vollständig vom Harz aufgenommen werden, solange dieses noch Wasserstoffionen enthält. Sobald der Austauscher alle H⁺-Ionen abgegeben hat, steigt der pH-Wert bei weiterem Zusatz von Lauge stark an. Aus dem Verbrauch an Lauge, der dem horizontalen Kurvenabschnitt entspricht, kann die Anzahl der Säureäquivalente und damit die Kapazität des Harzes in der H⁺-Form ermittelt werden. Für den Austauscher CNP 80 in der H⁺-Form ergibt sich eine Kapazität von 6.25 meq/g.

5.5 Fehlerbetrachtung

Zur Bewertung der erreichten Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung wurde die relative Abweichung E aller Gleichgewichtsdaten als arithmetisches Mittel aller Einzelabweichungen für eine Gesamtisotherme nach Gleichung 5.2 ermittelt.

$$E[X] = \frac{100}{N} \sum_i^N \frac{|X_i(\text{exp}) - X_i(\text{ber})|}{X_i(\text{exp})} \quad (5.2)$$

Für den pH-Wert wurde die mittlere absolute Abweichung $\Delta[\text{pH}]$ berechnet. Die entsprechenden Ergebnisse sind in den Tabellen 5.2 - 5.4 zusammengefaßt. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden die Ladungszahlen der einzelnen Ionen in den Tabellen weggelassen.

Tab.5.2: Mittlere Abweichungen bei der Berechnung der Gleichgewichtslage des Austauschs $\text{Ca}^{2+} - \text{H}^+$ für unterschiedliche CaCl_2 -Anfangskonzentrationen, $\text{CNP80}(\text{Ca}^{2+})$, $c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}$

$c_0(\text{CaCl}_2)$ mmol/l	$\Delta[\text{pH}]$ -	$E[c(\text{Ca})]$ %	$E[q(\text{H})]$ %	$E[q(\text{Ca})]$ %
0	0.03	0.2	0.2	2.8
2.5	0.04	0.1	0.2	3.5
5	0.03	0.1	0.2	2.3
10	0.02	0.1	0.3	4.9
25	0.02	0.2	0.9	7.1
50	0.02	0.1	1.4	5.8
100	0.03	0.1	2.5	3.8
Mittelwert	0.03	0.13	0.8	4.3

Für den binären Austausch von Calcium- und Wasserstoffionen (vgl. Tabelle 5.2) ist die Übereinstimmung insgesamt sehr gut ($E[X] < 1 \%$ bzw. $\Delta[\text{pH}] < 0.03$). Nur bei den Calciumbeladungen treten Werte von maximal 7 % auf.

Für das Dreistoffsystem aus Magnesium, Calcium und Wasserstoffionen

Tab.5.3: Mittlere Abweichungen bei der Berechnung der Gleichgewichtslage für die konkurrierende Sorption von Ca^{2+} -, Mg^{2+} - und H^+ -Ionen in Abhängigkeit verschiedener MgCl_2 -Anfangsgehalte, $\text{CNP } 80(\text{Ca}^{2+})$, $c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}$

$c_0(\text{MgCl}_2)$ mmol/l	$\Delta[\text{pH}]$ -	$E[c(\text{Mg})]$ %	$E[c(\text{Ca})]$ %	$E[q(\text{H})]$ %	$E[q(\text{Mg})]$ %	$E[q(\text{Ca})]$ %
2.5	0.01	2.8	1.2	0.7	14.0	2.0
5	0.03	2.5	1.7	0.8	11.3	3.0
10	0.02	2.3	2.2	0.2	20.7	10.9
25	0.02	0.5	0.8	0.5	3.4	4.0
50	0.03	0.1	0.6	0.4	14.4	13.3
100	0.03	0.1	1.1	0.2	4.2	20.3
Mittelwert	0.02	1.4	1.3	0.5	11.3	8.9

Tab.5.4: Mittlere Abweichungen bei der Berechnung der Gleichgewichtslage für die konkurrierende Sorption von Cu^{2+} -, Ca^{2+} - und H^+ -Ionen in Abhängigkeit verschiedener CuCl_2 -Anfangsgehalte, $\text{CNP } 80(\text{Ca}^{2+})$, $c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}$

$c_0(\text{CuCl}_2)$ mmol/l	$\Delta[\text{pH}]$ -	$E[c(\text{Ca})]$ %	$E[c(\text{Cu})]$ %	$E[q(\text{H})]$ %	$E[q(\text{Ca})]$ %	$E[q(\text{Cu})]$ %
2.5	0.05	0.6	48.2	0.9	-	5.7
5	0.08	2.3	41.0	0.9	-	7.5
10	0.07	1.8	16.3	0.6	-	3.5
25	0.06	1.2	0.7	0.6	-	3.5
50	0.03	2.0	0.5	0.7	-	2.7
100	0.05	2.6	0.4	0.9	-	4.3
Mittelwert	0.06	1.8	17.9	0.7	-	4.5

(vgl. Tabelle 5.3) sind die Abweichungen bei den Lösungskonzentrationen kleiner als 3 %, der $\Delta[\text{pH}]$ liegt im Mittel bei 0.03. Bei den Metallbeladungen betragen die Mittelwerte ca. 10 %, bei einzelnen Isothermen sogar bis zu 20 %. Eine wesentliche Ursache hierfür liegt in

den experimentellen Gleichgewichtsdaten, wo Differenzen großer Zahlen als Folge von Meßfehlern bei der Bilanzierung der Harzbeladungen aus gemessenen Konzentrationen zu erheblichen Fehlern führen können.

Beim Austausch von Calcium-, Kupfer- und Wasserstoffionen (vgl. Tabelle 5.4) sind die pH-Abweichungen geringfügig größer (bis zu 0.08 pH-Einheiten). Für den Kupfergehalt der Lösung ergeben sich z.T. schlechte Übereinstimmungen ($E[X]$ bis zu 48 %), insbesondere bei geringen CuCl_2 -Anfangskonzentrationen unterhalb von 10 mmol/l. Bei diesen Anfangsgehalten traten im Gleichgewicht z.T. sehr geringe Kupferkonzentrationen auf (kleiner als 0.01 mmol/l), die bei der naß-chemischen Analyse nicht genau genug bestimmt werden konnten.

Bei hohen Anfangsgehalten sind die Abweichungen dagegen weitaus geringer (kleiner 1 %). Für die Cu^{2+} - und H^+ -Beladungen betragen die Werte im Mittel weniger als 4.5 % bzw. 1 %. Eine Fällung von Atacamit konnte bei den hier gewählten Versuchsbedingungen nicht auftreten, was durch eine rechnerische Analyse der Gleichgewichtsdaten überprüft wurde.

6. Diskussion

6.1 Kritische Betrachtung der Ergebnisse

Die Berechnungsbeispiele im vorigen Kapitel zeigen, daß das Oberflächenkomplexbildungsmodell sich gut zur Beschreibung der Austauschgleichgewichte an schwach sauren Harzen eignet. Die vorgestellte Theorie berücksichtigt wie ältere Ansätze die Konkurrenz verschiedener Gegenionen um die verfügbaren Sorptionsplätze. Über diese herkömmliche Betrachtungsweise hinaus wird die Sorption der Gegenionen als "Anlagerung" in diskreten Zonen des von den Festionenladungen ausgehenden elektrischen Feldes aufgefaßt. Jede Gegenionenart kann sich nur auf eine bestimmte charakteristische Entfernung an die Festionen annähern, was eine Konsequenz der Auffassung als Komplex ist. Die Abstufung der Abstände zwischen den Fest- und Gegenionen entspricht der empirisch gefundenen Selektivitätsreihe an schwach sauren Harzen. Die Bevorzugung einer Gegenionenart kann daher als stärkere Annäherung an das Festion interpretiert werden.

Weiterhin wird davon ausgegangen, daß die Sorptionsplätze in einer ebenen Wand lokalisiert sind, was gegenüber dem tatsächlichen Bild der Austauscherphase, einem regellosen, dreidimensionalen Netzwerk, eine grobe Näherung darstellt. Diese Betrachtung führt zur Annahme einer fiktiven inneren Oberfläche als Kenngröße des Austauschers, der aber nicht der Charakter einer echten Oberfläche des Kohlenwasserstoffgerüsts zukommt. Die Ausdehnung der elektrischen Felder wird nur in Richtung der Oberflächennormalen berücksichtigt, wobei Wechselwirkungen von elektrischen Feldern benachbarter Festionen sowie zwischen den Gegenionen nicht explizit berücksichtigt werden. Im Vergleich zu den tatsächlichen Verhältnissen in der Austauscherphase stellen alle diese Annahmen grobe Näherungen dar.

Zur Beschreibung der Sorption von ein- und zweiwertigen Gegenionen wird der Austauscher vereinfacht als zweiwertige Säure betrachtet. Die anzusetzende Wertigkeit der Ankergruppen muß vermutlich dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen der unterschiedlichen Wertigkeiten der Gegenionen entsprechen, solange die Konzentration der Ankergruppen bei der Formulierung des Massenwirkungsgesetzes nur in der ersten Potenz auftreten soll, was nach den vorliegenden Ergebnissen erforderlich ist.

Trotz dieser Näherungen und Vereinfachungen ist die vorgestellte Theorie offensichtlich geeignet, die Austauschgleichgewichte mit guter Genauigkeit zu beschreiben. Die Modellparameter können mit Hilfe von Gleichgewichtsdaten binärer Systeme ermittelt werden und auf die Berechnung der konkurrierenden Sorption mehrerer Gegenionen angewendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, daß sich Systeme mit bis zu vier Gegenionen gut beschreiben lassen, wobei keine systematischen Abweichungen zwischen den experimentell ermittelten und berechneten Gleichgewichtsdaten auftreten. Die Austauschgleichgewichte von Zwei- und Mehrstoffsystemen können damit im Rahmen der Fehlergenauigkeit richtig berechnet werden, wobei die relativen Abweichungen zwischen Rechnung und Messung im allgemeinen kleiner als 5 % sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Gültigkeit der Theorie für pH-Werte im Bereich von 2 bis 8 und für Metallionenkonzentrationen von 2.5 bis 100 mmol/l nachgewiesen.

Ein nicht vernachlässigbares Problem der vorgestellten Methode, insbesondere hinsichtlich der Anwendung für praktische Berechnungen, liegt in dem relativ großen Rechenaufwand. Dieser resultiert aus der mathematischen Lösung des komplexen Gleichungssystems, das sich aus der vollständigen Beschreibung des gesamten chemischen Systems ergibt. Mit dem benutzten, allerdings nicht optimierten Rechenprogramm erfordert die Berechnung eines Gleichgewichtspunktes Rechenzeiten von ca. 30 Sekunden auf der IBM 3090. Für praktische Zwecke wird in der Regel aber nur ein Zusammenhang zwischen Lösungskonzentrationen und Harzbeladungen im Sinne einer Isotherme benötigt. Hierfür ist der bisher benutzte mathematische Ansatz zu komplex.

6.2 Vereinfachter mathematischer Ansatz für praktische Berechnungen

Vernachlässigt man die diffuse Ladungsverteilung und geht davon aus, daß alle Gegenionen in der STERN-Schicht als Oberflächenkomplexe gebunden sind, so kann der Logarithmus des Selektivitätskoeffizienten über den gesamten Bereich der Beladungen durch eine Gerade approximiert werden (vgl. Gleichung 3.63 und 3.65), wodurch eine vereinfachte Berechnung gelingt. Für "N" Gegenionen im System wird formal eine Bindung in "N" unterschiedlichen Sorptionsebenen ange-

nommen, wobei die einzelnen Gegenionen an der Harzoberfläche beginnend mit abnehmender Affinität in den einzelnen Schichten angeordnet werden. Unter Verwendung jeweils gleicher Indizes für die einzelnen Sorptivionen und die zugehörigen Sorptionsschichten erhält man damit "N-1" Gleichungen, über die die einzelnen Doppelschichten miteinander verknüpft sind:

$$\log K_{i+1}^i + m(i, i+1) \sum_i^{N-1} \frac{q(i+1)}{q_{\max}} - \log \frac{q(i) c(i+1)^{2/z(i+1)}}{q(i+1) c(i)^{2/z(i)}} = 0 \quad (6.1)$$

$$i = 1, 2, \dots, N-1$$

Das Gleichungssystem wird durch eine weitere Massenbilanzgleichung vervollständigt. Je nach dem, ob zu einer bekannten Lösungszusammensetzung die zugehörige Gleichgewichtsbeladung berechnet werden soll oder umgekehrt, gilt entweder

$$\left[\sum_i q(i)/q_{\max} \right] - 1 = 0 \quad (6.2)$$

oder

$$\left[\sum_i z(i) c(i)/c_t \right] - 1 = 0 \quad (6.3)$$

Zur Darstellung in dimensionsloser Form können die Beladungen und Konzentrationen durch die Ausdrücke

$$q(i) = y(i) q_{\max} \quad (6.4)$$

und

$$c(i) = x(i) c_t / z(i) \quad (6.5)$$

substituiert werden. Für ein System mit den vier Gegenionen H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} und Na^+ ergibt sich zur Berechnung das folgende Gleichungssystem:

$$F_1 = \log K_{Ca}^H + m(H,Ca) [y(Ca^{2+}) + y(Mg^{2+}) + y(Na^+)] - \log \frac{y(H^+) x(Ca^{2+})/z(Ca^{2+})}{y(Ca^{2+}) c_t [x(H^+)/z(H^+)]^2} = 0 \quad (6.6)$$

$$F_2 = \log K_{Mg}^{Ca} + m(Ca,Mg) [y(Mg^{2+}) + y(Na^+)] - \log \frac{y(Ca^{2+}) x(Mg^{2+})}{y(Mg^{2+}) x(Ca^{2+})} = 0 \quad (6.7)$$

$$F_3 = \log K_{Na}^{Mg} + m(Mg,Na) y(Na^+) - \log \frac{y(Mg^{2+}) c_t [x(Na^+)/z(Na^+)]^2}{y(Na^+) x(Mg^{2+})/z(Mg^{2+})} = 0 \quad (6.8)$$

$$F_4 = y(H^+) + y(Ca^{2+}) + y(Mg^{2+}) + y(Na^+) - 1 = 0 \quad (6.9)$$

oder

$$F_4 = x(H^+) + x(Ca^{2+}) + x(Mg^{2+}) + x(Na^+) - 1 = 0 \quad (6.10)$$

Zur Lösung müssen die positiven Nullstellen des Gleichungssystems ermittelt werden. Da die Variablen $x(i)$ auch im Argument des Logarithmus auftreten, kann das Gleichungssystem nicht explizit gelöst werden. Die Ermittlung der Nullstellen gelingt nur über ein numerisches Berechnungsverfahren, bei dem das nichtlineare Gleichungssystem über die Bildung des totalen Differentials linearisiert wird. Zur iterativen Lösung sind in der Regel nicht mehr als 20 Iterationsschritte notwendig, die auch auf einem Kleinrechner durchgeführt werden können.

Da die Geradensteigungen umgekehrt proportional mit den elektrischen Kapazitäten der Doppelschichten verknüpft sind, ergeben sich zur Beschreibung der Austauschgleichgewichte als Folge der Reihenschaltung

der einzelnen Doppelschichten die folgenden Zusammenhänge zwischen den Steigungen:

$$m(\text{H}, \text{Mg}) = m(\text{H}, \text{Ca}) + m(\text{Ca}, \text{Mg}) \quad (6.11)$$

$$m(\text{H}, \text{Na}) = m(\text{H}, \text{Ca}) + m(\text{Ca}, \text{Na}) \quad (6.12)$$

$$m(\text{H}, \text{Na}) = m(\text{H}, \text{Mg}) + m(\text{Mg}, \text{Na}) \quad (6.13)$$

Für die Werte von $\log K_j^i$ lassen sich in völliger Analogie dieselben systematischen Verknüpfungen ableiten:

$$\log K_{\text{Mg}}^{\text{H}} = \log K_{\text{Ca}}^{\text{H}} + \log K_{\text{Mg}}^{\text{Ca}} \quad (6.14)$$

$$\log K_{\text{Na}}^{\text{H}} = \log K_{\text{Ca}}^{\text{H}} + \log K_{\text{Na}}^{\text{Ca}} \quad (6.15)$$

$$\log K_{\text{Na}}^{\text{H}} = \log K_{\text{Mg}}^{\text{H}} + \log K_{\text{Na}}^{\text{Mg}} \quad (6.16)$$

Damit lassen sich die Konstanten, die mit Hilfe binärer Gleichgewichtsdaten ermittelt werden, in einfacher Weise auf die konkurrierende Sorption von mehreren Gegenionen übertragen. Für das hier betrachtete Beispiel sind die zur Berechnung erforderlichen Konstanten in Tabelle 6.1 zusammengefaßt.

Tabelle 6.1: Konstanten zur Berechnung der Gleichgewichtsbeladungen bei der konkurrierenden Sorption von H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} und Na^+ -Ionen am Austauschharz CNP 80

i, j	$\log K_j^i$	$m(i, j)$
H, Ca	5.95	2.878
Ca, Mg	0.54	0
Mg, Na	0.81	2.682

Größere Abweichungen zwischen der exakten Berechnung und der Näherung können beim Austausch einwertiger Metallionen gegen Wasserstoffionen bei niedrigen Konzentrationen und Beladungen der Metallionen auftreten, wie dies am Beispiel der Isothermen für die Regeneration des

Na^+ -beladenen Harzes CNP 80 in Abbildung 6.1 aufgezeigt ist.

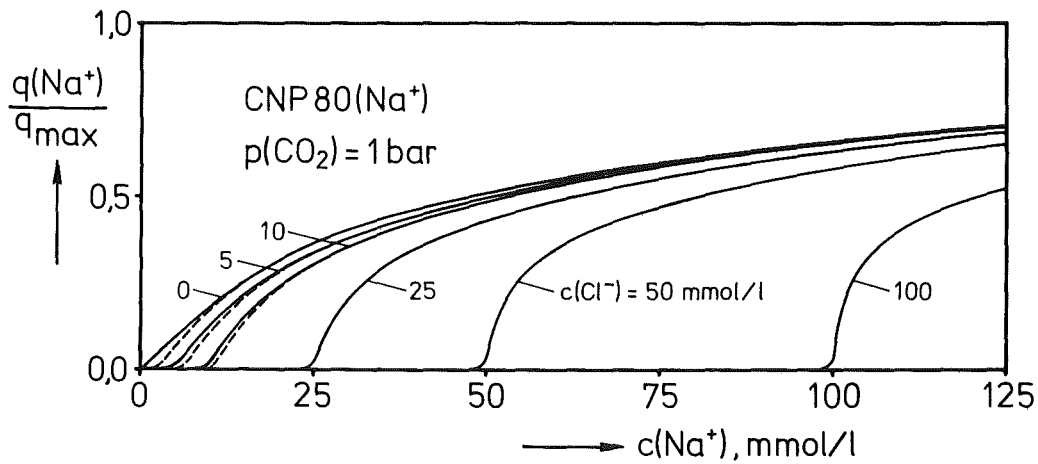


Abb.6.1: Verlauf der Isothermen für die Regeneration des Austauschers CNP80 (Na^+) bei vereinfachter Berechnung im Vergleich zur exakten Lösung, ---: Vereinfachung, —: exakte Berechnung

Bei hohen Lösungskonzentrationen zeigen die Kurven eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Verlauf. Nur im Bereich niedriger Konzentrationen weichen die mit Hilfe der Vereinfachung berechneten Beladungen von der exakten Lösung ab. Dabei kann der absolute Fehler bis zu 5 % betragen. Die vereinfachte Berechnungsmethode wurde von MÜLLER /68/ zur Beschreibung der konkurrierenden Sorption von H^+ -, Mg^{2+} - und Na^+ - bzw. K^+ -Ionen an schwach sauren Harzen angewendet. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Gleichgewichtsdaten erzielt.

7. Literaturverzeichnis

- / 1/ HARTINGER, L.:
Taschenbuch der Abwasserbehandlung, Carl Hanser Verlag, München,
Wien, 1976.
- / 2/ GRIESSBACH, R.:
Kunstharz Ionenaustauscher: Anwendung der Ionenaustauscher in der
Wasserchemie. In: Ionenaustauscher in Einzeldarstellung, Bd.8,
Berlin, Akademie-Verlag, 1970, S. 203-364
- / 3/ HÖLL, W.; KIEHLING, B.:
Verfahren zur Regeneration von in wässriger Suspension vorliegen-
den schwach sauren Ionenaustauscherharzen mit Kohlendioxid.
Dt. Patent Nr. 3102693 (1982).
- / 4/ KUNIN, R.; VASSILIOU, B.:
New deionization techniques based upon weak electrolyte ion
exchange resins. I&EC, Product Research and Development, 3 (1964),
404-410.
- / 5/ VERMEULEN, T.; KLEIN, G.:
Carbon dioxide regeneration of weak-acid ion exchangers used for
softening and dealkalinisation, Natl. Sci. Found., Report 1984
- / 6/ HÖLL, W.H.:
Entwicklung und Grundlagen eines neuen Verfahrens zur Teilent-
scheidung von Wasser mit Ionenaustauschern unter Verwendung von
Kohlenstoffdioxid als Regenerationschemikalie, Habilitations-
schrift, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1985, KfK 4022.
- / 7/ DORFNER, K.:
Ionenaustauscher, 3. Auflage,
W. de Gruyter & Co, Berlin 1970
- / 8/ TONDEUR, D.; BAILLY, M.:
Design Methods for Ion-Exchange Processes based on the Equilibrium
Theory, Laboratoire des Sciences du Genie Chimique, CNRS-ENSIC 1,
rue Grandville 54, NANCY (France).
- / 9/ BERGER-WITTMAR, C.; SONTHEIMER, H.:

Verfahren und Vorrichtung zur Regeneration schwach saurer Ionenaustauscher mittels Kohlensäure bei gleichzeitiger Kalziumkarbonat-Fällung. DE-OS-2714297, (1977).

- /10/ HÖLL, W.:
Untersuchungen zur Kinetik der Regeneration schwach saurer Ionenaustauscher, Dissertation Universität Karlsruhe, 1976
- /11/ VERMEULEN, T.; LEVAN, M.D.; HIESTER, N.K.; KLEIN, G.:
Adsorption and Ion Exchange, in Perry's Chemical engineers' handbook (R. H. Perry and D. Green, eds.), McGraw-Hill Book Company, 1984, Chap. 16.
- /12/ HELFFERICH, F.:
Ionenaustauscher Band 1: Grundlagen,
Verlag Chemie, Weinheim, 1959
- /13/ HERING, R.:
Chelatbildende Ionenaustauscher, Band 3,
Akademie-Verlag, Berlin 1967, 267 pp.
- /14/ HARRIS, F. E.; RICE, S. A.:
A Chain Model for Polyelectrolytes,
J. Phys. Chem. 58 (1954), 725-732
- /15/ HARRIS, F. E.; RICE, S. A.:
Electrostatic Contributions to Thermodynamic Functions of Systems
Containing Polymeric Ions, J. Chem. Phys. 25 (1956), 955-964
- /16/ RICE, S. A.; HARRIS, F. E.:
A Chain Model for Polyelectrolytes. II.
J. Phys. Chem. 58 (1954), 733-739
- /17/ RICE, S. A.; HARRIS, F. E.:
Chain Model for Polyelectrolytes. III. Equimolar Polyampholytes
of Regularly Alternating Structure,
J. Chem. Phys. 24 (1956), 326-335
- /18/ RICE, S. A.; HARRIS, F. E.:
Chain Model for Polyelectrolytes. IV. Skeletal Distribution
Effects in Equimolar Polyampholytes,
J. Chem. Phys. 24 (1956), 336-344
- /19/ RICE, S. A.; HARRIS, F. E.:

Polyelectrolyte Gels and Ion Exchange Reactions,
Z. Phys. Chem. 8 (1956), 207-238

- /20/ GLUECKAUF, E.:
A theoretical treatment of cation exchangers. I. The prediction
of equilibrium constants from osmotic data,
Proc. Roy. Soc. London, A214 (1952), 207-225
- /21/ GREGOR, H.P.:
A general thermodynamic theory of ion exchange processes,
J. Am. Chem. Soc. 70 (1948), 1293
- /22/ GREGOR, H.P.:
Gibbs-Donnan Equilibria in Ion Exchange Resin Systems,
J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 642-650
- /23/ LAZARE, L.; SUNDHEIM, B.R.; GREGOR, H.P.:
A model for cross-linked polyelectrolytes,
J. Phys. Chem. 60 (1956), 641-648
- /24/ KATCHALSKY, A.:
Polyelectrolyte Gels, Progr. Biophys. 4 (1954), 1-59
- /25/ MICHAELI, I.; KATCHALSKY, A.:
Potentiometric Titration of Polyelectrolyte Gels,
J. Polymer Sci. 23 (1957), 683-696
- /26/ HARRIS, F.E.; RICE, S.A.:
Model for Ion-Exchange Resins,
J. Chem. Phys. 24 (1956), 1258
- /27/ BOYD, G.E.; SCHUBERT, J.; ADAMSON, A.W.:
The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic
Zeolites. I. Ion-exchange Equilibria,
J. Am. Chem. Soc. 69 (1947), 2818-2829
- /28/ KRESSMAN, T.R.E.; KITCHENER, J. A.:
Cation Exchange with a Synthetic Phenolsulphonate Resin.
I. Equilibria with Univalent Cations, J. Chem. Soc. London (1949),
1190-1201
- /29/ KRESSMAN, T.R.E.; KITCHENER, J.A.:
Cation Exchange with a Synthetic Phenolsulphonate Resin. Part II.
Equilibria with Multivalent Cations, J. Chem. Soc. London (1949),

1201-1208

- /30/ KRESSMAN, T.R.E.; KITCHENER, J.A.:
Cation Exchange with a Synthetic Phenolsulphonate Resin. Part III.
Equilibria with Large Organic Cations, J. Chem. Soc. London (1949)
1208-1210
- /31/ HÖGFELDT, E.:
On Ion Exchange Equilibria. III. An Investigation of Some
Empirical Equations, Acta Chem. Scand. 9 (1955), 151-165
- /32/ GRIESSBACH, R.:
Austauschadsorption in "Theorie und Praxis", Akademie-Verlag,
Berlin, 1957, S.94 und S.318
- /33/ BERGER-WITTMAR, C.:
Untersuchungen zur Regeneration schwach saurer Ionenaustauscher
mit Kohlendioxid, Dissertation Universität Karlsruhe, 1976
- /34/ DAVIS, C.W.; YEOMAN, G.D.:
Cation Exchange Equilibria, Trans. Faraday Soc. 49 (1953),
975-980
- /35/ DUNCAN, J.F.:
A theoretical treatment of cation exchangers. II. Equilibria
between an ion exchanger and an aqueous solution with a common
cation, Proc. Roy. Soc. London A214 (1952), 344-355
- /36/ BOBLETER, O.; DINCLER, G.; SABAU, C.:
Gleichgewichtsbestimmung bei Kationenaustauschern über Ver-
teilungs- und Aktivitätskoeffizienten.
Ber. d. Bunsengesellschaft 74 (1970), 1050-1056
- /37/ SOLDANO, B.; LARSON, Q.V.:
Osmotic Behavior of Anion and Cation Exchangers,
J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 1331-1334
- /38/ SOLDANO, B.; CHESNUT, D.:
The Osmotic Approach to Ion-exchange Equilibrium. I. Anion
Exchangers, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 1334-1339
- /39/ SOLDANO, B.; LARSON, Q.V.; MYERS, G.E.:
The Osmotic Approach to Ion-exchange Equilibrium. II. Cation
Exchangers, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955), 1339-1344

- /40/ FEITELSON, J.:
Specific effects in the interaction between ionized gels and amino acids, *Biochim. Biophys. Acta* 66 (1963), 229-236
- /41/ DAVIS, L.E.:
Ionic Exchange and Statistical Thermodynamics. I. Equilibria in Simple Exchange Systems, *J. Coll. Sci.* 5 (1950), 71-79
- /42/ DAVIS, L.E.:
Ionic Exchange and Statistical Thermodynamics. II. Equilibria in Irregular Systems, *J. Coll. Sci.* 5 (1950), 107-113
- /43/ DAVIS, L.E.; RIBLE, J.M.:
Monolayers Containing Polyvalent Ions, *J. Coll. Sci.* 5 (1950), 81-83
- /44/ SAKAI, W.; SEIYAMA, T.; NAGAMATSU, M.:
Theory of Ion Exchange Equilibria. I. Derivation of Equilibrium Equation, *J. Electrochem. Soc. Jap.* 19 (1951), 343-345
- /45/ SAKAI, W.; SEIYAMA, T.; NAGAMATSU, M.:
Theory of Ion Exchange Equilibria. II. On the Equilibrium Equation and its Application to Experimental Results, *J. Electrochem. Soc. Jap.* 20 (1952), 21-24
- /46/ JAMES, R. O.; HEALY, T. W.:
Adsorption of hydrolyseable metal ions at the oxide water interface. III. A thermodynamic model of adsorption, *J. Coll. Int. Sci.* 40 (1972), 65-81
- /47/ YATES, D. E.; LEVINE, S.; HEALY, T. W.:
Site binding model of the electrical double layer at the oxide-water interface, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* (1974), 70 (10), 1807-1818
- /48/ DAVIS, J. A.; JAMES, R. O.; LECKIE, J. O.:
Surface Ionisation and Complexation at the Oxide/Water Interface, I. Computation of Electrical Double Layer Properties in Simple Electrolytes, *J. Coll. Int. Sci.* 63 (1978), 480-499
- /49/ DAVIS, J. A.; LECKIE, J. O.:
Surface Ionisation and Complexation at the Oxide/Water Interface, II. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorp-

- tion of Metal Ions, J. Coll. Int. Sci. 67 (1978), 90-107
- /50/ GOUY, C.:
Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, J. de Phys. 9 (1910), 457-468
- /51/ CHAPMAN, D.L.:
A Contribution to the Theory of Electrocapillarity, Phil. Mag. S. 25 (1913), 475-481
- /52/ STERN, O.:
On the theory of the electrical double layer, Z. Electrochem. 30 (1924), 508-516
- /53/ HEALY, T. W.; WHITE, L. R.:
Ionizable Surface Group Models of Aqueous Interfaces, Adv. Coll. Int. Sci. 9 (1978), 303-345
- /54/ WESTALL, J.; HOHL, H.:
A Comparison of Electrostatic Models for the Oxide/Solution, Adv. Coll. Int. Sci. 12 (1980), 265-294
- /55/ BOWDEN, J. W.; POSNER, A. M.; QUIRK, J. P.:
Ionic Adsorption on Variable Charge Mineral Surfaces. Theoretical-Charge Development and Titration Curves, Aust. J. Soil. Res. 15 (1977), 121-136
- /56/ BOUSSE, L.; DE ROOIJ, N. F.; BERGVELD, P.:
The Influence of Counter-ion Adsorption on the Ψ_0 /pH Characteristics of Insulator Surfaces, Surface Sci. 135 (1983), 479-496
- /57/ GRAHAME, D. C.:
The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity, Chem. Rev. 41 (1947), 441-501
- /58/ CRAY, K.R.; CROSBY, H.L.:
Preparation of sodium salts of carbonic acid by ion exchange. US Patent 2.656.245 (20.10.1953).
- /59/ KUNIN, R.; VASSILOU, B.:
Regeneration of Carboxylic Cation Exchange Resins with Carbon Dioxide. I&EC, Product Research and Development, 2 (1963), 1
- /60/ HÖLL, W.; KIEHLING, B.:
Regeneration eines Ionenaustauschermischbetts mit CO₂ zur Teilent-

- salzung von Trinkwasser, Vom Wasser 59 (1982), 207-220.
- /61/ HÖLL, W.; KIEHLING, B.:
Partial demineralization by ion exchange using carbon dioxide as
regenerant. Part I. Desalination 48 (1983), 253-266.
- /62/ HÖLL, W.; KIEHLING, B.; HOFFMANN, M.:
Partial demineralization by ion exchange using carbon dioxide as
regenerant. Part II. Unveröffentlichtes Manuskript
- /63/ HÖLL, W.H.:
The CARIX Plant at Bad Rappenau, Karlsruhe Nuclear Research
Center, Institute for Radiochemistry, Water Technology Division,
P.O. Box 3640, D-7500 Karlsruhe, Federal Republic of Germany,
Informationsbroschüre
- /64/ HÖLL, W.; HORST, J.:
Elimination of heavy metals by the CARIX ion exchange process,
in "Recent developments in ion exchange" (P.A. WILLIAMS and
M.J. HUDSON, eds.), Elsevier Applied Science, London and New
York, 1987, 165-172
- /65/ SONTHEIMER, H.; SPINDLER, P.; ROHMANN, U.:
Wasserchemie für Ingenieure. DVGW-Forschungsstelle,
Karlsruhe 1980, 492 pp.
- /66/ EBERLE, S.H.:
Die wasserchemische Berechnung der Kohlensäuregleichgewichte unter
Berücksichtigung der Komplexbildung von Calcium und Magnesium
sowie der Anwesenheit von Phosphat, Ammonium und Borsäure,
KfK-Bericht 3930 UF, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH,
Institut für Radiochemie, 1986
- /67/ HENNES, E.:
Entwicklung und experimentelle Überprüfung eines komplex-
chemischen Gleichgewichtsmodells für Gewässer am Beispiel des
Rheinwassers. Dissertation Universität Karlsruhe, 1983
- /68/ MÜLLER, B.:
Untersuchungen zur Gleichgewichtslage der Überführung von
Kationenaustauschern in Magnesiumform mit Hilfe von Magnesium-
hydroxid und CO_2 , Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1987

- /69/ HUNTER, R. J.:
Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications.
Academic Press, 1981, 386pp.
- /70/ EBERLE, S. H.; HENNES, E.; DEHNAD, F.:
Berechnung und experimentelle Prüfung eines komplexchemischen
Modells der Hauptkonstituenten des Rheinwassers,
Z. Wasser Abwasser Forsch. 15 (1982), 217-229
- /71/ BATES, R. G.:
Determination of pH, Theorie and Practice.
John Wiley & Sons, 1964, 435 pp.
- /72/ DIN 10266: pH-Messung, Standardpufferlösungen, Deutsche Normen,
DK 543.257., 1-45, August 1979
- /73/ MERCK, E.: Informationsschrift über komplexometrische Bestimmungs-
methoden mit Titriplex, Darmstadt, o. Jg.
- /74/ PRIBIL, R.:
Komplexometrie, Band 1: Prinzipien und Grundbestimmungen,
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1960
- /75/ PRIBIL, R.; ROUBAL, Z.:
Komplexometrische Titrations (Chelatometrie), III. Die Maskierung
von Kationen mit 2,3-Dimercaptopropanol, Coll. Czechoslov. Chem.
Commun. 19 (1954), 1162-1170
- /76/ YANAT'EVA, O. K.; RASSONSKAYA, I. S.:
Metastable Equilibria and Solid Phases in the $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
System, Russ. J. Inorg. Chem. 6 (1961), 730-733
- /77/ LANGMUIR, D.:
Stability of Carbonates in the System $\text{MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$,
J. Geol. 73 (1965), 730-733
- /78/ SCHWAB, G. M.; POLYDOROPOULOS, K.:
Zur Alkali-Fällung von Schwermetall-Gemischen, Z. anorg. allg.
Chemie 274 (1953), 234-249
- /79/ FEITKNECHT, W.; HÄBERLI, E.:
Über die Löslichkeitsprodukte einiger Hydroxyverbindungen des
Zinks, Helv. Chim. Acta 33 (1950), 922-936
- /80/ SCHINDLER, P.; REINERT, M.; GAMSJÄGER, H.:

- Zur Thermodynamik der Metallcarbonate. 2. Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (Malachit) und $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ (Azurit) bei 25 °C, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968), 1845-1856
- /81/ NÄSÄNEN, R.; TAMMINEN, V.:
The Equilibria of Cupric Hydroxysalts in Mixed Aqueous Solutions of Cupric and Alkali Salts at 25 °C, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949), 1994-1998
- /82/ SCHINDLER, P.; REINERT, M.; GAMSJÄGER, H.:
Zur Thermodynamik der Metallcarbonate. 3. Löslichkeitskonstanten und Freie Bildungsenthalpien von ZnCO_3 und $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ bei 25 °C, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969), 2327-2332
- /83/ GRAUER, R.; SCHINDLER, P.:
Die Löslichkeitskonstanten der Zinkhydroxidchloride. Ein Beitrag zur Kenntnis der Korrosionsprodukte des Zinks, *Corros. Sci.* 12 (1972), 405-414
- /84/ AKSEL'RUD, N. V.; SPIVAKOVSKII, V. B.:
Study of Basic Salts and Hydroxides of Metals, II. Basic Chlorides and Hydroxides of Zinc, *Zhurn. neorg. Khimii* 3 (1958), 269-277
- /85/ SCHRÖCKE, H.; WEINER, K.-L.:
Mineralogie, Ein Lehrbuch auf systematischer Grundlage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1981
- /86/ GRAUER, R.; FEITKNECHT, W.:
Thermodynamische Grundlagen der Zinkkorrosion in carbonathaltigen Lösungen, *Corros. Sci.* 7 (1967), 629-644
- /87/ GRAUER, R.; GUT, U.; BLASER, K.:
Thermodynamische und morphologische Aspekte der Korrosion in trinkwasserähnlichen Lösungen. I. Zink in Hydrogencarbonatlösungen bei Temperaturen von 25 bis 80 °C, *Corros. Sci.* 10 (1970), 489-502
- /88/ KRISCHNER, H.:
Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, 1974
- /89/ BAES, C. F.; MESMER, R. E.:
The Hydrolysis of Cations, John Wiley & Sons, New York, 1976

- /90/ SILLEN, L. G.; MARTELL, A. E.:
Stability Constants of Metal Ion Complexes. The Chemical Society
(London), Spec. Publ. 17 (1964), 745 pp.
- /91/ SILLEN, L. G.; MARTELL, A. E.:
Stability Constants of Metal Ion Complexes. Supplement 1, The
Chemical Society (London), Spec. Publ. 25 (1971),
- /92/ HÖGFELDT, E.:
Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part A: Inorganic
Ligands, Pergamon Press, 1982, 310 pp.
- /93/ LEWATIT-LEWASORB-Handbuch, Farbenfabriken BAYER AG,
Leverkusen, o. Jg.
- /94/ Technisches Merkblatt, AMBERLITE IRC50, ROHM AND HAAS DEUTSCHLAND
GMBH, Frankfurt/Main, o. J.
- /95/ LEWATIT/LEWASORB Produktinformationen, BAYER AG, Leverkusen, 1981.
- /96/ ROHM AND HAAS DEUTSCHLAND GMBH, Frankfurt/Main, Produkt-
beschreibungen für Austauschharze
- /97/ MATTERN, J.:
Untersuchungen zur Regeneration eines schwach sauren Ionenaus-
tauschers mit Kohlendioxid, Dissertation Universität Karlsruhe,
1976
- /98/ REIMER, L.; PFEFFERKORN, G.:
Rasterelektronenmikroskopie, 2. Auflage, Springer Verlag, 1977
- /99/ ADIB, D.; OTTEMANN, J.:
Ein neues Mineral, $(\text{Cu,Zn})_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, aus der Kali-Kafi-Mine,
Provinz Anarak, Zentral Iran, N. Jb. Miner. (1972), 335-338
- /100/ MEYER, W.:
Untersuchungen zur Gleichgewichtslage der Sorption von Calcium-,
Magnesium- und Natriumionen an einem schwach sauren Austausch-
harz in salzsauren und kohlenensäurehaltigen Lösungen, Diplom-
arbeit Universität Karlsruhe, 1987
- /101/ NIGHTINGALE, E. R.:
Phenomenological Theorie of Ion Solvation. Effective Radii of
hydrated Ions, J. Phys. Chem. 63 (1959), 1381-1387

- /102/ PERRIN, D. D.:
Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part A: Organic Ligands, Pergamon Press, 1979, 1263 pp.
- /103/ DOLEZYCH, W.:
Untersuchungen zur Gleichgewichtslage der Regeneration schwach saurer Austauschere in Magnesium-, Natrium- und Kaliumform mit Kohlendioxid in Gegenwart von Anionenaustauscher, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 1984
- /104/ FISHER, S.; KUNIN, R.:
Effects of crosslinking on the properties of carboxylic polymers. I. Apparent dissociation constants of acrylic and methacrylic acid polymers, J. Phys. Chem. 60 (1956), 1030-1032.
- /105/ GRIESSBACH, R.:
Austauschadsorption in Theorie und Praxis, Akademie-Verlag, Berlin, 1956, 245-250, 270-273 und 395-398

Anhang

A Beschreibung des benutzten Rechenprogramms

A1. Allgemeines

Die Berechnungen der Gleichgewichtslage in der Lösung ohne Gegenwart von Ionenaustauscherharz wurden mit Hilfe des Rechenprogramms MULTI4 von HENNES und EBERLE /70,67/ durchgeführt, das praktisch ohne wesentliche Änderungen aus /67/ übernommen wurde. Zur Auswertung der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Sorptionsgleichgewichte an schwach sauren Austauschharzen wurde dieses Rechenprogramm modifiziert und auf die Berechnung der Harz-Lösungs-Gleichgewichte erweitert. Da in /67/ eine ausführliche Beschreibung der physikalisch-chemischen Grundlagen und eine Benutzeranleitung angegeben sind, wird im folgenden nur auf die erweiterte Programmversion MULTISORP näher eingegangen. Mit MULTISORP kann die Gleichgewichtslage eines heterogenen Systems, wie es bei der Sorption von Kationen an schwach sauren Austauschharzen vorliegt, berechnet werden, wobei für die Bindung der Gegenionen in der Harzphase drei unterschiedliche Sorptionsebenen angenommen werden. Bei der Berechnung kann sowohl die Komplexbildung in der Lösung als auch die Ausfällung mineralischer Phasen berücksichtigt werden. Das Programm ist in der Programmiersprache APL erstellt worden. Die Berechnungen wurden auf einer IBM 3090 des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

A2. Lösung der Massen- und Ladungsbilanzgleichungen

Die Gleichgewichtsberechnung basiert auf der Lösung von Massen- und Ladungsbilanzgleichungen. Zur Erstellung der Massenbilanzen werden ionische Grundbausteine als sogenannte Konstituenten definiert, aus denen sich die sogenannten Verbindungen als Reaktionsprodukte ergeben. In diese Betrachtung sind die Ankergruppen der Harzphase und die mit den Gegenionen gebildeten Oberflächenkomplexe einbezogen. Die Massen- und Ladungsbilanzen liefern ein nichtlineares Gleichungssystem, aus dem die Konzentrationen der Konstituenten und die Potentiale der Doppelschichten als unbekannte Größen iterativ ermittelt werden

können. Für die Massenbilanzgleichungen ergibt sich die allgemeine Form:

$$F(i) = c(ti) - \sum_k \sum_j R_k(j,i) c_k(j) \quad (\text{A2.1})$$

Darin bedeuten:

i : Index der bilanzierten Konstituente

j : Index der bilanzierten Verbindung der Art "k"

$R_k(j,i)$: Stöchiometriefaktor der Konstituente "i" in der Verbindung "j" der Art "k"

Rein formal kann jede Konstituente auch als Quasi-Verbindung betrachtet werden, so daß sich in dem betrachteten System vier unterschiedliche Arten von Spezies ergeben ($k = 1, 2, 3, 4$):

$k = 1$: Konstituenten in der Lösung, als Quasi-Verbindungen betrachtet

$k = 2$: Ionenassoziate in der flüssigen Phase

$k = 3$: Oberflächenkomplexe in der Harzphase

$k = 4$: In der diffusen Doppelschicht lokalisierte Ionen, als Quasi-Verbindungen betrachtet

Zur Berechnung der Spezies resultieren die folgenden Beziehungen:

$$c_1(j) = c(m), \quad j = m \quad (\text{A2.2})$$

$$c_2(j) = K'(j) \prod_m c(m)^{R_2(j,m)}, \quad K'(j) = [K(j)/\gamma(j)] \prod_m \gamma(m)^{R_2(j,m)} \quad (\text{A2.3})$$

$$c_3(j) = K''(j) \prod_m c(m)^{R_3(j,m)}, \quad K''(j) = K(j) \exp(-z A \psi) \quad (\text{A2.4})$$

$$c_4(j) = \frac{c(m)}{z(m) B} \frac{\sigma_d}{\sum_n c(n) F(n;m)}, \quad j = m \quad (\text{A2.5})$$

m, n : Laufindizes der zur Berechnung benötigten Konstituenten

Werden die Doppelschichtpotentiale als bekannt vorausgesetzt, so können über das obige Gleichungssystem die Konzentrationen der Konstituenten und Verbindungen ermittelt werden. Zur Lösung wird das totale Differential der Massenbilanzgleichungen A2.1 gebildet, wobei das nichtlineare Gleichungssystem in ein lineares Gleichungssystem überführt wird:

$$dF(i) = \sum_m [\partial F(i)/\partial c(m)] c(m) [dc(m)/c(m)] \quad (A2.6)$$

Mit den Differenzen und Abkürzungen

$$dF(i) \approx \Delta F(i) = F(i)_{\text{sol}} - F(i)_{\text{ist}} \quad (A2.7)$$

$$dc(m)/c(m) \approx \Delta c(m)/c(m) = \Delta C(m) = [c(m)_{\text{sol}}/c(m)_{\text{ist}}] - 1 \quad (A2.8)$$

$$[\partial F(i)/\partial c(m)] c(m) = A(i,m) \quad (A2.9)$$

ergibt sich das lineare Gleichungssystem

$$A(i,m) \Delta C(m) = \Delta F(i). \quad (A2.10)$$

Für beliebige Schätzwerte $c(m)_{\text{ist}}$ als Startwerte können die Koeffizienten der Matrix $A(i,m)$ und die Werte für $F(i)_{\text{ist}}$ berechnet werden. Als Lösung des linearen Gleichungssystems ergeben sich aus der Forderung $F(i)_{\text{sol}} = 0$ für $\Delta F(i) = -F(i)_{\text{ist}}$ die $\Delta C(m)$ -Werte. Die korrigierten Konzentrationen werden über die Beziehung

$$c(m)_{\text{sol}} = c(m)_{\text{ist}} [\Delta C(m) + 1]^{0.5} \quad (A2.11)$$

ermittelt. Der Exponent in Gleichung A2.11 ist ein Dämpfungsfaktor, um die Konvergenz während der Rechnung sicherzustellen. Das Abbruchkriterium für die Iteration ist $\Delta C(m) < 10^{-6}$.

Die Lösung der nicht berücksichtigten Ladungsbilanz- und Kondensatorgleichungen erfolgt in einer dem Lösungsalgorithmus der Massenbilanzgleichungen übergeordneten Iterationsschleife nach dem Prinzip der

Intervallschachtelung. Das Flußdiagramm des gesamten Lösungswegs ist in Abbildung A2.1 dargestellt. Für das Oberflächenpotential ψ_o werden zwei Extremwerte, hier $\psi_{o,1} = 0 \text{ V}$ und $\psi_{o,2} = -0.4 \text{ V}$, angenommen. Die Berechnung beginnt mit dem Startwert

$$\psi_o = 0.5 (\psi_{o,1} + \psi_{o,2}) \quad (\text{A2.12})$$

Für die unbekanntenen Potentiale ψ_1 , ψ_2 und ψ_d müssen Schätzwerte vorgegeben werden. Da aufgrund des Potentialgefälles in den einzelnen Ebenen die Bedingung

$$\psi_o \leq \psi_1 \leq \psi_2 \leq \psi_d \leq 0 \text{ V}$$

gilt, sind $\psi_1 = \psi_2 = 0.5 \psi_o$ und $\psi_d = 0 \text{ V}$ gesetzt. Während der Rechnung werden zunächst in einer ersten Iterationsschleife zu dem gegebenen Startwert ψ_o die Anfangsschätzwerte für ψ_1 und ψ_2 verbessert. Die Iteration wird beendet, wenn der Betrag der Differenz $\Delta\psi_2$ zwischen dem alten und neu berechneten Potential ψ_2 kleiner als 10^{-6} V ist. Über die Oberflächenladungsdichten σ_o , σ_1 und σ_2 läßt sich nun σ_d und damit auch das Potential der diffusen Doppelschicht ψ_d ermitteln, indem die negative Nullstelle der Gleichung 3.47 bestimmt wird. Die Überprüfung des Kriteriums

$$\Delta F = (\psi_2 - \psi_d) + \sigma_d / C_d, \quad (\text{A2.13})$$

das sich aus der Kondensatorgleichung 3.44 ergibt, führt zur Korrektur des Oberflächenpotentials ψ_o . Wird $\Delta F < 0$, so war ψ_o zu klein angenommen worden. Für den nächsten Iterationsschritt wird daher $\psi_{o,1} = 0 \text{ V}$ beibehalten und $\psi_{o,2} = \psi_o$ gesetzt. Ist $\Delta F > 0$, so war ψ_o zu groß. In diesem Fall erfolgt die erneute Rechnung mit $\psi_{o,1} = \psi_o$ und $\psi_{o,2} = -0.4 \text{ V}$. Die Rechnung ist dann beendet, wenn $\Delta\psi_o < 10^{-6} \text{ V}$ ist.

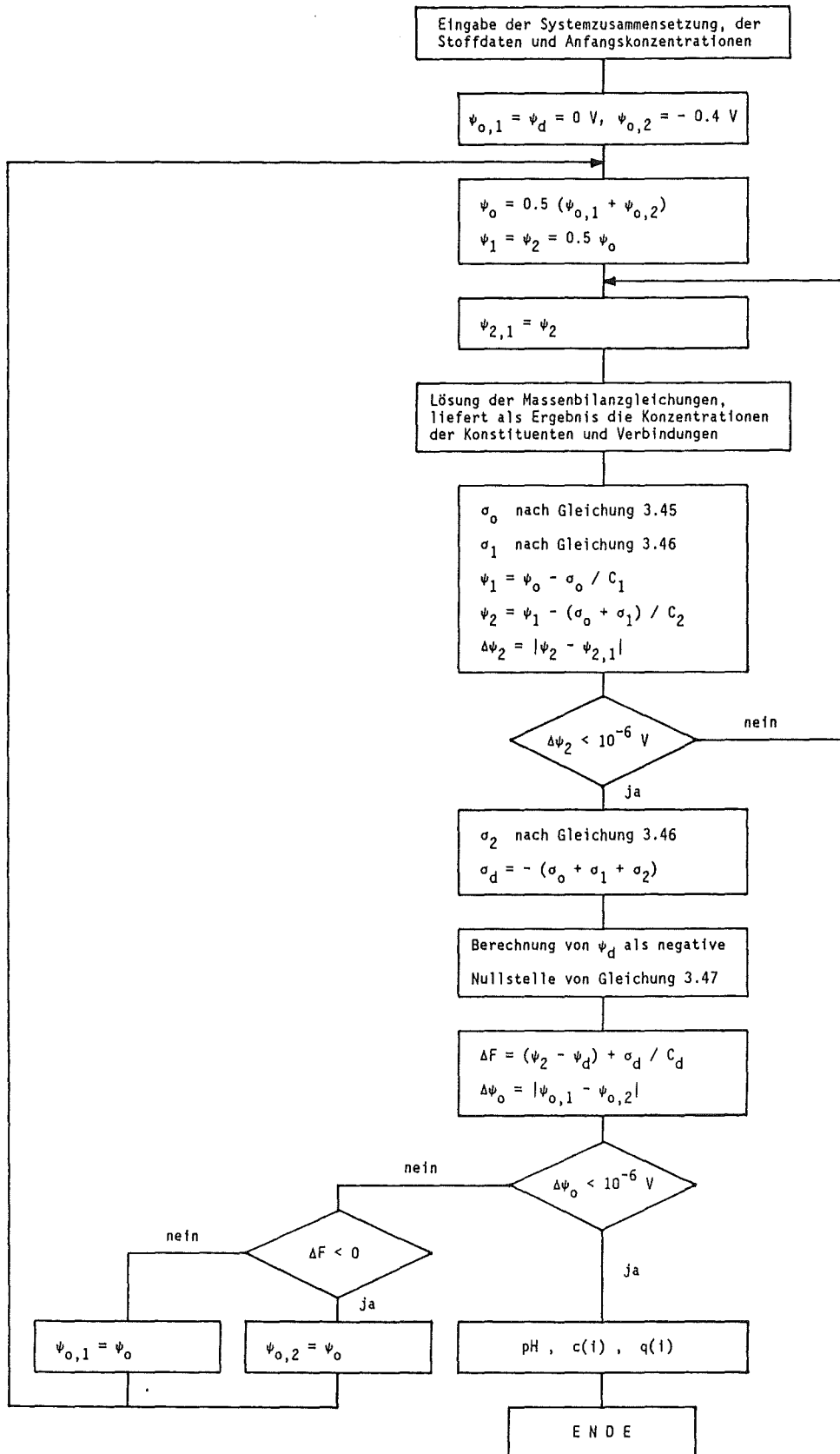


Abbildung A2.1: Flußdiagramm zur Lösung der Massen- und Ladungsbilanzgleichungen

A3. Eingabe der Spezies und ihrer Stoffdaten

Die Eingabe der im System vorhandenen Spezies und ihrer Stoffdaten erfolgt über die Matrizen MN3 und MST3. Die Matrix MN3 enthält die Speziesnamen, die Matrix MST3 die Stoffdaten und die stöchiometrischen Indizes. MN3 hat die Dimension "n x 10" und ist als Textmatrix vereinbart (n = Anzahl der Spezies). MST3 ist eine "n x m"-Matrix. Die Anzahl der Spalten beträgt: $m = 10 + \text{Anzahl der Konstituenten des Systems}$.

Der Inhalt der Matrizen kann über die Programme DMULTIKOT3 und DMULTISIT3 ausgedruckt werden, wobei zunächst ein Vektor ZX mit den auszudruckenden Zeilennummern vereinbart werden muß. Der Programmaufruf lautet:

```
MN3 "Programmname" MST3
```

In den Tabellen A1 und A2 sind die in dieser Arbeit berücksichtigten Spezies, ihre Stoffdaten und die stöchiometrischen Indizes als Ergebnisse der obigen Programmaufrufe dargestellt. Die Spalten der Matrix MST3 enthalten im einzelnen:

- I: Speziesidentifikationen: (I = 2 - 4: Konstituenten, I = 6 - 11: Verbindungen)
- I = 2: Anionen
 - I = 3: Kationen
 - I = 4: Harzankergruppen
 - I = 6: Verbindungen in der Lösung
 - I = 7: Mineralische Phasen
 - I = 8: Oberflächenkomplexe der " σ_0 "-Ebene
 - I = 9: Oberflächenkomplexe der " σ_1 "-Ebene
 - I = 10: Oberflächenkomplexe der " σ_2 "-Ebene
 - I = 11: Unspezifisch sorbierte Gegenionen der diffusen Doppelschicht. Die Anordnung der Ionen in den Zeilen muß mit denen der Speziesidentifikation I = 3 identisch sein.
- ZO: Ionenladungen der Konstituenten und Verbindungen der flüssigen Phase; Ladungen der Festionen, deren Gegenionen nicht in der

" σ_0 "-Ebene lokalisiert sind; Ladungen der Gegenionen in der diffusen Doppelschicht.

Z1: Ionenladungen der in der " σ_1 "-Ebene gebundenen Gegenionen

Z2: Ionenladungen der in der " σ_2 "-Ebene gebundenen Gegenionen

LOGKIT: Bildungskonstanten der Verbindungen bei der Referenztemperatur von 25 °C

L(SIG0): Ladungsäquivalente der in den Oberflächenkomplexen der " σ_0 "-Ebene gebundenen Gegenionen

L(SIG1): Ladungsäquivalente der in den Oberflächenkomplexen der " σ_1 "-Ebene gebundenen Gegenionen

L(SIG2): Ladungsäquivalente der in den Oberflächenkomplexen der " σ_2 "-Ebene gebundenen Gegenionen

T/DK: Temperatur und Dielektrizitätskonstante des Wassers bei 25 °C

ISP: "Ion-Size"- Parameter

Spalten " $s = 10 + i$ ": Stöchiometrische Indizes der Konstituenten und Verbindungen

Tabelle A2: Matrix der stöchiometrischen Indizes

NO SPECIE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	H	O	C	C	N	M	C	Z	C	R
	H	L	O	A	G	A	N	U	(C
				3)	2
1 H	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
2 OH	0	1	0	0	0	0	0	0	0	2
3 CL	0	0	1	0	0	0	0	0	0	3
4 CO3	0	0	0	1	0	0	0	0	0	4
5 NA	0	0	0	0	1	0	0	0	0	5
6 MG	0	0	0	0	0	1	0	0	0	6
7 CA	0	0	0	0	0	0	1	0	0	7
8 ZN	0	0	0	0	0	0	0	1	0	8
9 CU	0	0	0	0	0	0	0	0	1	9
10 R(COO)2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
11 H2O	1	1	0	0	0	0	0	0	0	11
12 HCL	1	0	1	0	0	0	0	0	0	12
13 NAOH	0	1	0	0	1	0	0	0	0	13
14 H2CO3	2	0	0	1	0	0	0	0	0	14
15 HCO3	1	0	0	1	0	0	0	0	0	15
16 MG(OH)	0	1	0	0	0	1	0	0	0	16
17 CA(OH)	0	1	0	0	0	0	1	0	0	17
18 ZN(OH)	0	1	0	0	0	0	0	1	0	18
19 ZN(OH)2	0	2	0	0	0	0	0	1	0	19
20 ZNCL	0	0	1	0	0	0	0	1	0	20
21 CU2(OH)2	0	2	0	0	0	0	0	2	0	21
22 CUCL	0	0	1	0	0	0	0	0	1	22
23 NA(CO3)	0	0	0	1	1	0	0	0	0	23
24 MG(HCO3)	1	0	0	1	0	1	0	0	0	24
25 MG(CO3)	0	0	0	1	0	1	0	0	0	25
26 CA(HCO3)	1	0	0	1	0	0	1	0	0	26
27 CA(CO3)	0	0	0	1	0	0	1	0	0	27
28 ZN(CO3)	0	0	0	1	0	0	0	1	0	28
29 CU(CO3)	0	0	0	1	0	0	0	0	1	29
30 CUCO3(OH)2	0	2	0	1	0	0	0	0	1	30
31 CU(CO3)2	0	0	0	2	0	0	0	0	1	31
32 OH2CO3-GAS	2	0	0	1	0	0	0	0	0	32
33 *MGCO3	0	0	0	1	0	1	0	0	0	33
34 *MG(OH)2	0	2	0	0	0	1	0	0	0	34
35 *CACO3	0	0	0	1	0	0	1	0	0	35
36 *CA(OH)2	0	2	0	0	0	0	1	0	0	36
37 *ZNCO3	0	0	0	1	0	0	0	1	0	37
38 *BASZNCL	0	3	1	0	0	0	0	2	0	38
39 *BASZNCO3	0	6	0	2	0	0	0	5	0	39
40 *ZN(OH)2	0	2	0	0	0	0	0	1	0	40
41 *BASCUCL	0	3	1	0	0	0	0	0	2	41
42 *MALACHIT	0	2	0	1	0	0	0	0	2	42
43 *AZURIT	0	2	0	2	0	0	0	0	3	43
44 *CU(OH)2	0	2	0	0	0	0	0	0	1	44
45 R(COOH)2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	145
46 R(COO)2CU	0	0	0	0	0	0	0	0	1	146
47 R(COO)2ZN	0	0	0	0	0	0	0	1	0	147
48 R(COO)2CU	0	0	0	0	0	0	0	0	1	148
49 R(COO)2MG	0	0	0	0	0	1	0	0	0	149
50 R(COO)2CA	0	0	0	0	0	0	1	0	0	150
51 R(COO)2MG	0	0	0	0	0	1	0	0	0	151
52 R(COO)2CA	0	0	0	0	0	0	1	0	0	152
53 R(COO)2NA2	0	0	0	0	2	0	0	0	0	153
54 DSRH	1	0	0	0	0	0	0	0	0	54
55 DSRNA	0	0	0	0	1	0	0	0	0	55
56 DSRMG	0	0	0	0	0	1	0	0	0	56
57 DSRCA	0	0	0	0	0	0	1	0	0	57
58 DSRZN	0	0	0	0	0	0	0	1	0	58
59 DSRCU	0	0	0	0	0	0	0	0	1	59

NO SPALTE 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20

A4. Liste der verwendeten APL-Programme

Das Programmpaket MULTISORP besteht aus folgenden Programmen:

DMULTIKOT3, DMULTISIT3

CMULTI3, NR, MULTIWAHL3, MULTIMAT, DMULTI3, DIFF, DS1, DKONZ3, DLOGQIJ3

Die Programme DMULTIKOT3 und DMULTISIT3 dienen zum Ausdrucken der Speziesnamenmatrix MN3 und der Speziesdatenmatrix MST3. CMULTI3 ist das Quellprogramm für die Gleichgewichtsberechnungen, von dem alle weiteren Programme als Unterprogramme aufgerufen werden:

- a) Das Programm NR erstellt die Kopfzeile im Ergebnisausdruck (vgl. Anhang A5)
- b) MULTIWAHL3 reduziert die Eingabematrizen MN3 und MST3 auf die im System tatsächlich vorhandenen Spezies und ihrer Stoffdaten. Dabei ist vor dem Programmstart der Zeilenvektor ZX zu vereinbaren. Dieser Vektor enthält die Zeilennummern der Spezies aus den Tabellen A1 bzw. A2, die bei der Rechnung berücksichtigt werden sollen.
- c) MULTIMAT verknüpft die reduzierten Matrizen MN3 und MST3 mit den Speziesnamen und Speziesdaten zu einer gemeinsamen Eingabematrix
- d) DMULTI3 dient zur Lösung der Massen- und Ladungsbilanzgleichungen (vgl. Anhang A2) und stellt eine Ausgabematrix mit den Ergebnissen der Berechnung bereit.
- e) DIFF dient als Hilfsprogramm zur Miterzeugung und Mitberechnung der partiellen Ableitungen der Koeffizientenmatrix $A(j,i)$ und des Vektors der Funktionswerte $\Delta F(i)$, vgl. Gleichung A2.10.
- f) DS1 ermittelt das Doppelschichtpotential ψ_d als negative Nullstelle der Gleichung 3.47.
- g) DKONZ3 dient zur Bereitstellung und zum Ausdruck der Berechnungsergebnisse.
- h) DLOGQIJ3 bildet die $\log Q_j^i$ -Werte aus berechneten Gleichgewichtsdaten.

Programme DMULTIKOT3 und DMULTISIT3:

```
*****DMULTIKOT3      1987-10-11  17.38.00   3  DAT = 0 0 0 0
[0]  Z+X DMULTIKOT3 Y;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5
[1]  Z1+1+ρY
[2]  Z2+3 0*(Z1,1)ρZX
[3]  Z2+Z2,Z1ρ' '
[4]  Z3+' NO SPEZIE      I ZO Z1 Z2 LOG K1T L(SIGO) L(SIG1) L(SIG2) T/DK      ISP'
[5]  Z4+Z2,X,(4 0*Y[;1 2 3 4]),(9 4*Y[;5 6 7 8 9]),9 3*(Z1,1)ρY[;10]
[6]  Z+(((1+ρZ),10)ρ' ' ),Z+Z5,[1](100+Z3),[1](((1+ρZ4),100)+Z4),[1]Z5+2 100ρ' '

```

```
*****DMULTISIT3      1986-05-14  10.33.43   3  DAT = 0 0 0 0
[0]  Z+X DMULTISIT3 Y;Z1;Z2;Z3;Z4;Z5;Z6
[1]  Z2+(5≥|Y[;1])|Z1+1+ρY
[2]  Z3+(Z1+(3 0*(Z1,1)ρZX),Z1ρ' ' ),X
[3]  Z3+Z3,(3 0*Y[;10+1~1+ρY]),Z1
[4]  Z4+' NO SPECIE      ',3 0*Z2
[5]  Z5+(10,3*ρZ2)ρ' '
[6]  Z5[;3*ρZ2]+QX[Z2;]
[7]  Z6+((10,14)ρ' ' ),Z5
[8]  Z+(((2,100)ρ' ' ),[1]100+Z4),[1](((1+ρZ6),100)+Z6),[1]1 100ρ' '
[9]  Z+((Z,[1](((1+ρZ3),100)+Z3),[1]1 100ρ' ' ),[1]100+' NO SPALTE      ',3 0*10+Z2
[10] Z+(((1+ρZ),10)ρ' ' ),Z+Z,[1]2 100ρ' '

```

Programm CMULTI3:

```
*****CMULTI3      1987-10-14  13.30.37   3  DAT = 0 0 0 0
[0]  X CMULTI3 M
[1]  'EINGABE DER VERSUCHSNUMMER'
[2]  NO+[]
[3]  C1+X[2],0ρC2+X[3],0ρC3+X[4]
[4]  KR+((1+ρM),~1)+M
[5]  MR+M[;~1+1~1+ρM]
[6]  IKR+(4≥|MST3[Z;1])/ZX
[7]  SP+(110),IKR+10
[8]  MN3[Z;]DMULTIKOT3 MST3[Z;SP]
[9]  MN3[Z;]DMULTISIT3 MST3[Z;SP]
[10] I+0
[11] ML1:I+I+1
[12] B1+9648700÷X[1]xKR[I]
[13] MC3←-10@MR[I;]
[14] A PRINT DNEUESEITE
[15] NO NR I
[16] 1 4 0 0 DMULTI3 MULTIWAHL3 ZX
[17] DKONZ3
→[18] →ML1xI<1+ρM
[19] A PRINT DNEUESEITE
[20] A PRINT DNEUESEITE
→[21] →0

```

Programm NR:

```
*****NR      1985-04-19  10.55.11   3  DAT = 0 0 0 0
[0]  Z+NO NR I
[1]  NO1+NO,'.',*I
[2]  Z+(3,(ρNO1)+2)ρ'+ '
[3]  Z[2;]+'+',NO1,'+'
[4]  Z+(((1+ρZ),10)ρ' ' ),Z+((1+ρZ),100)+Z

```

Programm MULTIWAHL3:

```
*****MULTIWAHL3      1987-10-11  18.35.55   3  DAT = 0 0 0 0
[0]  Y+MULTIWAHL3 Z;IKR;SP
[1]  IKR+(4≥|MST3[Z;1])/Z
[2]  SP+(110),IKR+10
[3]  Y+MN3[Z;]MULTIMAT MST3[Z;SP],MC3[Z]

```

Programm MULTIMAT:

```
*****MULTIMAT      1983-06-25  23.28.05   3 DAT = 0 0 0 0
[0]  Z+X MULTIMAT Y
[1]  Z+X,10 5*Y
```

Programm DMULTI3:

```
*****DMULTI3      1987-10-24  14.22.49   3 DAT = 0 0 0 0
[0]  Z+X DMULTI3 Y;MA;ZDH;A;ZTEMP;ZST;IST;D40
[1]  AMD:1=I 2=ZO 3=ZB 4=ZC 5=K1 6=EXP(PO) 7=EXP(PB) 8=EXP(PC)
[2]  A 11=PQO 12=PCT 13=F 14=PQ
[3]  A X[2] IST DIE ZAHL DER SIGNIFIKANTEN STELLEN DER KONZENTRATIONEN
[4]  MN+((ZS+1+ρY),10)+Y
->[5]  -NN×10×X/IST+3+X
[6]  ZST+ρIST+1ZS
±[7]  NN:R2+R×R+(0,10)+(0,-1)+Y+(ZS,Z+((-1+ρY)+10))ρ±,Y+(0,10)+Y
[8]  ZDH+Y[2;9]×273.16+ZTEMP+Y[1;9]
[9]  A+(ρMD[;9]+(1823000+ZDH+1.5)×VZ2+MD[;2]*2),0ρMD+((ZS,11)ρY[;(10),Z]),ZSρ50
[10]  NO:MD[;10]+MD[;10]×50.3+ZDH×0.5
[11]  IKI+IK+(5≥|MD[;1]|)/IS+1ZS
[12]  IL+(MD[IC;2]≠0)/IC+(4×MD[IC6;1])/IC6+((|MD[;1]|≤6)/IS
[13]  IC44+(4×MD[IC4;1])/IC4+(4≥|MD[;1]|)/IS
[14]  I3+(3=|MD[;1]|)/IS
[15]  I4+(4=|MD[;1]|)/IS
[16]  I5U+(MD[I5;1]=5)/I5+(5=|MD[;1]|)/IS
[17]  I6U+(MD[I6;1]=6)/I6+(6=|MD[;1]|)/IS
[18]  I7U+(MD[I7;1]=7)/I7+(7=|MD[;1]|)/IS
[19]  I8U+(MD[I8;1]=8)/I8+(8=|MD[;1]|)/IS
[20]  I9U+(MD[I9;1]=9)/I9+(9=|MD[;1]|)/IS
[21]  I10U+(MD[I10;1]=10)/I10+(10=|MD[;1]|)/IS
[22]  I11U+(MD[I11;1]=11)/I11+(11=|MD[;1]|)/IS
[23]  I8L+(MD[I8;2]≠0)/I8
[24]  IC8+(MD[I8;2]≠0)/I8
[25]  IO9+(MD[;1]≠11)/IS
[26]  IK7+((+/[1]R[I7;IK]≠0)>0)/IK
[27]  LCU+((+/(+/(+((ρI3),2)ρ'CU')=MN[I3;1 2])+2)=1)=0
[28]  MD[IKI;12]+-10×CG[IKI],0ρ(K+10×MD[;5]),CG+(Q+10×-MD[;11])+.×R
[29]  Q7M+R[I7;IK]f.+(ρIK),1)ρCG[IK]
[30]  QMAXK+CG[I4]×2000+KR[I],0ρJ3+0,0ρA1+38.92
[31]  PSIO1+PSID+0
[32]  PSIO2+0.4
[33]  LO:PSIO+(PSIO1+PSIO2)×0.5
[34]  PSIB+PSIC+0.5×PSIO
[35]  L1:JU+J1+1+0,ZJ1+1+X[3],J1M+X[2]
[36]  PSIC1+PSIC
[37]  ZT+0.1,(J1Mp10*-1J1M),0ρP1A+I1+1+(MD[;1]=1)/IS
[38]  B+((J1M-1),A)ρE,(Aρ0.5),((J1M-1)×A+ρB+1+1+[/|QR[IKI;]|)ρ0.5
[39]  N1:F+P+ZSρ1+1,J1+0[ZJ1
->[40]  N2:→N21×(J1=1+0,J3+J3+1+1,Q[IKI]+Q[IKI]×P[IKI]*,E[1+|J1;IKI]
[41]  F+10×(-MD[;9]+MD[;10]+CIT×0.5)+0×CIT+0.5×VZ2[IC]×Q[IC]
[42]  N21:Q[I6]+(K[I6]+F[I6])×(AK+Q[IK]×F[IK])×.×QR[I6;]
[43]  Q[I8]+(K[I8]×*-A1×((PSIO×MD[I8;6])+(PSIB×MD[I8;7])+PSIC×MD[I8;8]))×Q[IK]×.×QR[I8;]
->[44]  -XN×1LCU
->[45]  -XM×1Q[I8[2]]>CG[I4]+3
->[46]  -XN
[47]  XM:Q[I8[2]]+CG[I4]+3
[48]  XN:Q[I9]+(K[I9]×*-A1×((PSIO×MD[I9;6])+(PSIB×MD[I9;7])+PSIC×MD[I9;8]))×Q[IK]×.×QR[I9;]
[49]  Q[I10]+(K[I10]×*-A1×((PSIO×MD[I10;6])+(PSIB×MD[I10;7])+PSIC×MD[I10;8]))×Q[IK]×.×QR[I10;]
->[50]  →K0×1J1<2
[51]  QIW+QW+QN+(QW+Q[I3])+.×FIJ+XI°.×XI+(-0.5×MD[I3;2]×A1×PSID)-1
[52]  Q[I11]+QDS+((SR+[/|MD[I4,I8L;2]|)×Q[I4,I8L])×QIW+|MD[I3;2]
->[53]  K0:→N3×1(J1<2)∨(ρI7)=0
[54]  ZI7+R[I7;IK7]+((ρI7)ρ1)°.×Q+×R2[;IK7]-0×R2[I7;IK7]×Q[I7]°.×(ρIK7)ρ1
[55]  Q[I7]+Q[I7]×P[IKI]×.×QR[I7;IKI]≠0
[56]  Q[I7]+(,Q7M×B)[0]Q[I7]+A×(,Q7M+B+2)[DA×A+×DA+(1-+P[I7]+K[I7]+AK[IK7]×.×QR[I7;IK7])+ZI7
[57]  N3:D2+CG[IKI]-Q[I09]+.×R[I09;IKI]
->[58]  -K1×1J1<2
[59]  D2[I3]+D2[I3]-Q[I11[1ρI3]]
[60]  K1:D4+(((ρIKI)ρ1)°.×Q[I09])×QR[I09;IKI]+.×R[I09;IKI]
->[61]  -K2×1J1<2
[62]  D4[IC4;]+D4[IC4;]+DIFF Q
[63]  K2:D40+0.001×ZT[1+|J1]×(B,B)ρ(1+B+ρIKI)+A×10×1[+]/×(A+(-D2+CG[IKI])+ZS)-1 10+1E-14
[64]  D1+D2D40+D4
```

Fortsetzung von DMULTI3

```

->[65]  -N2x10*+/ZT[1+|J1]≤(̄1+P[I7]),|1-P[IKI]+0.1[1+D1
->[66]  +((J1M≥J1+J1+1),0≥I1)/(N2,N42)
->[67]  -N2x1ZT[J1M+1]≤|((P1A+P[I1])A)-J1+1+1,(A+P1A),P[I1]+1+(+/A)+/(A+Q×MD[;2])×,R[;I1]
->[68]  N42:-N43x10≥+/I6U,I7U
->[69]  -N43x1x/ZT[J1M+1]≥|1-(+CG)×ZG+(ZQ+Q+(IS≤I6U,I7U)×(10*-MD[;11])-(Q)+.×R
->[70]  -N2x1J1=J1+1+2,(Q+ZQ),CG+ZG,0ρJU+JU+1
[71]  N43:SIG0+B1x(+/Q[I4]×MD[I4;2])++/Q[I8,I9,I10]×MD[(I8,I9,I10);2]
[72]  SIGB+B1x+/Q[I9]×MD[I9;3]
[73]  PSIB+PSIO-SIG0+C1
[74]  PSIC+PSIB-(SIG0+SIGB)+C2
->[75]  +L1x10.000001<|PSIC-PSIC1
[76]  SIGC+B1x+/Q[I10]×MD[I10;4]
[77]  SIGD+-(SIG0+SIGB+SIGC)
[78]  MKL+((ρIL),1)ρQ[IL],MD[IL;2]
->[79]  +L2x1SIGD>0
[80]  PSID+1+(SIGD,0.2)DS1 MKL
->[81]  +L3
[82]  L2:PSID+1+(SIGD,0.2)DS1 MKL
[83]  L3:FK+(PSIC-PSID)+SIGD+C3
->[84]  +L5x10.000001>|PSIO1-PSIO2
->[85]  +L4x1FK<0
[86]  PSIO1+PSIO
->[87]  +L0
[88]  L4:PSIO2+PSIO
->[89]  +L0
[90]  L5:NS+B1x+/((Q+.×R[;I4])×|MD[I4;2]
[91]  Z+J3,CIT,Q,F,0ρ((ρMD+(MD,F),-10⊙(1E-50)[Q],0),ZV+ρIV+IS
->[92]  +0x1X[1]=1+10,,Z+MA+(Q°.+Q+.×R[;IK])×R[;IK]
[93]  DM+2 100ρ' '
[94]  DM+DM,[1]100+'TEMPERATUR.....','(10 4vZTEMP),' GRAD CELSIUS'
[95]  DM+DM,[1]100+'IONENSTAERKE.....','(10 4vCIT),' VAL/LITER'
[96]  DM+DM,[1]100+'HARZMENGE.....','(10 4vKR[I]),' GRAMM/LITER'
[97]  DM+DM,[1]100+'HARZKAPAZITAET.....','(10 4vQMAXK),' MVAL/GRAMM'
[98]  DM+DM,[1]100+'HARZOBERFLAECHE.....','(10 4vX3[1]),' M2/G'
[99]  DM+DM,[1]100+'C1, C2, CD.....','(10 4vX3[2 3 4]),' UF/CM2'
[100]  DM+DM,[1]100+'PSIO, PSI1, PSI2, PSID:','(10 4vPSIO,PSIB,PSIC,PSID),' VOLT'
[101]  DM+DM,[1]100+'SIG0, SIG1, SIG2, SIGD:','(10 4vSIG0,SIGB,SIGC,SIGD),' UC/CM2'
->[102]  +0x1X[1]=1+0,0ρDM+DM,[1]100+'ITERATIONEN.....','10 0vJ3
->[103]  -N5x1X[1]>ZST-ZST+ρIST
[104]  ZST+ρIST+(0,((1 2 4=|X[1]|/̄1 1 1))+ϕ(2,ρIST)ρ((MD[;14]<25),((+/MA>0.0005)>0))/IS,IS
->[105]  N5:+((2=|X[1]|v(4=|X[1]|))/N7
[106]  N6:DM+DM,[1]1 100ρ' '
[107]  DM+DM,[1]100+' FORMEL TYP LOG K1T L(SIG0) L(SIG1) L(SIG2) F PCT
PQ'
[108]  TN+(4 0v(ZST,1)ρIST),(ZST,1)ρ' '
[109]  DM+DM,[1]((ρIST),100)+TN,MN[IST;],(3 0v(ZST,1)ρMD[IST;1]),9 4vMD[IST;5 6 7 8 13 12 14]
->[110]  +1+0,0ρZ+((1+ρDM),10)ρ' ',DM+DM,[1]2 100ρ' '
[111]  N7:'FORMEL -LOG[Q], F ANTEIL BEI KOMPONENTE'
[112]  (24ρ' '),6 0vIK,Z+0ρ0
[113]  (3 0v(ZST,1)ρIST),((ZST,1)ρ' '),MN[IST;],6 3vMD[IST;14 13];MA[IST;]
->[114]  -N6x14=|X[1]

```

Programm DIFF:

```

*****DIFF 1987-10-14 15.42.20 3 DAT = 0 0 0 0
[0] Z+DIFF X;M1;M2
[1] M1+M2+((ρIC4),(ρIKI))ρ0
[2] N<0
[3] M:N+N+1
[4] M1[I3[N];I3]+-SR×QW[N]×MD[I3[N];2]×FIJ[;N]×QW+QN[N]*2
[5] M2[I3[N];I3[N]]+QDS[N]
[6] M2[I3[N];I4]+QDS[N]
->[7] +Mx1N<ρI3
[8] Z+M2-M1

```

Programm DS1:

```

*****DS1      1987-10-14  15.40.26   3  DAT = 0 0 0 0
[0]  Y+X DS1 K;F0;F1;PHIA;PHIE;N;PHI;FW;DPHI
[1]  F0+38.9
[2]  F1+34.358
[3]  PSIA+N+0
[4]  PSIE+X[2]
[5]  M1:PSI+(PSIA+PSIE)*0.5
[6]  FW+(X[1]*2)-F1*+/K[;1]*(*-K[;2]*F0*PSI)-1
[7]  DPSI+|PSIA-PSIE
->[8]  -M3*1;DPSI<1E^10
[9]  N+N+1
->[10]  -M2*1;FW<0
[11]  PSIA+PSI
->[12]  -M1
[13]  M2:PSIE+PSI
->[14]  -M1
[15]  M3:Y+PSI,N

```

Programm DKONZ3:

```

*****DKONZ3   1987-10-11  18.56.10   3  DAT = 0 0 0 0
[0]  Z+DKONZ3
[1]  IKL<-(MD[IKAL;2]>0)/IKAL+((|MD[;1])<=3)/IS
[2]  IAL<-(MD[IKAL;2]<0)/IKAL+((|MD[;1])<=3)/IS
[3]  CO+10*-MD[;11],0*CO+10*-MD[;14]
[4]  PH+MD[1;14]+-10*MD[1;13]
[5]  CTL<-(10*-MD[IC6;14])+.XR[IC6;]*1000
[6]  CTKL+CTL[IKL]*MD[IKL;2]
[7]  CTKL[1]+C[1]*MD[1;2]*1000
[8]  XK+CTKL+*/CTKL
[9]  QTR+QR[I3]*1000*|MD[I3;2]*KR[I],0*QR+(10*-MD[I8,I9,I10,I11];14])+.XR[I8,I9,I10,I11;]
[10] YK+QTR+*/QTR
[11] LBL+*/C[IL]*MD[IL;2]
[12] LBH<+(*/C[I4]*MD[I4;2])+*/C[I11]*MD[I11;2]
[13] DM+2 100* ' '
[14] DM+DM,[1]100+'PH - WERT           ':,10 4*PH
[15] DM+DM,[1]100+'LADUNGSBILANZ LOESUNG;':,10 4*LBL
[16] DM+DM,[1]100+'LADUNGSBILANZ HARZ   ':,10 4*LBH
[17] DM+DM,[1]100+' '
[18] DM+DM,[1]100+'SPEZIE           GES-KONZ           BELADUNG           XK           YK'
[19] DM+DM,[1]100+' [MMOL/L]           [MEQU/G]'
[20] DM+DM,[1]((ρIK),100)+MN[IK;],15 4*((ρIK),1)ρCTL
[21] DM+DM,[1]((ρI3),100)+MN[I3;],(((ρI3),18)ρ' '),14 4*((((ρI3),1)ρQTR),XK),YK
[22] DM+DM,[1]2 100* ' '
[23] DM+DM,[1]100+'FORMEL           ANF-KONZ           GL-KONZ'
[24] DM+DM,[1]100+' [MOL/L]           [MOL/L]'
[25] ZM1+((ρIS),40)+MN[IS;],(12 4*((ρIS),1)ρCO),12 4*((ρIS),1)ρC
[26] DM+DM,[1]ZM1,DLOGQIJ3
[27] Z+(((1+ρDM),10)ρ' '),DM+DM,[1]2 100* ' '

```

Programm DLOGQIJ3:

```

*****DLOGQIJ3 1987-10-14  13.51.05   3  DAT = 0 0 0 0
[0]  Z+DLOGQIJ3
[1]  CTLI3+CTL[I3]*+(|MD[I3;2]*0.5),0*CTL+(10*-MD[I3;14])+.XR[I3;]
[2]  QR<-(10*-MD[I8,I9,I10,I11];14])+.XR[I8,I9,I10,I11;]
[3]  QTRI3+QR[I3]*1000*|MD[I3;2]+KR[I]
[4]  YI+QTRI3+*/QTRI3
[5]  LGCTLI3+10*CTLI3
[6]  LGCTLI3[1]+-2*(MD[1;14]+-10*MD[1;13])
[7]  LGQTRI3+10*QTRI3
[8]  QIJ+VI*.-VI+LGQTRI3-LGCTLI3
[9]  ZM+(((ρIS)-ρI3)-2),60)ρ' '
[10] ZM+ZM,[1]60+'LOG Q(I;J) - WERTE :           YK(I):'
[11] ZM+ZM,[1]60+'I\J           ',(MN[I3;])
[12] Z+ZM,[1]((ρI3),60)+MN[I3;15],10 4*QIJ,YI

```

A5. Berechnungsbeispiele

Die Eingabe der Konzentrationen der im System enthaltenen Spezies ("Einwaagekonzentrationen") erfolgt in Form einer "1 x n+1"-Matrix (1 = Anzahl der durchzuführenden Berechnungen, n = Anzahl der im System enthaltenen Spezies). Die Spalten "1" bis "n" enthalten die Konzentrationen, die Spalte "n+1" die spezifischen Harzeinwaagen. Nach Vereinbarung des Speziesvektors ZX wird die Berechnung mit dem Programmaufruf

X3 CMULTI3 "Konzentrationsmatrix"

gestartet. Die Harzoberfläche sowie die Doppelschichtkapazitäten werden über den Vektor "X3" eingegeben, d.h.

$X3 = A_0, C_1, C_2, C_d$.

Im folgenden sind zwei Berechnungsbeispiele dargestellt:

Beispiel 1

Austauscher: CNP80(Ca²⁺)

Harzmenge : 10 g/l

Lösung : 10 mmol/l CaCl₂, p(CO₂) = 1 bar,
Gegenwart von Calcit als Bodenkörper

+CNP80(CA-FORM), *CACO3(S), P(CO2) = 1 BAR, CO(CACL2) = 10 MMOL/L, NR.1+

TEMPERATUR.....	25.0000	GRAD CELSIUS						
IONENSTAERKE.....	.0525	VAL/LITER						
HARZMENGE.....	10.0000	GRAMM/LITER						
HARZKAPAZITAET.....	4.9800	MVAL/GRAMM						
HARZOBERFLAECHE.....	1660.0000	M2/G						
C1, C2, CD.....	1100.0000	492.1000	20.0000					UF/CM2
PSIO, PSI1, PSI2, PSID:	-.1494	-.1245	-.0687					-.0170 VOLT
SIGO, SIG1, SIG2, SIGD:	27.4440	.0000	26.4098					1.0343 UC/CM2
ITERATIONEN.....	4506							

FORMEL	TYP	LOG K1T	L(SIGO)	L(SIG1)	L(SIG2)	F	PCT	PQ
1 H	3	.0000	.0000	.0000	.0000	.8516	-1.7602	5.8450
2 OH	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8026	-1.7447	7.9851
3 CL	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8026	1.6990	1.6990
4 CO3	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.4569	-.0430	5.9873
5 CA	3	.0000	.0000	.0000	.0000	.4759	.8700	1.7660
6 R(COO)2	4	.0000	.0000	.0000	.0000	.4149	1.6038	3.0508
7 H2O	6	15.7394	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	-1.7440
8 H2CO3	6	16.6810	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	1.4760
9 HCO3	6	10.3290	.0000	.0000	.0000	.8026	50.0000	1.8177
10 CA(OH)	6	1.3950	.0000	.0000	.0000	.8026	50.0000	8.6786
11 CA(HCO3)	6	11.3340	.0000	.0000	.0000	.8026	50.0000	2.9012
12 CA(CO3)	6	3.1630	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	5.2530
13 OH2CO3-GAS	6	18.1570	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	.0000
14 *CACO3	7	8.4160	.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	1.0303
15 R(COOH)2	8	6.8000	2.0000	.0000	.0000	1.0000	50.0000	2.8889
16 R(COO)2CA	10	.8500	.0000	.0000	2.0000	.4149	50.0000	1.6436
17 DSRH	11	.0000	.0000	.0000	.0000	.8026	50.0000	7.2073
18 DSRCA	11	.0000	.0000	.0000	.0000	.4149	50.0000	3.0508

Fortsetzung von Beispiel 1

PH - WERT : 5,9148
 LADUNGSBILANZ LOESUNG: 3,175E-4
 LADUNGSBILANZ HARZ : -7,589E-19

SPEZIE	GES-KONZ [MMOL/L]	BELADUNG [MEQU/G]	XK	YK
H	57546,2310			
OH	55462,9295			
CL	20,0000			
CO3	1049,8917			
CA	18,3997			
R(COO)2	.8897			
H		.2583	.0000	.0519
CA		4,7216	1,0000	.9481

FORMEL	ANF-KONZ [MOL/L]	GL-KONZ [MOL/L]	LOG Q(I;J) - WERTE :		
H	1,000E-7	1,429E-6	I\J	H	CA
OH	1,000E-7	1,035E-8	H	.0000	8,8015
CL	2,000E-2	2,000E-2	CA	-8,8015	.0000
CO3	1,000E-25	1,030E-6			
CA	3,490E-2	1,714E-2			
R(COO)2	2,490E-2	8,897E-4			
H2O	5,556E1	5,546E1			
H2CO3	4,000E-3	3,342E-2			
HCO3	1,000E-25	1,521E-2			
CA(OH)	1,000E-25	2,096E-9			
CA(HCO3)	1,000E-25	1,255E-3			
CA(CO3)	1,000E-25	5,585E-6			
OH2CO3-GAS	1,000E0	1,000E0			
*CACO3	1,000E-1	9,327E-2			
R(COOH)2	1,000E-25	1,291E-3			
R(COO)2CA	1,000E-25	2,272E-2			
DSRH	1,000E-25	6,204E-8			
DSRCA	1,000E-25	8,897E-4			

Beispiel 2

Austauscher: CNP80(Ca²⁺)

Harzmenge : 10 g/l

Lösung : 10 mmol/l HCl, 5 mmol/l ZnCl₂, 5 mmol/l MgCl₂

 +CNP80(CA-FORM), CO(HCL) = 10 MMOL/L, CO(ZNCL2) = 5 MMOL/L, CO(MGCL2) = 5 MMOL/L, NR .1+

TEMPERATUR.....: 25.0000 GRAD CELSIUS
 IONENSTAERKE.....: .0450 VAL/LITER
 HARZMENGE.....: 10.0000 GRAMM/LITER
 HARZKAPAZITAET.....: 4.9800 MVAL/GRAMM
 HARZOBERFLAECHE.....: 1660.0000 M2/G
 C1, C2, CD.....: 1100.0000 492.1000 20.0000 UF/CM2
 PSIO, PSI1, PSI2, PSID: .1242 .1032 .0675 VOLT
 SIGO, SIG1, SIG2, SIGD: -23.1383 5.5802 16.5593 .9988 UC/CM2
 ITERATIONEN.....: 2337

FORMEL	TYP	LOG K1T	L(SIGO)	L(SIG1)	L(SIG2)	F	PCT	PQ
1 H	3	.0000	.0000	.0000	.0000	.8579	-1,7448	5,1165
2 OH	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8135	-1,7447	8,7219
3 CL	2	.0000	.0000	.0000	.0000	.8135	1,5229	1,5230
4 MG	3	.0000	.0000	.0000	.0000	.4948	2,3010	2,4448
5 CA	3	.0000	.0000	.0000	.0000	.4948	1,6038	1,9501
6 ZN	3	.0000	.0000	.0000	.0000	.4948	2,3010	3,7397
7 R(COO)2	4	.0000	.0000	.0000	.0000	.4380	1,6038	-3,0659
8 H2O	6	15,7394	.0000	.0000	.0000	1,0000	50,0000	-1,7447
9 HCL	6	-10,0000	.0000	.0000	.0000	1,0000	50,0000	16,7957
10 MG(OH)	6	2,3320	.0000	.0000	.0000	.8135	50,0000	9,1403
11 CA(OH)	6	1,3950	.0000	.0000	.0000	.8135	50,0000	9,5826
12 ZN(OH)	6	5,0334	.0000	.0000	.0000	.8135	50,0000	7,7338
13 ZN(OH)2	6	11,1000	.0000	.0000	.0000	1,0000	50,0000	10,5684
14 ZNCL	6	.4300	.0000	.0000	.0000	.8135	50,0000	5,1383
15 R(COOH)2	8	6,8000	2,0000	.0000	.0000	1,0000	50,0000	2,3014
16 R(COO)2ZN	9	1,0000	.0000	2,0000	.0000	.4380	50,0000	2,3187
17 R(COO)2MG	10	.3100	.0000	.0000	2,0000	.4380	50,0000	2,9194
18 R(COO)2CA	10	.8500	.0000	.0000	2,0000	.4380	50,0000	1,8847
19 DSRH	11	.0000	.0000	.0000	.0000	.8135	50,0000	6,4389
20 DSRMG	11	.0000	.0000	.0000	.0000	.4380	50,0000	3,6867
21 DSRCA	11	.0000	.0000	.0000	.0000	.4380	50,0000	3,1919
22 DSRZN	11	.0000	.0000	.0000	.0000	.4380	50,0000	4,9815

Fortsetzung von Beispiel 2

PH - WERT : 5,1831
 LADUNGSBILANZ LOESUNG: $2,530E^{-6}$
 LADUNGSBILANZ HARZ : $5,963E^{-19}$

SPRZIE	GES-KONZ [MMOL/L]	BELADUNG [MEQU/G]	XK	YK
H	55556,9390			
OH	55556,9313			
CL	30,0000			
MG	3,5907			
CA	11,2174			
ZN	,1894			
R(COO)2	,8592			
H		,9992	,0003	,2006
MG		,2819	,2394	,0566
CA		2,7367	,7478	,5495
ZN		,9621	,0126	,1932

FORMEL	ANF-KONZ [MOL/L]	GL-KONZ [MOL/L]
H	$1,000E^{-7}$	$7,647E^{-6}$
OH	$1,000E^{-7}$	$1,897E^{-9}$
CL	$2,000E^{-2}$	$2,999E^{-2}$
MG	$5,000E^{-3}$	$3,591E^{-3}$
CA	$2,490E^{-2}$	$1,122E^{-2}$
ZN	$5,000E^{-3}$	$1,821E^{-4}$
R(COO)2	$2,490E^{-2}$	$8,592E^{-4}$
H2O	5,556E1	5,556E1
HCL	$1,000E^{-2}$	$1,601E^{-17}$
MG(OH)	$1,000E^{-25}$	$7,239E^{-10}$
CA(OH)	$1,000E^{-25}$	$2,615E^{-10}$
ZN(OH)	$1,000E^{-25}$	$1,846E^{-8}$
ZN(OH)2	$1,000E^{-25}$	$2,702E^{-11}$
ZNCL	$1,000E^{-25}$	$7,274E^{-6}$
R(COOH)2	$1,000E^{-25}$	$4,996E^{-3}$
R(COO)2ZN	$1,000E^{-25}$	$4,800E^{-3}$
R(COO)2MG	$1,000E^{-25}$	$1,204E^{-3}$
R(COO)2CA	$1,000E^{-25}$	$1,304E^{-2}$
DSRH	$1,000E^{-25}$	$3,640E^{-7}$
DSRMG	$1,000E^{-25}$	$2,058E^{-4}$
DSRCA	$1,000E^{-25}$	$6,428E^{-4}$
DSRZN	$1,000E^{-25}$	$1,043E^{-5}$

LOG Q(I;J) - WERTE :

I\J	H	MG	CA	ZN	YK(I) :
H	,0000	8,4709	7,9785	6,6429	,2006
MG	-8,4709	,0000	-,4924	-1,8280	,0566
CA	-7,9785	,4924	,0000	-1,3356	,5495
ZN	-6,6429	1,8280	1,3356	,0000	,1932

B Tabellen

Übersicht:

- Tabelle B1 - B8: Meßwerte zu den Fällungs- und Lösegleichgewichten mineralischer Phasen
- Tabelle B9: Protokoll einer Auswertung von Meßdaten des Austausches von Calcium- und Wasserstoffionen am Austauscher CNP 80
- Tabelle B10 - B11: Anteil der spezifischen und unspezifischen Sorption beim Austausch H^+ - Na^+ und H^+ - Ca^{2+} am Harz CNP 80 als Funktion des pH-Werts
- Tabelle B12 - B32: Meßwerte zu den Austauschgleichgewichten

Tabellle B1: Gleichgewichtsdaten der Fällung von Atacamit aus CuCl_2^- und NaCl -haltigen Lösungen mit Natronlauge, Mittelwert des Löslichkeitsprodukts: $pL(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) = 34.5 \pm 0.1$

$c_0(\text{CuCl}_2)$ mmol/l	$c_0(\text{NaCl})$ mmol/l	$c_0(\text{NaOH})$ mmol/l	I mmol/l	$c(\text{tCu})$ mmol/l	$c(\text{tCl})$ mmol/l	pH	$pa(\text{Cu}^{2+})$	$pa(\text{Cl}^-)$	$pa(\text{OH}^-)$	pL $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
4.86 4.74	- -	2.44 4.76	12.14 9.47	3.27 1.52	8.90 7.90	4.97 5.15	2.670 2.985	2.101 2.148	9.025 8.845	34.5 34.7
9.72 9.49 9.06	- - -	2.44 4.76 9.09	26.71 23.70 18.07	8.04 6.26 2.98	18.61 17.38 15.08	4.67 4.73 4.93	2.347 2.253 2.743	1.802 1.828 1.882	9.325 9.270 9.067	34.5 34.2 34.6
24.29 23.71 22.64	- - -	2.44 4.76 9.09	70.44 66.38 58.82	22.30 19.88 16.10	47.76 45.83 42.23	4.35 4.32 4.33	2.008 2.051 2.128	1.428 1.444 1.474	9.653 9.678 9.665	34.4 34.6 34.7
48.59 47.43 45.27	- - -	2.44 4.76 9.09	143.32 137.53 126.73	47.40 45.10 39.50	96.33 93.24 87.49	4.09 4.07 4.08	1.767 1.783 1.831	1.157 1.169 1.193	9.912 9.926 9.914	34.4 34.5 34.6
97.17 94.86 90.54	- - -	2.44 4.76 9.09	289.07 279.81 262.54	95.80 92.10 84.80	193.48 188.08 178.01	3.86 3.85 3.85	1.552 1.565 1.592	0.893 0.903 0.923	10.139 10.151 10.148	34.4 34.5 34.6
9.72 9.49 9.06	24.39 23.81 22.73	2.44 4.76 9.09	51.10 47.51 40.80	7.88 6.27 3.09	43.00 41.19 37.81	4.58 4.63 4.83	2.423 2.514 2.805	1.461 1.477 1.508	9.422 9.373 9.166	34.6 34.6 34.6
24.29 23.71 22.64	24.39 23.81 22.73	2.44 4.76 9.09	94.83 90.19 81.55	22.73 20.64 16.60	72.15 69.63 64.96	4.28 4.29 4.33	2.035 2.071 2.153	1.262 1.276 1.301	9.716 9.706 9.665	34.5 34.5 34.6
4.74	23.81	4.76	33.28	1.48	31.71	5.06	3.104	1.578	8.936	34.6

Tabelle B2: Gleichgewichtsdaten des Systems Malachit-HCl-H₂O-CO₂(g) bei 25 °C und einem CO₂-Partialdruck von 1 bar. Ergebnisse des Löseversuchs von Malachit in kohlensäurehaltigen HCl-Lösungen

Einwaage Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ g/l	c ₀ (HCl) mmol/l	c(tCu) mmol/l	c(tCl) mmol/l	pH
0.500	0.0	0.61	0.00	4.90
0.500	0.0	0.60	0.00	4.91
0.638	2.5	1.76	2.53	4.71
0.776	5.0	2.87	5.08	4.60
1.053	10.0	5.29	10.13	4.50
1.882	25.0	12.80	25.54	4.35
3.264	50.0	25.36	50.66	4.27
6.028	100.0	50.25	100.57	4.11
8.791	150.0	74.80	150.46	3.95
11.555	200.0	98.80	200.65	3.64

Tabelle B3: Gleichgewichtsdaten des Systems Hydrozinkit-HCl-H₂O-CO₂(g) bei 25 °C und einem CO₂-Partialdruck von 1 bar. Ergebnisse des Löseversuchs von Hydrozinkit in kohlensäurehaltigen HCl-Lösungen

Einwaage Zn ₅ (OH) ₆ (CO ₃) ₂ g/l	c ₀ (HCl) mmol/l	c(tZn) mmol/l	c(tCl) mmol/l	pH
1.647	0.0	6.02	0.00	5.86
1.921	5.0	8.03	5.02	5.80
2.196	10.0	10.16	10.06	5.76
3.019	25.0	16.86	25.21	5.66
4.391	50.0	29.04	50.35	5.60
7.136	100.0	53.80	100.51	5.47
9.880	150.0	78.13	150.70	5.37
12.625	200.0	102.80	200.78	5.27

Tabelle B4: Gleichgewichtsdaten des Systems Malachit-Calcit-HCl-H₂O-CO₂(g) bei 25 °C und einem CO₂-Partialdruck von 1 bar.
Ergebnisse des Löseversuchs von Malachit und Calcit in kohlensäurehaltigen HCl-Lösungen

Einwaage Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ g/l	Einwaage CaCO ₃ g/l	c ₀ (HCl) mmol/l	c(tCu) mmol/l	c(tCa) mmol/l	c(tCl) mmol/l	pH
0.553	1.501	0.0	0.022	10.92	0.0	6.02
0.553	1.501	0.0	0.031	10.68	0.0	6.01
0.553	1.501	0.0	0.026	10.70	0.0	6.02
0.553	2.502	20.0	0.037	18.18	19.6	5.91
0.553	4.004	50.0	0.051	32.47	49.1	5.84
0.553	4.004	50.0	0.046	31.04	50.0	5.90
0.553	6.506	100.0	0.081	56.15	99.0	5.68
0.553	6.506	100.0	0.071	54.30	100.0	5.80
0.553	9.008	150.0	0.100	78.70	150.0	5.75
0.553	9.008	150.0	0.091	78.30	150.0	5.42
0.553	11.510	200.0	0.128	104.65	198.0	5.57
0.553	11.510	200.0	0.110	102.20	200.0	5.69

Tabelle B5: Gleichgewichtsdaten des Systems Zinkcarbonat-Calcit-HCl-H₂O-CO₂(g) bei 25 °C und einem CO₂-Partialdruck von 1 bar.
Ergebnisse des Löseversuchs von Zinkcarbonat und Calcit in kohlensäurehaltigen HCl-Lösungen

Einwaage ZnCO ₃ g/l	Einwaage CaCO ₃ g/l	c ₀ (HCl) mmol/l	c(tZn) mmol/l	c(tCa) mmol/l	c(tCl) mmol/l	pH
0.035	1.501	0.0	0.21	10.19	0.00	6.03
0.041	1.752	5.0	0.25	12.38	5.06	6.01
0.047	2.002	10.0	0.29	14.40	10.09	5.97
0.064	2.753	25.0	0.50	20.79	25.22	5.89
0.094	4.004	50.0	0.58	32.16	50.37	5.83
0.153	6.506	100.0	0.95	55.95	100.41	5.71
0.211	9.008	150.0	1.56	80.57	150.63	5.63
0.270	11.510	200.0	1.82	104.90	200.86	5.60

Tabelle B6: Gleichgewichtsdaten der Lösung für den Neutralaustausch von Kupfer am Ca^{2+} -beladenen Harz CNP 80 bei Gegenwart basischer Kupfersalze in den Harzporen. Ermittelte Löslichkeitsprodukte für die mineralischen Phasen: $\text{pL}(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) = 34.2 \pm 0.2$; $\text{pL}(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2) = 76.0 \pm 0.3$

$c_0(\text{CuCl}_2)$ mmol/l	I mmol/l	$c(\text{tCa})$ mmol/l	$c(\text{tCu})$ mmol/l	$c(\text{tCl})$ mmol/l	pH	$\text{pa}(\text{Cu}^{2+})$	$\text{pa}(\text{Cl}^-)$	$\text{pa}(\text{OH}^-)$	pL $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	pL $\text{Cu}_4(\text{OH})_7\text{Cl}$
2.50	7.49	2.34	0.154	4.99	5.69	3.964	2.343	8.305	-	76.3
2.50	7.49	2.43	0.064	4.99	5.92	4.345	2.343	8.076	-	76.3
2.50	7.49	2.48	0.018	4.99	6.23	4.896	2.343	7.773	-	76.3
2.50	7.49	2.49	0.008	4.99	6.49	5.227	2.343	7.509	-	75.8
2.50	7.49	2.49	0.006	4.99	6.55	5.361	2.343	7.450	-	75.9
2.50	7.49	2.49	0.003	4.99	6.77	5.704	2.343	7.228	-	75.8
4.99	14.96	3.40	1.582	9.97	5.21	3.002	2.057	8.791	-	75.6
4.99	14.96	3.96	1.022	9.97	5.31	3.192	2.057	8.686	-	75.6
4.99	14.96	4.56	0.421	9.97	5.51	3.577	2.057	8.486	-	75.8
4.99	14.96	4.92	0.069	9.97	5.96	4.363	2.057	8.041	-	75.8
4.99	14.96	4.94	0.050	9.97	6.07	4.506	2.057	7.929	-	75.6
4.99	14.96	4.98	0.009	9.97	6.46	5.235	2.057	7.538	-	75.8
9.98	29.94	3.98	6.00	19.96	4.79	2.485	1.775	9.211	34.4	-
9.98	29.94	5.00	4.98	19.96	4.84	2.566	1.775	9.160	34.4	-
9.98	29.94	6.28	3.70	19.96	4.91	2.695	1.775	9.087	34.4	-
9.98	29.94	8.30	1.68	19.96	5.11	3.038	1.775	8.891	-	76.2
9.98	29.94	8.80	1.18	19.96	5.19	3.192	1.775	8.806	-	76.2
9.98	29.94	9.91	0.07	19.96	5.88	4.418	1.775	8.117	-	76.3
24.96	74.88	4.36	20.60	49.92	4.39	2.049	1.412	9.604	34.3	-
24.96	74.88	5.52	19.44	49.92	4.41	2.074	1.412	9.592	34.3	-
24.96	74.88	7.36	17.60	49.92	4.44	2.118	1.412	9.555	34.3	-
24.96	74.88	10.46	14.50	49.92	4.50	2.202	1.412	9.497	34.3	-
24.96	74.88	11.52	13.44	49.92	4.53	2.235	1.412	9.472	34.3	-
24.96	74.88	20.54	4.42	49.92	4.85	2.718	1.412	9.145	34.3	-
49.91	149.73	4.46	45.45	99.82	4.25	1.791	1.144	9.749	34.0	-
49.91	149.73	5.76	44.15	99.82	4.26	1.804	1.144	9.743	34.0	-
49.91	149.73	7.41	42.50	99.82	4.26	1.820	1.144	9.739	34.0	-
49.91	149.73	11.31	38.60	99.82	4.29	1.862	1.144	9.710	34.0	-
49.91	149.73	12.66	37.25	99.82	4.29	1.877	1.144	9.710	34.0	-
49.91	149.73	24.86	25.05	99.82	4.42	2.050	1.144	9.577	34.0	-
99.85	299.55	4.52	95.33	199.70	3.99	1.558	0.881	10.005	34.0	-
99.85	299.55	5.92	93.93	199.70	4.00	1.565	0.881	10.002	34.0	-
99.85	299.55	7.72	92.13	199.70	4.00	1.573	0.881	9.998	34.0	-
99.85	299.55	11.38	88.47	199.70	4.00	1.591	0.881	9.995	34.1	-
99.85	299.55	12.85	87.00	199.70	4.01	1.598	0.881	9.988	34.0	-
99.85	299.55	25.32	74.53	199.70	4.07	1.665	0.881	9.932	34.0	-

Tabelle B7: Gleichgewichtsdaten der Lösung für den Neutraustausch von Calcium am Cu^{2+} -beladenen Austauscher CNP 80 bei Gegenwart basischer Kupfersalze in den Harzporen. Ermittelte Löslichkeitsprodukte für die mineralischen Phasen:
 $\text{pL}(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) = 34.0 \pm 0.3$; $\text{pL}(\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2) = 75.9 \pm 0.4$

$c_0(\text{CaCl}_2)$ mmol/l	I mmol/l	c(tCa) mmol/l	c(tCu) mmol/l	c(tCl) mmol/l	pH	$\text{pa}(\text{Cu}^{2+})$	$\text{pa}(\text{Cl}^-)$	$\text{pa}(\text{OH}^-)$	pL $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	pL $\text{Cu}_4(\text{OH})_7\text{Cl}$
49.79	149.37	48.78	1.01	99.58	5.23	3.444	1.145	8.767	-	76.3
49.79	149.37	48.54	1.25	99.58	5.19	3.351	1.145	8.808	-	76.2
49.79	149.37	47.94	1.85	99.58	5.08	3.181	1.145	8.921	-	76.3
49.79	149.37	47.35	2.44	99.58	5.00	3.061	1.145	9.000	34.3	-
49.79	149.37	47.01	2.78	99.58	4.96	3.004	1.145	9.034	34.3	-
49.79	149.37	46.61	3.18	99.58	4.93	2.946	1.145	9.068	34.2	-
49.79	149.37	46.28	3.51	99.58	4.91	2.903	1.145	9.092	34.2	-
49.79	149.37	45.64	4.15	99.58	4.86	2.830	1.145	9.141	34.2	-
49.79	149.37	44.58	5.21	99.58	4.80	2.731	1.145	9.201	34.2	-
49.79	149.37	43.70	6.09	99.58	4.75	2.663	1.145	9.247	33.2	-
99.67	299.01	98.40	1.29	199.34	5.30	3.427	0.882	8.702	-	75.5
99.67	299.01	98.08	1.59	199.34	5.24	3.336	0.882	8.760	-	75.6
99.67	299.01	97.39	2.28	199.34	5.13	3.180	0.882	8.871	-	75.7
99.67	299.01	96.74	2.93	199.34	5.06	3.071	0.882	8.938	-	75.7
99.67	299.01	96.10	3.57	199.34	5.00	2.985	0.882	9.000	33.9	-
99.67	299.01	95.61	4.06	199.34	4.97	2.929	0.882	9.032	33.8	-
99.67	299.01	95.00	4.67	199.34	4.93	2.868	0.882	9.068	33.8	-
99.67	299.01	94.20	5.47	199.34	4.88	2.799	0.882	9.116	33.8	-
99.67	299.01	92.69	6.98	199.34	4.83	2.694	0.882	9.172	33.8	-
99.67	299.01	91.55	8.12	199.34	4.80	2.628	0.882	9.198	33.7	-

Tabelle B8: Gleichgewichtsdaten der Lösung für den Neutraustausch von Zink am Ca^{2+} -beladenen Austauscher CNP 80 bei Gegenwart von basischem Zinkchlorid in den Harzporen. Ermitteltetes Löslichkeitsprodukt: $\text{pL}(\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}) = 31.2 \pm 0.2$

$c_0(\text{ZnCl}_2)$ mmol/l	I mmol/l	$c(\text{tCa})$ mmol/l	$c(\text{tZn})$ mmol/l	$c(\text{tCl})$ mmol/l	pH	$\text{pa}(\text{Zn}^{2+})$	$\text{pa}(\text{Cl}^-)$	$\text{pa}(\text{OH}^-)$	pL $\text{Zn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
4.94	14.82	2.94	2.01	9.88	6.26	2.898	2.061	7.738	31.1
4.94	14.82	3.46	1.49	9.88	6.23	3.029	2.061	7.768	31.4
4.94	14.82	4.00	0.94	9.88	6.35	3.227	2.061	7.648	31.5
4.94	14.82	4.54	0.39	9.88	6.79	3.604	2.061	7.208	30.9
4.94	14.82	4.66	0.29	9.88	6.87	3.746	2.061	7.128	30.9
4.94	14.82	4.88	0.06	9.88	7.29	4.422	2.061	6.708	31.0
4.94	14.82	4.91	0.04	9.88	7.34	4.657	2.061	6.658	31.4
9.90	29.70	3.58	6.33	19.80	5.88	2.462	1.779	8.118	31.1
9.90	29.70	4.37	5.53	19.80	5.86	2.520	1.779	8.138	31.2
9.90	29.70	5.43	4.47	19.80	5.90	2.612	1.779	8.098	31.3
9.90	29.70	7.13	2.77	19.80	6.01	2.820	1.779	7.988	31.4
9.90	29.70	7.80	2.10	19.80	6.20	2.941	1.779	7.798	31.1
9.90	29.70	9.38	0.52	19.80	6.65	3.547	1.779	7.348	30.9
9.90	29.70	9.77	0.13	19.80	6.84	4.166	1.779	7.158	31.6
24.72	74.16	3.96	20.76	49.44	5.35	2.044	1.415	8.648	31.5
24.72	74.16	5.00	19.72	49.44	5.40	2.067	1.415	8.598	31.3
24.72	74.16	6.44	18.28	49.44	5.47	2.099	1.415	8.528	31.2
24.72	74.16	9.32	15.40	49.44	5.46	2.174	1.415	8.538	31.4
24.72	74.16	10.28	14.44	49.44	5.56	2.202	1.415	8.438	31.1
24.72	74.16	17.20	7.52	49.44	5.77	2.485	1.415	8.228	31.1
24.72	74.16	21.16	3.56	49.44	6.00	2.810	1.415	7.998	31.0

Tabelle B9: Gemessene Gleichgewichtsdaten und ermittelte Selektivitätskoeffizienten $\log Q_{Ca}^H$ für den Austausch von Wasserstoff- und Calciumionen am Austauscher CNP 80 bei verschiedenen $CaCl_2$ -Anfangskonzentrationen

Austauscher: LEWATIT CNP 80 in Ca^{2+} -Form $c_o(HCl) = 10 \text{ mmol/l}$								
$c_o(CaCl_2)$ mmol/l	q_{max} meq/g	L/S l/g	pH -	$c(Ca^{2+})$ mmol/l	$q(H^+)$ meq/g	$q(Ca^{2+})$ meq/g	$y(Ca^{2+})$ -	$\log Q_{Ca}^H$ -
0	4.97	0.5369	3.09	4.53	4.87	0.11	0.02	5.50
0	4.97	0.4338	3.89	4.94	4.28	0.69	0.14	6.27
0	4.97	0.3180	4.55	4.99	3.18	1.79	0.36	7.05
0	4.97	0.1840	5.15	5.01	1.84	3.13	0.63	7.76
0	4.97	0.0974	5.57	5.01	0.98	3.99	0.80	8.23
0	4.97	0.0488	5.97	5.02	0.49	4.48	0.90	8.67
2.53	4.91	0.5319	3.06	7.02	4.78	0.13	0.02	5.56
2.53	4.91	0.4405	3.74	7.43	4.32	0.59	0.12	6.21
2.53	4.91	0.3293	4.38	7.51	3.28	1.63	0.33	6.95
2.53	4.91	0.2173	4.88	7.53	2.18	2.73	0.56	7.54
2.53	4.91	0.1902	5.00	7.53	1.90	3.00	0.61	7.68
2.53	4.91	0.0957	5.46	7.53	0.96	3.95	0.81	8.18
10.29	4.87	0.5285	3.05	14.73	4.69	0.18	0.04	5.68
10.29	4.87	0.4222	3.74	15.16	4.12	0.75	0.16	6.39
10.29	4.87	0.3144	4.33	15.27	3.14	1.74	0.36	7.10
10.29	4.87	0.2112	4.78	15.28	2.11	2.76	0.57	7.63
10.29	4.87	0.1825	4.90	15.28	1.82	3.05	0.63	7.76
10.29	4.87	0.0966	5.33	15.28	0.97	3.91	0.80	8.23

Austauscher: LEWATIT CNP 80 in Ca^{2+} -Form								
$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}$								
$c_0(\text{CaCl}_2)$ mmol/l	q_{max} meq/g	L/S l/g	pH -	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	$q(\text{H}^+)$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$y(\text{Ca}^{2+})$ -	$\log Q_{\text{Ca}}^{\text{H}}$ -
25.73	4.87	0.5435	2.94	30.00	4.65	0.22	0.05	5.68
25.73	4.87	0.4174	3.65	30.56	4.04	0.83	0.17	6.48
25.73	4.87	0.3105	4.23	30.66	3.07	1.80	0.37	7.17
25.73	4.87	0.1940	4.73	30.68	1.92	2.95	0.61	7.77
25.73	4.87	0.0980	5.20	30.68	0.97	3.90	0.80	8.28
25.73	4.87	0.0491	5.56	30.68	0.49	4.38	0.90	8.66
50.60	4.90	0.5471	2.92	54.86	4.66	0.24	0.05	5.88
50.60	4.90	0.4220	3.55	55.36	4.02	0.88	0.18	6.51
50.60	4.90	0.3128	4.13	55.51	3.07	1.83	0.37	7.22
50.60	4.90	0.2178	4.54	55.51	2.14	2.76	0.56	7.72
50.60	4.90	0.1968	4.63	55.51	1.93	2.97	0.61	7.81
50.60	4.90	0.0949	5.11	55.51	0.93	3.97	0.81	8.33
101.27	4.91	0.5429	2.90	105.41	4.64	0.27	0.05	6.07
101.27	4.91	0.4324	3.41	105.94	4.04	0.87	0.18	6.51
101.27	4.91	0.3242	3.97	106.08	3.12	1.79	0.37	7.20
101.27	4.91	0.2144	4.43	106.08	2.06	2.85	0.58	7.75
101.27	4.91	0.1946	4.52	106.08	1.87	3.04	0.62	7.85
101.27	4.91	0.0940	5.00	106.08	0.90	4.01	0.82	8.38

Tabelle B10: Anteile einzelner "Bindungsformen" an der Gesamtbeladung des Harzes CNP 80 beim Austausch $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ für NaCl-Anfangskonzentrationen von 0 und 10 mmol/l in Abhängigkeit vom pH-Wert. CNP80(Na^+ -Form), $c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}$,
 "SD": STERN-Doppelschicht, "DD": diffuse Doppelschicht

pH	$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{NaCl}) = 0 \text{ mmol/l}$				$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{NaCl}) = 10 \text{ mmol/l}$			
	$y(\text{H}^+) \text{ in } \%$		$y(\text{Na}^+) \text{ in } \%$		$y(\text{H}^+) \text{ in } \%$		$y(\text{Na}^+) \text{ in } \%$	
	SD	DD	SD	DD	SD	DD	SD	DD
3.00	98.89	0.12	<0.01	0.98	98.80	0.07	<0.01	1.12
3.50	98.07	0.07	<0.01	1.85	97.88	0.04	0.01	2.07
4.00	97.16	0.03	0.03	2.78	96.79	0.02	0.10	3.09
4.50	95.99	0.01	0.23	3.77	95.06	<0.01	0.80	4.14
5.00	93.51	<0.01	1.73	4.75	90.56	<0.01	4.41	5.03
5.50	87.37	<0.01	7.14	5.48	81.78	<0.01	12.61	5.61
6.00	76.81	<0.01	17.23	5.94	69.97	<0.01	24.05	5.98
6.50	64.80	<0.01	28.95	6.22	57.12	<0.01	36.66	6.22

Tabelle B11: Anteile einzelner "Bindungsformen" an der Gesamtbeladung des Harzes CNP 80 beim Austausch $\text{Ca}^{2+} - \text{H}^+$ für CaCl_2 -Anfangskonzentrationen von 0 und 10 mmol/l in Abhängigkeit vom pH-Wert. CNP80(Ca^{2+} -Form), $c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}$,
 "SD": STERN-Doppelschicht, "DD": diffuse Doppelschicht

pH	$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 0 \text{ mmol/l}$				$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 10 \text{ mmol/l}$			
	$y(\text{H}^+) \text{ in } \%$		$y(\text{Ca}^{2+}) \text{ in } \%$		$y(\text{H}^+) \text{ in } \%$		$y(\text{Ca}^{2+}) \text{ in } \%$	
	SD	DD	SD	DD	SD	DD	SD	DD
3.00	98.47	0.12	0.34	1.07	97.67	0.05	1.02	1.26
3.50	94.85	0.06	3.07	2.02	91.41	0.02	6.42	2.15
4.00	83.75	0.02	13.46	2.77	76.92	0.01	20.30	2.77
4.50	66.07	0.01	30.70	3.22	56.96	<0.01	39.90	3.13
5.00	44.34	<0.01	52.15	3.50	35.68	<0.01	60.93	3.38
5.50	23.72	<0.01	72.61	3.66	16.18	<0.01	80.27	3.54
6.00	8.19	<0.01	88.02	3.78	4.06	<0.01	92.31	3.62
6.50	1.43	<0.01	94.73	3.83	0.53	<0.01	95.82	3.64

Tabelle B12: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs Mg^{2+} - H^+ am Harz CNP 80 (Mg^{2+} -Form) in salzsaurer Ausgangslösung bei unterschiedlichen MgCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Mg}^{2+}) = 4.180 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{MgCl}_2) = 0 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Mg^{2+}) mmol/l	pH	q(Mg^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5539	3.74	2.695	0.037	4.143
0.4323	4.67	3.332	0.142	4.038
0.3323	4.88	4.436	0.937	3.243
0.2211	4.90	5.097	2.013	2.167
0.1997	4.99	5.209	2.189	1.991
0.0992	4.99	5.714	3.190	0.990
0.0659	5.00	5.964	3.522	0.658

$$q_0(\text{Mg}^{2+}) = 4.190 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{MgCl}_2) = 9.93 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Mg^{2+}) mmol/l	pH	q(Mg^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5522	13.75	2.690	0.006	4.184
0.4407	14.58	3.219	0.092	4.098
0.3332	14.86	4.257	0.905	3.285
0.2213	14.96	4.907	1.964	2.226
0.1989	14.96	4.998	2.190	2.000
0.0959	14.97	5.547	3.223	0.967
0.0664	14.97	5.726	3.521	0.669

$$q_0(\text{Mg}^{2+}) = 4.190 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{MgCl}_2) = 24.98 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Mg^{2+}) mmol/l	pH	q(Mg^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5504	28.70	2.694	0.095	4.095
0.4441	29.56	3.133	0.123	4.067
0.3308	29.94	4.100	0.909	3.281
0.2208	29.96	4.773	1.991	2.199
0.1989	29.98	4.862	2.201	1.989
0.0999	29.98	5.374	3.191	0.999
0.0661	29.98	5.638	3.529	0.661

Tabelle B13: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs $\text{Ca}^{2+} - \text{H}^+$ am Harz CNP 80 (Ca^{2+} -Form) in salzsaurer Ausgangslösung bei unterschiedlichen CaCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.970 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 0 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca^{2+}) mmol/l	pH	q(Ca^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5369	4.53	3.091	0.105	4.865
0.4338	4.94	3.889	0.688	4.282
0.3180	4.99	4.553	1.794	3.176
0.1840	5.01	5.145	3.127	1.843
0.0974	5.01	5.571	3.993	0.977
0.0488	5.02	5.967	4.481	0.489

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.910 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 2.53 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca^{2+}) mmol/l	pH	q(Ca^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5319	7.02	3.060	0.128	4.782
0.4405	7.43	3.735	0.589	4.321
0.3293	7.51	4.382	1.626	3.284
0.2173	7.53	4.883	2.735	2.175
0.1902	7.53	5.002	3.008	1.902
0.0957	7.53	5.457	3.952	0.958

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.870 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 10.29 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca^{2+}) mmol/l	pH	q(Ca^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5285	14.73	3.045	0.177	4.693
0.4222	15.16	3.735	0.753	4.117
0.3144	15.27	4.330	1.735	3.135
0.2112	15.28	4.780	2.760	2.110
0.1825	15.28	4.900	3.047	1.823
0.0966	15.28	5.327	3.905	0.965

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.870 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 25.73 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca^{2+}) mmol/l	pH	q(Ca^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5435	30.00	2.944	0.223	4.647
0.4174	30.56	3.654	0.834	4.036
0.3105	30.66	4.227	1.805	3.065
0.1940	30.68	4.734	2.947	1.923
0.0980	30.68	5.199	3.899	0.971
0.0491	30.68	5.564	4.383	0.487

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.900 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 50.60 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca^{2+}) mmol/l	pH	q(Ca^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5471	54.86	2.923	0.239	4.661
0.4220	55.36	3.552	0.882	4.018
0.3128	55.51	4.127	1.828	3.072
0.2178	55.51	4.544	2.762	2.138
0.1970	55.51	4.627	2.967	1.933
0.0949	55.51	5.109	3.968	0.932

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.910 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 101.27 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca^{2+}) mmol/l	pH	q(Ca^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5429	105.41	2.902	0.266	4.644
0.4324	105.94	3.410	0.867	4.043
0.3242	106.08	3.968	1.791	3.119
0.2144	106.08	4.434	2.848	2.062
0.1946	106.08	4.519	3.038	1.872
0.0940	106.08	4.999	4.006	0.904

Tabelle B14: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ am Harz CNP 80 ($\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$ -Form) in salzsaurer Ausgangslösung bei unterschiedlichen CuCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Cu}^{2+}) = 4.635 \text{ meq/g}, \quad q_0(\text{H}^+) = 0.465 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, \quad c_0(\text{CuCl}_2) = 0 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Cu^{2+}) mmol/l	pH	q(Cu^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5328	4.11	2.813	0.261	4.839
0.4219	4.47	2.998	0.867	4.233
0.3199	4.64	3.154	1.670	3.430
0.2106	4.84	3.516	2.599	2.501
0.1915	4.86	3.580	2.775	2.325
0.0960	4.94	3.949	3.688	1.412

$$q_0(\text{Cu}^{2+}) = 4.670 \text{ meq/g}, \quad q_0(\text{H}^+) = 0.430 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, \quad c_0(\text{CuCl}_2) = 2.49 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Cu^{2+}) mmol/l	pH	q(Cu^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5505	6.46	2.743	0.294	4.806
0.4228	6.83	2.931	1.000	4.100
0.3312	7.01	3.063	1.673	3.427
0.2165	7.29	3.421	2.591	2.509
0.1974	7.30	3.487	2.769	2.331
0.0947	7.41	3.883	3.738	1.362

$$q_0(\text{Cu}^{2+}) = 4.645 \text{ meq/g}, \quad q_0(\text{H}^+) = 0.455 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, \quad c_0(\text{CuCl}_2) = 9.94 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Cu^{2+}) mmol/l	pH	q(Cu^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5337	13.80	2.719	0.525	4.575
0.4262	14.08	2.837	1.116	3.984
0.3194	14.35	3.008	1.828	3.272
0.2126	14.65	3.319	2.642	2.458
0.1732	14.71	3.450	2.993	2.107
0.0984	14.77	3.735	3.694	1.406

$$q_0(\text{Cu}^{2+}) = 4.650 \text{ meq/g}, \quad q_0(\text{H}^+) = 0.450 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, \quad c_0(\text{CuCl}_2) = 24.90 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Cu^{2+}) mmol/l	pH	q(Cu^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5337	28.52	2.646	0.786	4.314
0.4129	28.82	2.753	1.413	3.687
0.3230	29.14	2.941	1.911	3.189
0.2147	29.50	3.198	2.675	2.425
0.1930	29.54	3.264	2.859	2.241
0.0992	29.66	3.619	3.706	1.394

$$q_0(\text{Cu}^{2+}) = 4.670 \text{ meq/g}, \quad q_0(\text{H}^+) = 0.430 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, \quad c_0(\text{CuCl}_2) = 49.78 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Cu^{2+}) mmol/l	pH	q(Cu^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5404	53.00	2.562	1.184	3.916
0.4302	53.45	2.650	1.508	3.592
0.3290	53.90	2.814	1.956	3.144
0.2139	54.30	3.104	2.734	2.366
0.1980	54.35	3.148	2.859	2.241
0.0965	54.40	3.510	3.778	1.322

$$q_0(\text{Cu}^{2+}) = 4.670 \text{ meq/g}, \quad q_0(\text{H}^+) = 0.430 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, \quad c_0(\text{CuCl}_2) = 99.67 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Cu^{2+}) mmol/l	pH	q(Cu^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5441	102.74	2.481	1.329	3.771
0.4280	103.07	2.572	1.760	3.340
0.3260	103.40	2.735	2.235	2.865
0.2150	104.00	2.992	2.806	2.294
0.1976	104.00	3.041	2.957	2.143
0.0987	104.07	3.392	3.802	1.298

Tabelle B15: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs $Zn^{2+} - H^+$ am Harz CNP 80 (Zn^{2+} -Form) in salzsaurer Ausgangslösung bei unterschiedlichen $ZnCl_2$ -Anfangskonzentrationen

$$q_o(Zn^{2+}) = 5.010 \text{ meq/g}$$

$$c_o(HCl) = 10 \text{ mmol/l}, c_o(ZnCl_2) = 0 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Zn^{2+}) mmol/l	pH	q(Zn^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5501	4.46	3.018	0.109	4.901
0.4408	4.90	3.711	0.694	4.316
0.3331	4.95	4.073	1.713	3.297
0.2212	4.96	4.347	2.813	2.197
0.1971	4.97	4.398	3.051	1.959
0.0992	4.98	4.731	4.023	0.987
0.0665	4.96	4.898	4.350	0.660
0.0396	4.96	5.131	4.617	0.393

$$q_o(Zn^{2+}) = 5.180 \text{ meq/g}$$

$$c_o(HCl) = 10 \text{ mmol/l}, c_o(ZnCl_2) = 4.97 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Zn^{2+}) mmol/l	pH	q(Zn^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5554	9.49	3.072	0.159	5.021
0.4437	9.84	3.659	0.858	4.322
0.3327	9.90	3.993	1.899	3.281
0.2213	9.91	4.240	2.991	2.189
0.1999	9.92	4.299	3.201	1.979
0.1000	9.91	4.624	4.192	0.988
0.0666	9.88	4.753	4.526	0.654

$$q_o(Zn^{2+}) = 5.190 \text{ meq/g}$$

$$c_o(HCl) = 10 \text{ mmol/l}, c_o(ZnCl_2) = 9.94 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Zn^{2+}) mmol/l	pH	q(Zn^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5549	14.42	3.047	0.218	4.972
0.4431	14.80	3.589	0.883	4.307
0.3330	14.86	3.909	1.914	3.276
0.2207	14.89	4.171	3.005	2.185
0.1992	14.90	4.223	3.214	1.976
0.0999	14.89	4.544	4.201	0.989
0.0665	14.86	4.660	4.536	0.654

Tabelle B16: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs Ca^{2+} - H^+ am Harz IRC 50 (Ca^{2+} -Form) in salzsaurer Ausgangslösung bei unterschiedlichen CaCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 3.380 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 0 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca^{2+}) mmol/l	pH	q(Ca^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5441	3.10	2.486	0.006	3.374
0.4427	3.86	2.683	0.000	3.380
0.3328	4.82	3.983	0.172	3.208
0.2213	5.00	5.067	1.167	2.213
0.1993	5.00	5.192	1.387	1.993
0.0999	5.00	5.863	2.381	0.999
0.0499	5.00	6.241	2.881	0.499
0.0333	5.00	6.334	3.047	0.333

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 3.380 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 9.14 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca^{2+}) mmol/l	pH	q(Ca^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5549	12.14	2.490	0.051	3.329
0.4426	12.92	2.692	0.034	3.346
0.3325	14.04	3.812	0.121	3.259
0.2221	14.12	4.828	1.168	2.212
0.1995	14.12	5.022	1.393	1.987
0.0997	14.12	5.677	2.387	0.993
0.0500	14.10	6.069	2.884	0.496
0.0333	14.08	6.242	3.051	0.329

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 3.380 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 24.84 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca^{2+}) mmol/l	pH	q(Ca^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5547	27.76	2.481	0.141	3.239
0.4444	28.52	2.699	0.110	3.270
0.3311	29.64	3.820	0.201	3.179
0.2216	29.76	4.765	1.200	2.180
0.1999	29.84	4.878	1.381	1.999
0.0998	29.80	5.610	2.390	0.990
0.0500	29.80	5.932	2.884	0.496
0.0333	29.72	6.102	3.055	0.325

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 3.360 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 49.73 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca^{2+}) mmol/l	pH	q(Ca^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5526	52.73	2.504	0.044	3.316
0.4443	53.53	2.718	0.000	3.360
0.3323	54.58	3.728	0.136	3.224
0.2221	54.67	4.667	1.168	2.192
0.1980	54.74	4.779	1.378	1.982
0.0998	54.67	5.443	2.375	0.985
0.0500	54.54	5.808	2.880	0.480
0.0333	54.47	5.960	3.045	0.315

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 3.360 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 99.80 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca^{2+}) mmol/l	pH	q(Ca^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.5548	102.70	2.484	0.142	3.218
0.4407	103.50	2.703	0.099	3.261
0.3332	104.60	3.640	0.162	3.198
0.2216	104.70	4.542	1.188	2.172
0.1994	104.60	4.765	1.445	1.915
0.1000	104.50	5.323	2.420	0.940
0.0499	104.60	5.665	2.881	0.479
0.0333	104.40	5.852	3.053	0.307

Tabelle B17: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs Mg^{2+} - H^+ am Harz IRC 50 (Mg^{2+} -Form) in salzsaurer Ausgangslösung bei unterschiedlichen $MgCl_2$ -Anfangskonzentrationen

$$q_o(Mg^{2+}) = 3.200 \text{ meq/g}$$

$$c_o(HCl) = 10 \text{ mmol/l}, c_o(MgCl_2) = 0 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(Mg^{2+})$ mmol/l	pH	$q(Mg^{2+})$ meq/g	$q(H^+)$ meq/g
0.5552	2.90	2.475	0.000	3.200
0.4433	3.60	2.654	0.008	3.192
0.3325	4.81	3.487	0.002	3.198
0.2211	5.01	5.234	0.985	2.215
0.2000	5.01	5.312	1.196	2.004
0.0999	5.01	5.943	2.199	1.001
0.0500	5.01	6.379	2.699	0.501
0.0333	5.01	6.577	2.866	0.334

$$q_o(Mg^{2+}) = 3.200 \text{ meq/g}$$

$$c_o(HCl) = 10 \text{ mmol/l}, c_o(MgCl_2) = 9.96 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(Mg^{2+})$ mmol/l	pH	$q(Mg^{2+})$ meq/g	$q(H^+)$ meq/g
0.5556	12.84	2.468	0.000	3.200
0.4443	13.56	2.644	0.000	3.200
0.3330	14.73	3.410	0.023	3.177
0.2218	14.94	5.069	0.991	2.209
0.1999	14.93	5.112	1.213	1.987
0.1000	14.93	5.823	2.206	0.994
0.0500	14.92	6.115	2.704	0.496
0.0333	14.93	6.337	2.869	0.331

$$q_o(Mg^{2+}) = 3.210 \text{ meq/g}$$

$$c_o(HCl) = 10 \text{ mmol/l}, c_o(MgCl_2) = 24.98 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(Mg^{2+})$ mmol/l	pH	$q(Mg^{2+})$ meq/g	$q(H^+)$ meq/g
0.5543	27.88	2.453	0.000	3.200
0.4444	29.34	2.637	0.000	3.200
0.3325	29.94	3.436	0.000	3.200
0.2217	29.96	4.881	1.002	2.198
0.1992	29.96	5.051	1.226	1.974
0.1000	30.02	5.721	2.202	0.998
0.0500	30.02	6.012	2.706	0.494
0.0333	29.96	6.226	2.878	0.322

$$q_o(Mg^{2+}) = 3.210 \text{ meq/g}$$

$$c_o(HCl) = 10 \text{ mmol/l}, c_o(MgCl_2) = 50.20 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(Mg^{2+})$ mmol/l	pH	$q(Mg^{2+})$ meq/g	$q(H^+)$ meq/g
0.5542	53.00	2.435	0.106	3.104
0.4429	53.77	2.626	0.000	3.210
0.3325	54.87	3.391	0.107	3.103
0.2222	55.07	4.803	1.048	2.162
0.1999	55.10	4.959	1.251	1.959
0.0999	55.13	5.603	2.224	0.986
0.0500	55.07	5.920	2.724	0.486
0.0333	55.00	6.139	2.890	0.320

$$q_o(Mg^{2+}) = 3.210 \text{ meq/g}$$

$$c_o(HCl) = 10 \text{ mmol/l}, c_o(MgCl_2) = 100.45 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(Mg^{2+})$ mmol/l	pH	$q(Mg^{2+})$ meq/g	$q(H^+)$ meq/g
0.5554	103.20	2.411	0.155	3.055
0.4420	103.80	2.591	0.248	2.962
0.3328	104.65	3.336	0.415	2.795
0.2218	105.35	4.682	1.036	2.174
0.1992	105.30	4.774	1.278	1.932
0.0999	104.90	5.464	2.321	0.889
0.0500	104.60	5.830	2.795	0.415
0.0333	104.55	6.051	2.937	0.273

Tabelle B18: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ am Harz IRC 50 ($\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$ -Form) in salzsaurer Ausgangslösung bei unterschiedlichen CuCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Cu}^{2+}) = 3.450 \text{ meq/g}, \quad q_0(\text{H}^+) = 0.230 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, \quad c_0(\text{CuCl}_2) = 0 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Cu}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Cu}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5554	3.09	2.503	0.017	3.663
0.4440	3.87	2.707	0.018	3.662
0.3318	4.80	3.487	0.265	3.415
0.2220	4.74	4.031	1.345	2.335
0.1995	4.93	4.102	1.485	2.195
0.0997	4.95	4.455	2.463	1.217
0.0500	4.95	4.698	2.956	0.724
0.0333	4.92	4.798	3.122	0.558

$$q_0(\text{Cu}^{2+}) = 3.460 \text{ meq/g}, \quad q_0(\text{H}^+) = 0.220 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, \quad c_0(\text{CuCl}_2) = 9.88 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Cu}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Cu}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5551	12.98	2.502	0.019	3.661
0.4437	13.74	2.725	0.035	3.645
0.3330	14.60	3.322	0.317	3.363
0.2219	14.81	3.876	1.272	2.408
0.1997	14.82	3.868	1.487	2.193
0.0998	14.84	4.281	2.470	1.210
0.0500	14.62	4.477	2.986	0.694
0.0333	14.44	4.611	3.072	0.608

$$q_0(\text{Cu}^{2+}) = 3.460 \text{ meq/g}, \quad q_0(\text{H}^+) = 0.220 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, \quad c_0(\text{CuCl}_2) = 24.84 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Cu}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Cu}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5554	27.86	2.507	0.105	3.575
0.4444	28.60	2.726	0.119	3.561
0.3325	29.48	3.265	0.375	3.305
0.2219	29.60	3.729	1.347	2.333
0.1997	29.68	3.743	1.527	2.153
0.0999	29.60	4.160	2.509	1.171
0.0500	28.68	4.303	2.869	0.811
0.0333	28.84	4.321	2.794	0.886

$$q_0(\text{Cu}^{2+}) = 3.460 \text{ meq/g}, \quad q_0(\text{H}^+) = 0.220 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, \quad c_0(\text{CuCl}_2) = 49.90 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Cu}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Cu}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5525	52.84	2.507	0.217	3.463
0.4420	54.20	3.197	0.000	3.679
0.3333	54.40	3.177	0.460	3.220
0.2221	54.60	3.599	1.373	2.307
0.1989	54.70	3.672	1.551	2.129
0.1000	53.94	4.087	2.487	1.193
0.0500	52.80	4.147	2.662	1.018
0.0333	50.60	4.102	2.736	0.944

$$q_0(\text{Cu}^{2+}) = 3.460 \text{ meq/g}, \quad q_0(\text{H}^+) = 0.220 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, \quad c_0(\text{CuCl}_2) = 100.40 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Cu}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Cu}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5553	103.50	2.456	0.017	3.663
0.4434	204.00	2.643	0.268	3.412
0.3329	104.80	3.039	0.530	3.150
0.2222	105.00	3.482	1.416	2.264
0.1943	105.20	3.583	1.595	2.085
0.1000	104.70	3.895	2.600	1.080
0.0499	101.20	3.872	2.533	1.147
0.0333	98.20	3.861	2.559	1.121

Tabelle B19: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs Mg^{2+} - Ca^{2+} - H^+ am Harz IRC 50 (Mg^{2+} -Form) in salzsaurer Ausgangslösung bei unterschiedlichen CaCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Mg}^{2+}) = 3.210 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 9.92 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5555	2.86	9.94	2.482	0.033	0.000	3.177
0.4433	3.62	9.92	2.656	0.000	0.000	3.210
0.3317	4.89	9.80	3.499	0.000	0.080	3.130
0.2222	6.68	8.22	5.047	0.242	0.755	2.213
0.1997	7.14	7.76	4.957	0.359	0.863	1.988
0.0999	10.34	4.56	5.679	1.143	1.071	0.960
0.0500	12.61	2.30	6.079	1.950	0.761	0.499
0.0333	13.28	1.64	6.388	2.325	0.552	0.333

$$q_0(\text{Mg}^{2+}) = 3.230 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 24.76 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5553	3.00	24.68	2.470	0.000	0.089	3.141
0.4424	3.74	24.70	2.664	0.000	0.053	3.177
0.3330	4.90	24.62	3.472	0.000	0.093	3.137
0.2218	6.98	22.70	4.641	0.134	0.914	2.182
0.1990	7.70	22.02	4.820	0.166	1.090	1.974
0.0995	12.88	16.84	5.518	0.666	1.577	0.987
0.0500	18.98	10.70	6.060	1.333	1.406	0.491
0.0333	21.56	8.12	6.215	1.793	1.109	0.328

Tabelle B20: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs Mg^{2+} - Ca^{2+} - H^+ am Harz CNP 80 (Mg^{2+} -Form) in salzsaurer Ausgangslösung bei unterschiedlichen CaCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Mg}^{2+}) = 4.160 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 5.02 \text{ mmol/l}$$

L/S 1/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5337	3.92	5.00	2.667	0.000	0.021	4.139
0.4218	4.94	4.86	3.381	0.000	0.135	4.025
0.3286	6.00	4.02	4.123	0.217	0.657	3.286
0.2130	7.59	2.47	4.864	0.927	1.086	2.147
0.1969	7.86	2.22	4.964	1.066	1.102	1.992
0.0995	9.11	0.97	5.517	2.347	0.806	1.007
0.0648	9.44	0.62	5.760	2.936	0.570	0.654

$$q_0(\text{Mg}^{2+}) = 4.160 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 10.32 \text{ mmol/l}$$

L/S 1/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5378	3.89	10.24	2.685	0.000	0.086	4.074
0.4430	4.71	10.14	3.084	0.000	0.159	4.001
0.3295	6.13	9.19	4.033	0.124	0.748	3.288
0.2174	8.37	6.94	4.720	0.521	1.470	2.169
0.1980	8.93	6.38	4.841	0.624	1.560	1.976
0.0983	12.28	3.04	5.451	1.746	1.431	0.983
0.0663	13.36	1.96	5.723	2.387	1.109	0.664

$$q_0(\text{Mg}^{2+}) = 4.170 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 25.62 \text{ mmol/l}$$

L/S 1/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5447	3.86	25.60	2.654	0.000	0.022	4.148
0.4429	4.70	25.52	3.050	0.007	0.089	4.074
0.3271	6.30	24.36	3.900	0.049	0.824	3.297
0.2198	8.92	21.64	4.520	0.251	1.750	2.169
0.1944	9.98	20.58	4.720	0.292	1.960	1.918
0.0960	17.19	13.38	5.294	0.872	2.350	0.948
0.0663	21.26	9.54	5.534	1.351	2.132	0.687

Fortsetzung von Tabelle B20:

$$q_0(\text{Mg}^{2+}) = 4.180 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CaCl}_2) = 50.40 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Mg ²⁺) mmol/l	c(Ca ²⁺) mmol/l	pH	q(Mg ²⁺) meq/g	q(Ca ²⁺) meq/g	q(H ⁺) meq/g
0.5513	4.10	50.25	2.619	0.000	0.165	4.015
0.4409	4.96	50.15	3.059	0.000	0.220	3.960
0.3318	6.34	48.96	3.760	0.000	0.955	3.225
0.2194	9.36	46.04	4.399	0.073	1.913	2.194
0.1975	10.40	45.00	4.517	0.073	2.132	1.975
0.0999	18.84	36.57	5.041	0.418	2.763	0.999
0.0664	26.13	29.27	5.269	0.711	2.805	0.664

Tabelle B21: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs Mg^{2+} - Ca^{2+} - H^+ am Harz CNP 80 (Ca^{2+} -Form) in salzsaurer Ausgangslösung bei unterschiedlichen MgCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.970 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{MgCl}_2) = 4.99 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5412	4.93	4.54	3.025	0.070	0.056	4.844
0.4365	4.78	5.08	3.822	0.183	0.535	4.252
0.3305	4.49	5.44	4.424	0.330	1.374	3.266
0.2221	4.00	5.94	4.936	0.440	2.331	2.199
0.1855	3.77	6.18	5.095	0.453	2.678	1.839
0.0977	2.93	7.03	5.540	0.403	3.598	0.969
0.0657	2.40	7.56	5.788	0.341	3.978	0.651

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.985 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{MgCl}_2) = 9.98 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5454	9.97	4.49	3.022	0.011	0.087	4.887
0.4354	9.72	5.18	3.838	0.226	0.474	4.285
0.3318	9.24	5.74	4.426	0.491	1.177	3.317
0.2208	8.35	6.58	4.922	0.720	2.079	2.186
0.1834	7.90	7.08	5.072	0.763	2.391	1.831
0.0995	6.58	8.40	5.468	0.677	3.314	0.994
0.0663	5.63	9.35	5.702	0.577	3.746	0.662

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.990 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{MgCl}_2) = 24.24 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5327	24.14	4.64	3.077	0.107	0.047	4.836
0.4316	23.74	5.43	3.798	0.436	0.307	4.247
0.3251	22.85	6.40	4.387	0.904	0.829	3.257
0.2201	*)22.36	7.88	4.837	1.241	1.524	2.225
0.1825	*)21.88	8.30	4.924	1.301	1.722	1.967
0.0973	*)18.63	11.58	5.382	1.276	2.738	0.976
0.0666	*)16.68	13.52	5.569	1.133	3.189	0.668

$$*) c_0(\text{MgCl}_2) = 25.18 \text{ mmol/l}$$

Fortsetzung von Tabelle B21:

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.980 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{MgCl}_2) = 49.88 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5485	49.82	4.48	2.988	0.060	0.066	4.854
0.4355	49.29	5.48	3.733	0.514	0.208	4.258
0.3280	48.15	6.68	4.310	1.132	0.598	3.250
0.2199	45.97	8.86	4.759	1.717	1.083	2.180
0.1824	44.92	9.98	4.911	1.810	1.339	1.831
0.0967	40.38	14.52	5.346	1.837	2.172	0.971
0.0661	37.26	17.64	5.556	1.668	2.649	0.663

Tabelle B22: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs Ca^{2+} - Cu^{2+} - H^+ am Harz CNP 80 (Ca^{2+} -Form) in salzsaurer Ausgangslösung bei unterschiedlichen CuCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.960 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CuCl}_2) = 2.49 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Cu}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Cu}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5442	4.56	2.28	2.916	0.002	0.234	4.724
0.4375	5.57	1.63	3.356	0.091	0.757	4.112
0.3313	6.86	0.54	3.668	0.414	1.292	3.254
0.2217	7.39	0.13	4.540	1.685	1.045	2.230
0.1989	7.45	0.077	4.709	1.996	0.960	2.004
0.0999	7.48	0.002	5.352	3.465	0.497	0.998

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.960 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CuCl}_2) = 4.98 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Cu}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Cu}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5548	4.48	4.70	2.830	0.000	0.333	4.627
0.4441	5.55	3.96	3.043	0.031	0.906	4.023
0.3331	7.40	2.36	3.336	0.033	1.749	3.178
0.2178	9.11	0.87	4.222	0.991	1.790	2.179
0.1999	9.36	0.628	4.365	1.218	1.740	2.002
0.0999	9.96	0.063	5.239	2.970	0.983	1.007

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.990 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CuCl}_2) = 9.92 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Cu}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Cu}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5484	4.62	9.42	2.770	0.000	0.548	4.369
0.4348	5.75	8.57	2.928	0.000	1.174	3.734
0.3299	7.48	7.12	3.190	0.055	1.847	3.044
0.2205	10.44	4.26	3.770	0.386	2.496	2.160
0.1995	11.30	3.58	3.937	0.482	2.529	1.967
0.0997	14.50	0.27	4.820	2.098	1.924	0.996

Fortsetzung von Tabelle B22:

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.980 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CuCl}_2) = 24.85 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca ²⁺) mmol/l	c(Cu ²⁺) mmol/l	pH	q(Ca ²⁺) meq/g	q(Cu ²⁺) meq/g	q(H ⁺) meq/g
0.5555	4.56	24.18	2.669	0.000	0.744	4.156
0.4431	5.61	23.36	2.784	0.008	1.320	3.575
0.3327	7.55	21.80	3.005	0.000	2.029	2.940
0.2211	11.22	18.46	3.377	0.018	2.826	2.102
0.1997	12.39	17.34	3.473	0.030	3.000	1.918
0.0996	22.73	7.10	4.193	0.453	3.535	0.988

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.990 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CuCl}_2) = 49.88 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca ²⁺) mmol/l	c(Cu ²⁺) mmol/l	pH	q(Ca ²⁺) meq/g	q(Cu ²⁺) meq/g	q(H ⁺) meq/g
0.5504	4.70	48.78	2.596	0.000	1.211	3.876
0.4360	5.86	47.92	2.702	0.000	1.709	3.350
0.3328	7.58	46.60	2.895	0.000	2.183	2.834
0.2215	11.28	43.24	3.223	0.000	2.942	2.061
0.1990	12.56	42.02	3.294	0.000	3.127	1.871
0.0999	24.52	30.16	3.762	0.090	3.941	0.979

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.990 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_0(\text{CuCl}_2) = 99.80 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca ²⁺) mmol/l	c(Cu ²⁺) mmol/l	pH	q(Ca ²⁺) meq/g	q(Cu ²⁺) meq/g	q(H ⁺) meq/g
0.5554	4.62	98.45	2.510	0.000	1.500	3.615
0.4436	5.67	97.90	2.611	0.000	1.686	3.209
0.3328	7.80	96.33	2.790	0.000	2.309	2.718
0.2221	11.50	92.90	3.081	0.000	3.064	2.012
0.1997	12.75	91.78	3.149	0.000	3.204	1.837
0.1000	25.25	79.35	3.539	0.000	4.090	0.967

Tabelle B23: Gleichgewichtsdaten des Austauschs Mg^{2+} - Ca^{2+} - Zn^{2+} - H^+ am Harz CNP 80 (Ca^{2+} -Form) in salzsaurer Ausgangslösung bei unterschiedlichen $MgCl_2$ -Anfangskonzentrationen

$$q_o(Ca^{2+}) = 4.975 \text{ meq/g}$$

$$c_o(HCl) = 10 \text{ mmol/l}, c_o(ZnCl_2) = 4.98 \text{ mmol/l}, c_o(MgCl_2) = 5.03 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(Mg^{2+})$ mmol/l	$c(Ca^{2+})$ mmol/l	$c(Zn^{2+})$ mmol/l	pH	$q(Mg^{2+})$ meq/g	$q(Ca^{2+})$ meq/g	$q(Zn^{2+})$ meq/g	$q(H^+)$ meq/g
0.5553	5.01	4.44	4.87	2.959	0.022	0.044	0.122	4.786
0.4418	4.87	5.40	4.55	3.628	0.141	0.203	0.376	4.288
0.3329	4.86	6.44	3.59	4.057	0.113	0.688	0.925	3.292
0.2207	4.88	8.26	1.88	4.462	0.066	1.329	1.371	2.197
0.1986	4.67	8.68	1.59	4.568	0.143	1.528	1.346	1.979
0.0989	3.95	10.70	0.28	5.268	0.214	2.858	0.931	0.989
0.0662	3.36	11.43	0.13	5.574	0.221	3.463	0.642	0.661

$$q_o(Ca^{2+}) = 4.970 \text{ meq/g}$$

$$c_o(HCl) = 10 \text{ mmol/l}, c_o(ZnCl_2) = 4.98 \text{ mmol/l}, c_o(MgCl_2) = 10.04 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(Mg^{2+})$ mmol/l	$c(Ca^{2+})$ mmol/l	$c(Zn^{2+})$ mmol/l	pH	$q(Mg^{2+})$ meq/g	$q(Ca^{2+})$ meq/g	$q(Zn^{2+})$ meq/g	$q(H^+)$ meq/g
0.5514	10.06	4.46	4.91	2.971	0.000	0.052	0.083	4.774
0.4380	9.92	5.40	4.64	3.643	0.105	0.239	0.302	4.255
0.3303	9.73	6.59	3.64	4.067	0.205	0.617	0.885	3.267
0.2211	9.49	8.47	2.03	4.447	0.243	1.225	1.307	2.201
0.1984	9.41	8.97	1.61	4.560	0.250	1.412	1.337	1.977
0.0991	8.10	11.58	0.32	5.278	0.385	2.674	0.924	0.991
0.0663	6.97	12.83	0.20	5.556	0.407	3.268	0.635	0.663

$$q_o(Ca^{2+}) = 4.950 \text{ meq/g}$$

$$c_o(HCl) = 10 \text{ mmol/l}, c_o(ZnCl_2) = 4.98 \text{ mmol/l}, c_o(MgCl_2) = 25.12 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(Mg^{2+})$ mmol/l	$c(Ca^{2+})$ mmol/l	$c(Zn^{2+})$ mmol/l	pH	$q(Mg^{2+})$ meq/g	$q(Ca^{2+})$ meq/g	$q(Zn^{2+})$ meq/g	$q(H^+)$ meq/g
0.5514	25.11	4.44	4.97	2.936	0.011	0.054	0.011	4.784
0.4433	24.92	5.38	4.71	3.578	0.177	0.180	0.239	4.299
0.3299	24.58	6.72	3.75	4.063	0.356	0.516	0.815	3.266
0.2201	23.99	8.91	2.12	4.455	0.497	1.027	1.261	2.192
0.1983	23.80	9.50	1.75	4.549	0.524	1.182	1.281	1.977
0.0979	21.10	13.60	0.38	5.196	0.787	2.287	0.902	0.978
0.0642	18.76	16.09	0.20	5.487	0.817	2.884	0.614	0.642

Fortsetzung von Tabelle B23:

$$q_o(\text{Ca}^{2+}) = 4.970 \text{ meq/g}$$

$$c_o(\text{HCl}) = 10 \text{ mmol/l}, c_o(\text{ZnCl}_2) = 4.98 \text{ mmol/l}, c_o(\text{MgCl}_2) = 50.32 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Mg ²⁺) mmol/l	c(Ca ²⁺) mmol/l	c(Zn ²⁺) mmol/l	pH	q(Mg ²⁺) meq/g	q(Ca ²⁺) meq/g	q(Zn ²⁺) meq/g	q(H ⁺) meq/g
0.5497	50.27	4.46	4.99	2.935	0.055	0.067	0.000	4.792
0.4417	50.00	5.43	4.77	3.565	0.283	0.174	0.185	4.284
0.3321	49.42	6.85	3.94	4.040	0.598	0.421	0.691	3.287
0.2201	48.40	9.40	2.42	4.437	0.845	0.833	1.127	2.192
0.1966	48.06	10.21	1.95	4.538	0.889	0.956	1.193	1.960
0.0962	43.80	15.97	0.46	5.108	1.255	1.897	0.871	0.961
0.0631	40.10	19.83	0.26	5.276	1.289	2.469	0.595	0.630

Tabelle B24: Gleichgewichtsdaten des Neutralaustauschs Mg^{2+} - Ca^{2+}
am Harz CNP 80 (Ca^{2+} -Form) bei unterschiedlichen
 MgCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_o(\text{Ca}^{2+}) = 4.980 \text{ meq/g}$$

$$c_o(\text{MgCl}_2) = 2.51 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5463	1.34	1.17	7.764	1.273	3.707	-
0.4394	1.24	1.27	7.929	1.116	3.864	-
0.3289	1.09	1.42	7.691	0.931	4.049	-
0.2202	0.92	1.59	7.967	0.700	4.280	-
0.1957	0.85	1.66	7.819	0.650	4.330	-
0.0995	0.55	1.96	8.050	0.389	4.591	-
0.0635	0.41	2.10	8.130	0.267	4.713	-

$$q_o(\text{Ca}^{2+}) = 4.980 \text{ meq/g}$$

$$c_o(\text{MgCl}_2) = 5.01 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5530	3.33	1.68	7.645	1.852	3.128	-
0.4407	3.13	1.88	7.793	1.653	3.327	-
0.3311	2.87	2.14	7.734	1.417	3.563	-
0.2190	2.49	2.52	7.853	1.104	3.876	-
0.1967	2.39	2.62	7.776	1.031	3.949	-
0.0981	1.74	3.27	7.858	0.641	4.339	-
0.0652	1.38	3.63	7.934	0.473	4.507	-

$$q_o(\text{Ca}^{2+}) = 4.960 \text{ meq/g}$$

$$c_o(\text{MgCl}_2) = 9.98 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5464	7.72	2.26	7.827	2.470	2.490	-
0.4358	7.36	2.62	7.641	2.284	2.676	-
0.3300	6.94	3.04	7.493	2.006	2.954	-
0.2215	6.26	3.72	7.796	1.646	3.314	-
0.1965	6.06	3.92	7.852	1.538	3.422	-
0.0989	4.82	5.16	7.817	1.021	3.939	-
0.0659	4.03	5.95	7.851	0.784	4.176	-

Fortsetzung von Tabelle B24:

$$q_o(\text{Ca}^{2+}) = 4.960 \text{ meq/g}$$

$$c_o(\text{MgCl}_2) = 24.95 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Mg ²⁺) mmol/l	c(Ca ²⁺) mmol/l	pH	q(Mg ²⁺) meq/g	q(Ca ²⁺) meq/g	q(H ⁺) meq/g
0.5517	21.88	3.07	7.513	3.387	1.573	-
0.4409	21.33	3.62	7.522	3.187	1.773	-
0.3313	20.57	4.38	7.515	2.899	2.061	-
0.2186	19.25	5.70	7.697	2.492	2.468	-
0.1962	18.89	6.06	7.680	2.378	2.582	-
0.0992	16.25	8.70	7.561	1.726	3.234	-
0.0650	14.40	10.55	7.677	1.372	3.588	-

$$q_o(\text{Ca}^{2+}) = 4.975 \text{ meq/g}$$

$$c_o(\text{MgCl}_2) = 49.90 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Mg ²⁺) mmol/l	c(Ca ²⁺) mmol/l	pH	q(Mg ²⁺) meq/g	q(Ca ²⁺) meq/g	q(H ⁺) meq/g
0.5537	46.33	3.57	7.283	3.948	1.027	-
0.4426	45.61	4.29	7.444	3.793	1.182	-
0.3312	44.52	5.38	7.430	3.563	1.412	-
0.2179	42.58	7.32	7.591	3.188	1.787	-
0.1996	42.13	7.77	7.596	3.101	1.874	-
0.0991	37.82	12.08	7.664	2.392	2.583	-
0.0665	34.78	15.12	7.498	2.010	2.965	-

$$q_o(\text{Ca}^{2+}) = 4.980 \text{ meq/g}$$

$$c_o(\text{MgCl}_2) = 99.90 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Mg ²⁺) mmol/l	c(Ca ²⁺) mmol/l	pH	q(Mg ²⁺) meq/g	q(Ca ²⁺) meq/g	q(H ⁺) meq/g
0.5514	95.95	3.95	7.337	4.350	0.630	-
0.4409	95.07	4.83	7.354	4.255	0.725	-
0.3278	93.67	6.23	7.347	4.084	0.896	-
0.2192	91.23	8.67	7.532	3.801	1.179	-
0.1967	90.43	9.47	7.413	3.723	1.257	-
0.0976	84.13	15.77	7.518	3.077	1.903	-
0.0658	79.49	20.41	7.600	2.683	2.297	-

Tabelle B25: Gleichgewichtsdaten des Neutralaustauschs Mg^{2+} - Ca^{2+}
am Harz CNP 80 (Mg^{2+} -Form) bei unterschiedlichen
 CaCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_o(\text{Ca}^{2+}) = 4.180 \text{ meq/g}$$

$$c_o(\text{CaCl}_2) = 5.13 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5512	2.81	2.32	7.052	1.083	3.097	-
0.4340	3.25	1.88	7.105	1.359	2.821	-
0.3274	3.65	1.48	7.182	1.790	2.390	-
0.2207	4.15	0.98	7.277	2.349	1.831	-
0.1965	4.26	0.87	7.141	2.506	1.674	-
0.0991	4.71	0.42	7.386	3.247	0.933	-
0.0636	4.87	0.26	7.258	3.561	0.619	-

$$q_o(\text{Ca}^{2+}) = 4.186 \text{ meq/g}$$

$$c_o(\text{CaCl}_2) = 10.30 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5534	3.33	6.97	6.878	0.500	3.686	-
0.4434	4.00	6.30	6.911	0.639	3.547	-
0.3283	5.04	5.26	6.955	0.877	3.309	-
0.2219	6.38	3.92	6.967	1.354	2.832	-
0.1996	6.73	3.57	6.984	1.500	2.686	-
0.0997	8.51	1.79	7.091	2.489	1.697	-
0.0666	9.10	1.20	7.091	2.974	1.212	-

$$q_o(\text{Ca}^{2+}) = 4.190 \text{ meq/g}$$

$$c_o(\text{CaCl}_2) = 25.74 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Mg}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Mg}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5484	3.98	21.76	6.657	0.000	4.190	-
0.4438	4.46	21.28	6.744	0.231	3.959	-
0.3330	5.82	19.92	6.775	0.314	3.876	-
0.2205	8.36	17.38	6.563	0.503	3.687	-
0.1830	9.76	15.98	6.791	0.618	3.572	-
0.0992	15.04	10.70	6.863	1.205	2.985	-
0.0665	18.24	7.50	6.894	1.763	2.427	-

Tabelle B26: Gleichgewichtsdaten des Neutralaustauschs Ca^{2+} - Zn^{2+}
am Harz CNP 80 (Ca^{2+} -Form) bei unterschiedlichen
 ZnCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.960 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{ZnCl}_2) = 4.94 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Zn}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Zn}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5550	2.93	2.01	5.95	1.700	3.260	-
0.4406	3.45	1.49	6.11	1.915	3.045	-
0.3317	4.00	0.94	6.23	2.307	2.653	-
0.2212	4.54	0.40	6.79	2.949	2.011	-
0.1970	4.65	0.29	6.87	3.126	1.834	-
0.0993	4.88	0.06	7.29	3.990	0.970	-
0.0665	4.90	0.04	7.34	4.308	0.652	-

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.960 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{ZnCl}_2) = 9.90 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Zn}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Zn}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5532	3.57	6.33	5.98	1.00	3.96	-
0.4398	4.37	5.53	5.86	1.12	3.84	-
0.3297	5.43	4.47	5.90	1.38	3.58	-
0.2218	7.13	2.77	6.01	1.80	3.16	-
0.1920	7.80	2.10	6.20	1.96	3.00	-
0.0992	9.38	0.52	6.65	3.10	1.86	-
0.0662	9.77	0.13	6.84	3.67	1.29	-

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.960 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{ZnCl}_2) = 24.72 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Zn}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Zn}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5532	3.96	20.76	5.35	0.578	4.382	-
0.4419	5.00	19.72	5.40	0.541	4.419	-
0.3323	6.44	18.28	5.47	0.680	4.280	-
0.2201	9.32	15.40	5.61	0.858	4.102	-
0.1978	10.28	14.44	5.56	0.894	4.066	-
0.0995	17.20	7.52	5.77	1.537	3.423	-
0.0664	21.16	3.56	6.00	2.149	2.811	-

Tabelle B27: Gleichgewichtsdaten des Neutralaustauschs Ca^{2+} - Cu^{2+}
am Harz CNP 80 (Ca^{2+} -Form) bei unterschiedlichen
 CuCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.915 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{CuCl}_2) = 2.50 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Cu}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Cu}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5453	2.34	0.154	5.693	2.362	2.553	-
0.4441	2.43	0.064	5.922	2.756	2.159	-
0.3304	2.48	0.018	6.225	3.278	1.637	-
0.2194	2.49	0.008	6.489	3.824	1.091	-
0.1956	2.49	0.006	6.548	3.941	0.974	-
0.0986	2.49	0.002	6.770	4.424	0.491	-

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.915 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{CuCl}_2) = 4.99 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Cu}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Cu}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5504	3.40	1.582	5.207	1.169	3.746	-
0.4332	3.96	1.022	5.312	1.482	3.433	-
0.3264	4.56	0.421	5.512	1.936	2.979	-
0.2193	4.92	0.069	5.957	2.759	2.156	-
0.1936	4.94	0.050	6.069	3.004	1.911	-
0.0979	4.98	0.009	6.460	3.941	0.974	-

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.890 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{CuCl}_2) = 9.98 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	$c(\text{Cu}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{Cu}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.5542	3.98	6.00	4.787	0.479	4.411	-
0.4323	5.00	4.98	4.838	0.567	4.323	-
0.3324	6.28	3.70	4.911	0.715	4.175	-
0.2221	8.30	1.68	5.107	1.203	3.687	-
0.1988	8.80	1.18	5.192	1.392	3.498	-
0.0981	9.91	0.07	5.881	2.945	1.945	-

Fortsetzung von Tabelle B27:

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.903 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{CuCl}_2) = 24.96 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca ²⁺) mmol/l	c(Cu ²⁺) mmol/l	pH	q(Ca ²⁺) meq/g	q(Cu ²⁺) meq/g	q(H ⁺) meq/g
0.5535	4.36	20.60	4.394	0.076	4.827	-
0.4412	5.52	19.44	4.406	0.032	4.871	-
0.3237	7.36	17.60	4.443	0.138	4.765	-
0.2195	10.46	14.50	4.501	0.311	4.592	-
0.1992	11.52	13.44	4.526	0.314	4.589	-
0.0986	20.54	4.42	4.853	0.853	4.050	-

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.940 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{CuCl}_2) = 49.91 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca ²⁺) mmol/l	c(Cu ²⁺) mmol/l	pH	q(Ca ²⁺) meq/g	q(Cu ²⁺) meq/g	q(H ⁺) meq/g
0.5532	4.46	45.45	4.249	0.005	4.935	-
0.4347	5.76	44.15	4.255	0.000	5.008	-
0.3303	7.41	42.50	4.259	0.045	4.895	-
0.2189	11.31	38.60	4.288	0.000	4.952	-
0.1959	12.66	37.25	4.288	0.000	4.959	-
0.0962	24.86	25.05	4.421	0.155	4.785	-

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.945 \text{ meq/g}$$

$$c_0(\text{CuCl}_2) = 99.85 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca ²⁺) mmol/l	c(Cu ²⁺) mmol/l	pH	q(Ca ²⁺) meq/g	q(Cu ²⁺) meq/g	q(H ⁺) meq/g
0.5422	4.52	95.33	3.993	0.043	4.902	-
0.4325	5.92	93.93	3.996	0.000	5.121	-
0.3285	7.72	92.13	4.000	0.000	5.072	-
0.2183	11.38	88.47	4.003	0.000	4.968	-
0.1974	12.85	87.00	4.010	0.000	5.073	-
0.0981	25.32	74.53	4.066	0.000	4.969	-

Tabelle B28: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs Ca^{2+} - H^+ am Harz CNP 80 (Ca^{2+} -Form) in kohlensaurer Lösung bei unterschiedlichen CaCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.975 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{CaCl}_2) = 0 \text{ mmol/l}$$

L/S 1/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.7782	1.37	5.270	2.843	2.132
0.3996	2.01	5.425	3.369	1.606
0.1998	2.90	5.575	3.816	1.159
0.0992	4.13	5.722	4.156	0.819
0.0656	5.11	5.808	4.304	0.671
0.0394	6.60	5.909	4.455	0.520
0.0199	9.23	6.034	4.607	0.368

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.960 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{CaCl}_2) = 2.49 \text{ mmol/l}$$

L/S 1/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.3853	4.30	5.347	3.565	1.395
0.1986	5.10	5.506	3.923	1.037
0.1324	5.80	5.596	4.084	0.876
0.0965	6.43	5.672	4.200	0.760
0.0794	6.88	5.713	4.263	0.697
0.0662	7.06	5.761	4.355	0.605
0.0560	7.66	5.794	4.381	0.579

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.920 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{CaCl}_2) = 4.96 \text{ mmol/l}$$

L/S 1/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.7933	6.00	5.136	3.262	1.658
0.3979	6.61	5.321	3.607	1.313
0.1981	7.44	5.499	3.935	0.985
0.0994	8.62	5.660	4.192	0.728
0.0662	9.56	5.756	4.310	0.610
0.0397	11.04	5.872	4.437	0.483
0.0199	13.66	6.012	4.574	0.346

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 5.004 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{CaCl}_2) = 10.08 \text{ mmol/l}$$

L/S 1/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.7949	10.94	5.064	3.637	1.367
0.3838	11.50	5.252	3.910	1.094
0.1988	12.28	5.420	4.130	0.874
0.0997	13.41	5.588	4.339	0.665
0.0649	14.37	5.696	4.447	0.557
0.0391	15.81	5.817	4.555	0.449
0.0200	18.35	5.963	4.674	0.330

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.920 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{CaCl}_2) = 24.67 \text{ mmol/l}$$

L/S 1/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.7962	25.63	4.968	3.399	1.521
0.3913	25.91	5.153	3.953	0.967
0.1984	26.90	5.324	4.037	0.883
0.0991	28.01	5.496	4.258	0.662
0.0666	28.77	5.592	4.374	0.546
0.0397	30.12	5.713	4.488	0.432
0.0198	32.58	5.868	4.606	0.314

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.905 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{CaCl}_2) = 49.37 \text{ mmol/l}$$

L/S 1/g	$c(\text{Ca}^{2+})$ mmol/l	pH	$q(\text{Ca}^{2+})$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.7843	50.21	4.890	3.580	1.325
0.3832	50.76	5.075	3.840	1.065
0.1982	-	-	-	-
0.0978	52.43	5.422	4.306	0.599
0.0658	53.19	5.516	4.401	0.504
0.0395	54.53	5.641	4.497	0.408
0.0198	56.62	5.795	4.617	0.288

Fortsetzung von Tabelle B28:

$$q_0(\text{Ca}^{2+}) = 4.980 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{CaCl}_2) = 99.40 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Ca ²⁺) mmol/l	pH	q(Ca ²⁺) meq/g	q(H ⁺) meq/g
0.7843	100.2	4.775	3.725	1.255
0.3832	100.9	4.981	3.836	1.144
0.1982	101.4	5.143	4.181	0.799
0.0978	102.2	5.320	4.425	0.555
0.0658	103.0	5.438	4.538	0.442
0.0395	104.0	5.541	4.626	0.354
0.0198	105.7	5.692	4.729	0.251

Tabelle B29: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs Mg^{2+} - H^+ am Harz CNP 80 (Mg^{2+} -Form) in kohlensaurer Lösung bei unterschiedlichen MgCl_2 -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Mg}^{2+}) = 4.190 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{MgCl}_2) = 0 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Mg^{2+}) mmol/l	pH	q(Mg^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.7902	1.47	5.247	1.867	2.323
0.3985	2.30	5.420	2.357	1.833
0.1987	3.48	5.596	2.807	1.383
0.0998	4.99	5.762	3.194	0.996
0.0665	6.14	5.862	3.373	0.817
0.0399	8.16	5.949	3.539	0.651
0.0200	11.12	6.071	3.746	0.444

$$q_0(\text{Mg}^{2+}) = 4.190 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{MgCl}_2) = 10.00 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Mg^{2+}) mmol/l	pH	q(Mg^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.7758	11.21	5.074	2.320	1.870
0.3880	11.92	5.260	2.704	1.486
0.1985	12.89	5.437	3.045	1.145
0.0997	14.44	5.608	3.306	0.884
0.0647	15.52	5.715	3.476	0.714
0.0389	17.25	5.833	3.626	0.564
0.0198	20.18	5.988	3.787	0.403

$$q_0(\text{Mg}^{2+}) = 4.200 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{MgCl}_2) = 25.02 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Mg^{2+}) mmol/l	pH	q(Mg^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.7755	26.16	4.987	2.424	1.776
0.3946	26.77	5.170	2.815	1.385
0.1967	27.72	5.357	3.138	1.062
0.0997	29.08	5.526	3.390	0.810
0.0666	30.07	5.626	3.527	0.673
0.0399	31.73	5.755	3.664	0.536
0.0200	34.52	5.913	3.820	0.380

$$q_0(\text{Mg}^{2+}) = 4.200 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{MgCl}_2) = 50.04 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	c(Mg^{2+}) mmol/l	pH	q(Mg^{2+}) meq/g	q(H^+) meq/g
0.7740	51.43	4.904	2.056	2.144
0.3875	51.85	5.098	2.797	1.403
0.1958	52.68	5.272	3.168	1.032
0.0975	53.99	5.450	3.430	0.770
0.0654	54.91	5.555	3.563	0.637
0.0398	56.55	5.681	3.682	0.518
0.0199	59.45	5.852	3.826	0.374

Tabelle B30: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ am Harz CNP 80 (Na^+ -Form) in kohlensaurer Lösung bei unterschiedlichen NaCl -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Na}^+) = 3.540 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{NaCl}) = 0 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Na}^+)$ mmol/l	pH	$q(\text{Na}^+)$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.6523	4.97	5.498	0.298	3.242
0.3798	7.97	5.692	0.513	3.027
0.1979	13.71	5.914	0.827	2.713
0.0979	23.79	6.135	1.212	2.328
0.0658	31.96	6.262	1.437	2.103
0.0394	46.09	6.400	1.725	1.815
0.0284	55.87	6.489	1.951	1.589

$$q_0(\text{Na}^+) = 3.540 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{NaCl}) = 5.02 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Na}^+)$ mmol/l	pH	$q(\text{Na}^+)$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.7837	9.28	5.319	0.201	3.339
0.3969	12.58	5.575	0.539	3.001
0.1984	18.43	5.829	0.879	2.661
0.0991	28.22	6.068	1.242	2.298
0.0663	36.28	6.198	1.466	2.074
0.0396	49.91	6.355	1.761	1.779
0.0220	71.34	6.520	2.079	1.461

$$q_0(\text{Na}^+) = 3.540 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{NaCl}) = 10.01 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Na}^+)$ mmol/l	pH	$q(\text{Na}^+)$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.7740	13.98	5.314	0.467	3.073
0.3929	17.22	5.571	0.708	2.832
0.1976	22.87	5.826	1.000	2.540
0.0984	32.08	6.065	1.368	2.172
0.0654	39.88	6.196	1.588	1.952
0.0393	54.02	6.350	1.809	1.731
0.0222	75.43	6.515	2.087	1.453

$$q_0(\text{Na}^+) = 3.530 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{NaCl}) = 25.00 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Na}^+)$ mmol/l	pH	$q(\text{Na}^+)$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.7852	28.68	5.321	0.640	2.890
0.3992	31.74	5.585	0.839	2.691
0.1998	37.12	5.830	1.108	2.422
0.0999	46.21	6.064	1.411	2.119
0.0664	53.41	6.203	1.644	1.886
0.0398	67.22	6.358	1.848	1.682
0.0285	78.51	6.439	2.007	1.523

Tabelle B31: Gleichgewichtsdaten des Ionenaustauschs $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ am Harz IRC 50 (Na^+ -Form) in kohlensaurer Lösung bei unterschiedlichen NaCl -Anfangskonzentrationen

$$q_0(\text{Na}^+) = 2.568 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{NaCl}) = 0 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Na}^+)$ mmol/l	pH	$q(\text{Na}^+)$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.7959	3.10	5.313	0.102	2.466
0.3993	6.10	5.576	0.132	2.436
0.1998	11.60	5.849	0.250	2.318
0.1000	21.53	6.083	0.416	2.152
0.0667	29.57	6.209	0.596	1.972
0.0400	43.00	6.371	0.847	1.721
0.0200	69.16	6.559	1.185	1.383

$$q_0(\text{Na}^+) = 2.568 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{NaCl}) = 5.00 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Na}^+)$ mmol/l	pH	$q(\text{Na}^+)$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.8000	8.06	5.281	0.130	2.438
0.3992	11.06	5.549	0.173	2.395
0.1999	16.50	5.805	0.267	2.301
0.1000	25.79	6.062	0.490	2.078
0.0667	34.00	6.202	0.635	1.933
0.0400	41.50	6.354	0.828	1.740
0.0200	76.12	6.568	1.146	1.422

$$q_0(\text{Na}^+) = 2.568 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{NaCl}) = 10.00 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Na}^+)$ mmol/l	pH	$q(\text{Na}^+)$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.7981	13.05	5.253	0.134	2.434
0.3994	15.96	5.520	0.186	2.382
0.2000	21.53	5.788	0.359	2.209
0.1000	30.80	6.038	0.489	2.079
0.0667	31.80	6.168	0.648	1.920
0.0400	52.50	6.320	0.868	1.700
0.0200	79.00	6.532	1.188	1.380

$$q_0(\text{Na}^+) = 2.568 \text{ meq/g}$$

$$p(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}, c_0(\text{NaCl}) = 25.00 \text{ mmol/l}$$

L/S l/g	$c(\text{Na}^+)$ mmol/l	pH	$q(\text{Na}^+)$ meq/g	$q(\text{H}^+)$ meq/g
0.7994	28.00	5.192	0.176	2.392
0.3998	30.70	5.473	0.289	2.279
0.1999	35.67	5.731	0.435	2.133
0.1000	44.50	5.987	0.619	1.949
0.0667	52.50	6.132	0.735	1.833
0.0400	66.11	6.295	0.924	1.644
0.0200	91.35	6.482	1.241	1.327

Tabelle B32: Gleichgewichtsdaten der Titration von Harzsuspensionen des Austauschers CNP 80 (H^+ -Form) mit Natronlauge bei unterschiedlichen NaCl-Anfangskonzentrationen

Austausch : $Na^+ - H^+$

$c_0(NaCl) = 5.0 \text{ mmol/l}$

L/S l/g	NaOH/Harz mmol/g	pH	$c(Na^+)$ mmol/l
0.0999	0.0000	3.46	4.44
0.0999	0.4994	5.26	5.09
0.1000	0.9998	5.85	5.18
0.0998	1.9957	6.73	5.37
0.0995	2.9840	7.35	5.46
0.0995	3.9793	7.88	5.21
0.0998	4.9898	8.47	5.57
0.0999	5.4918	8.90	5.45
0.0996	5.7279	9.20	5.31
0.0999	5.9964	9.71	5.66
0.0999	6.2459	10.56	6.05
0.0997	6.4831	11.22	7.40
0.0199	7.4806	11.98	15.57

Austausch : $Na^+ - H^+$

$c_0(NaCl) = 25.0 \text{ mmol/l}$

L/S l/g	NaOH/Harz mmol/g	pH	$c(Na^+)$ mmol/l
0.0997	0.0000	3.18	24.79
0.0993	-	-	-
0.0996	0.9959	5.21	24.79
0.0998	1.9950	6.02	24.79
0.1000	2.9994	6.60	24.79
0.0993	3.9740	7.14	24.79
0.0997	4.9845	7.76	23.49
0.1000	5.4973	8.22	24.79
0.0996	5.7294	8.53	24.36
0.0990	5.9400	8.92	25.23
0.0996	6.2232	10.15	23.92
0.0999	6.4929	11.16	24.36
0.0994	7.4582	11.93	34.36

Austausch : $Na^+ - H^+$

$c_0(NaCl) = 100.0 \text{ mmol/l}$

L/S l/g	NaOH/Harz mmol/g	pH	$c(Na^+)$ mmol/l
0.0991	0.0000	2.98	-
0.0995	-	-	-
0.0989	0.9886	4.58	-
0.0989	1.9784	5.45	-
0.0991	2.9744	6.06	-
0.0999	3.9960	6.57	-
0.0989	4.9439	7.08	-
0.0994	5.4653	7.58	-
0.0999	5.7437	7.73	-
0.0984	5.9067	8.05	-
0.0999	6.2466	9.89	-
0.0994	6.4616	11.05	-
0.0998	7.4824	11.87	-

Austausch : $Na^+ - H^+$

$c_0(NaCl) = 500.0 \text{ mmol/l}$

L/S l/g	NaOH/Harz mmol/g	pH	$c(Na^+)$ mmol/l
0.0998	0.0000	2.79	-
0.0999	0.4994	3.42	-
0.0996	0.9961	4.01	-
0.0995	1.9893	4.80	-
0.0992	2.9749	5.34	-
0.0999	3.9952	5.96	-
0.0999	4.9933	6.52	-
0.0997	5.4855	6.96	-
0.0996	5.7254	7.30	-
0.0998	5.9868	7.51	-
0.0998	6.2375	8.99	-
0.0999	6.4922	11.02	-
0.1000	7.4978	11.84	-