

Anwendung der Ionenaustauscher in der Technik*

Von Dr. H. HOEK und Dr. E. SAILER

in Firma Theodor Christ, Basel

1. Verfahren des Ionenaustausches

Grundsätzlich unterscheiden sich die Ionenaustauschverfahren, wie sie zurzeit in der industriellen Technik angewandt werden, nicht von den Anwendungsprinzipien im Laboratorium. Drei Verfahren sind heute in der Ionenaustauschtechnik von besonderer Bedeutung:

Batch-Verfahren
Säulenverfahren
Membranverfahren

Die wesentlichen Gesichtspunkte dieser drei Arbeitsweisen seien im folgenden erläutert.

1.1. «Batch»-Verfahren

Das körnige Ionenaustauscherharz wird, eventuell nach geeigneter Vorbehandlung, mit der Lösung so lange durchgeschüttelt, bis sich der Gleichgewichtszustand zwischen den an den Harzrest gebundenen austauschbaren Ionen und den Ionen der Lösung hergestellt hat. Dieses Gleichgewicht läßt sich in vielen Fällen rechnerisch erfassen. Nach Beendigung der Reaktion wird das Harz abfiltriert, ausgewaschen und meist in einer speziellen Apparatur für den nächsten Ansatz regeneriert. Bis zu welchem Ausmaß die Ionen der Lösung durch die an das Harz gebundenen Ionen ersetzt werden, hängt von der Selektivität des Harzes unter den Gleichgewichtshedingungen ab. Ist sie nicht sehr günstig, läßt sich nur ein kleiner Teil der gelösten Ionen gegen diejenigen des Harzes austauschen.

Das *Batch*-Verfahren bietet gegenüber anderen Verfahren vor allem dort Vorteile, wo Reaktionen im geschlossenen System abgewickelt werden müssen und ein Zufluß von neuer Substanz durch das Harz aus technischen Gründen nicht möglich ist. Das *Batch*-Verfahren wird also z. B. dann angewendet, wenn die Ionenaustauscher katalytisch wirken sollen.

In der Technik wird meistens ein anderes Ziel angestrebt, nämlich der vollständige Austausch eines Ions gegen ein anderes, und zwar bei möglichst guter Ausnutzung der Regeneriermittel. Hierfür ist das nachstehend beschriebene Säulenverfahren am zweckmäßigsten.

1.2. Säulenverfahren

Man unterscheidet prinzipiell das *kontinuierlich* arbeitende und das *diskontinuierlich* arbeitende Säulenverfahren. Die Arbeitsweise des letzteren ist wie folgt:

Die zu behandelnde Flüssigkeit durchläuft eine mit Austauschermaterial gefüllte Säule, meist von oben nach unten. Der durch das Säulenverfahren erzielte Effekt ist demjenigen vergleichbar, der durch viele wiederholte Operationen nach dem *Batch*-Verfahren erreicht wird. Die oberste Schicht des Austauschermaterials wird beim Säulenverfahren stets mit frischer, unbehandelter Elektrolytlösung in Kontakt gebracht. Die tieferen, unerschöpften Schichten haben nur noch diejenigen Mengen an Elektrolyt aufzunehmen, die von den oberen Austauscherschichten nicht aufgenommen worden sind. Die Erschöpfung geht von oben nach unten weiter, bis der Durchbruch der aufzunehmenden Ionen im Auslauf erfolgt.

Wenn man sich vorstellt, daß das Säulenverfahren aus vielen hintereinandergeschalteten *Batch*-Operationen besteht, und voraussetzt, daß in jedem *batch* das Verhältnis der vom Austauscher aufgenommenen Ionen zu den in Lösung verbleibenden 1 : 1 ist, so entfernt die erste Operation 50% der ursprünglichen Ionen, die zweite die Hälfte der verbleibenden 50% = 25%, die dritte die Hälfte der jetzt noch verbliebenen 25% = 12,5%. Die auslaufende Lösung wird bei dieser Arbeitsweise praktisch frei von den im Einlauf enthaltenen Ionen, auch wenn das Reaktionsgleichgewicht ungünstig liegt.

Werden in der Praxis Säulenoperationen analytisch verfolgt, ist im Auslauf fast immer ein – allerdings sehr geringer – Prozentsatz des in die Säule einfließenden Ions festzustellen. Dieser kontinuierliche Durchbruch des aufzunehmenden Ions durch die Austauschersäule wird *leakage* genannt. Es ist Aufgabe des Technikers, durch geeignete Wahl der Betriebsbedingungen diesen kontinuierlichen Durchbruch des auszutauschenden Ions möglichst klein zu halten oder ganz zu unterbinden. Die *leakage* und die Durchbruchskapazität der Säule hängen im wesentlichen von folgenden Faktoren ab:

Regeneriermittelmenge
Lage des Gleichgewichts der Reaktion
Durchflußgeschwindigkeit
Schichthöhe des Austauschers
Teilchengröße des Austauschers

Ein praktisches Beispiel des Austausches eines Kations gegen ein anderes möge dies erläutern. Die zu behandelnde Lösung enthält Kationen A^+ . Das zur Verfügung stehende Austauscherharz ist mit Kationen B^+ gesättigt.

* Vierter Vortrag, gehalten an der Ionenaustauscher-Tagung am 30. Oktober 1954 in Lausanne; s. auch *Chimia* 9 (1955) 49, 73, 97.

Wenn nun der Elektrolyt, welcher Kationen A^+ enthält, von oben nach unten durch die Austauschersäule fließt, wird A^+ vom Harz adsorbiert und B^+ daraus verdrängt. Die Lösung verarmt beim Durchfluß an A^+ und wird mit B^+ angereichert. Liegt das Reaktionsgleichgewicht günstig und ist die Säule genügend hoch, so wird der Auslauf nur B^+ enthalten. Die Säule sättigt sich nach und nach vollständig mit A^+ . Arbeitet man weiter, so erscheint A^+ im Auslauf. Die Konzentration an A^+ nimmt im Auslauf zu, bis sie gleich groß ist wie im Einlauf. Diesen Zeitpunkt wird man in der Praxis nie abwarten, sondern die Säule außer Betrieb nehmen, wenn ein bestimmter *leakage*-Wert überschritten wird (Abb. 1).

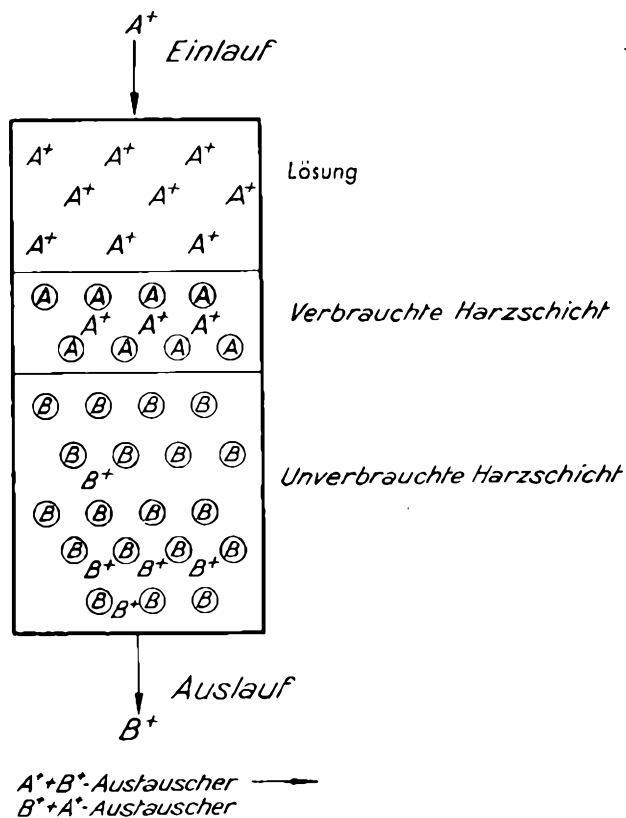


Abb. 1. Kationenaustausch im Säulenverfahren

Läßt man nun eine Elektrolyt-Lösung durch die Austauschersäule fließen, die Kationen B^+ in großem Überschuß zu den aufgenommenen Kationen A^+ enthält, so kehrt sich die Reaktion um. Die adsorbierten Kationen A^+ werden eliminiert und wieder durch B^+ ersetzt; die Säule wird regeneriert. Ein aus der Praxis bekanntes Beispiel ist die Aufnahme von Calcium und Magnesium, d. h. der Härtebildner des Wassers, durch einen Kationenaustauscher in der Na^+ -Form und die Regeneration der mit Calcium und Magnesium gesättigten Säule mit NaCl-Lösung.

Der wichtigste Faktor, der die *leakage* entscheidend beeinflußt, ist der «Regeneriermittelspiegel», d. h. die pro Liter Harz angewendete Menge Regeneriermittel. Entgegen den theoretischen Studien, bei welchen man

die Säulen meist mit einem großen Überschuß an Regeneriermittel behandelt, um nur eine Ionenart in der Säule zu haben, wendet man in der Praxis fast immer viel kleinere Regeneriermittelmengen an. Diese genügen nicht, um alle in der Säule befindlichen Ionen durch die Ionen des Regeneriermittels zu verdrängen. Man erhält eine Schicht von nichtregeneriertem Harz im unteren Teil der Säule. Wenn die Ionen am Harz nur locker gebunden sind oder leicht ausgetauscht werden, tritt *leakage* ein, verursacht durch die Verdrängung der in den unteren Schichten verbliebenen durch die in den oberen Schichten ausgetauschten Ionen. Die Höhe der *leakage* steht im umgekehrten Verhältnis zum Regeneriermittelspiegel. Die Höhe der zulässigen *leakage* spielt in der Technik eine äußerst wichtige Rolle, bestimmt sie doch durch die Höhe des Regeneriermittelverbrauches oft die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Eine andere Art des Ionenaustausches im Säulenverfahren ist das Verfahren mit beweglichem Austauscherbett, d. h. das *kontinuierliche* Gegenstromverfahren, bei dem sowohl das Harz als auch die zu behandelnde Lösung durch das System fließen. Abb. 2 zeigt dieses Verfahren.

Die Apparatur besteht aus drei Stufen. In der ersten fließt die zu behandelnde Lösung im Gegenstrom zum Harz durch eine Säule. Das mit den aus der Lösung aufgenommenen Ionen gesättigte Harz gelangt in die zweite Säule. Es durchläuft diese Säule ebenfalls im Gegenstrom zu der sie durchfließenden Regenerierlösung und wird dabei von den in der ersten Säule aufgenommenen Ionen befreit. In der dritten Säule wird es durch Waschwasser nach dem gleichen Prinzip von der überschüssigen Regenerierlösung sauber gespült. Das Harz macht einen steten Kreislauf in den drei Säulen durch. Die Vorteile dieser Anordnung liegen in der kontinuierlichen Arbeits-

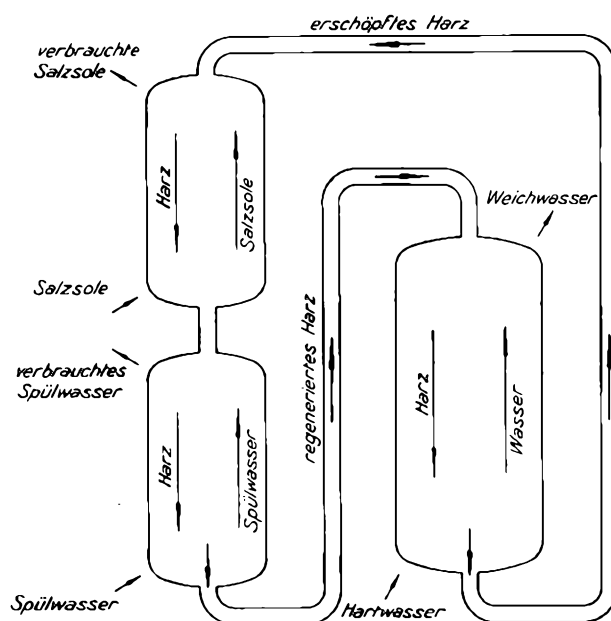


Abb. 2. Kontinuierliche Wasserenthärtung durch Ionenaustausch mit verschiebbarem Austauscherbett

weise und der gleichmäßigen Qualität des behandelten Produktes, wahrscheinlich aber nicht, wie angegeben wird, in geringeren Investitions- und Arbeitskosten. Die Regulierung der Geschwindigkeiten der Flüssigkeit und des Harzes bietet große technische Schwierigkeiten und bedarf teurer Einrichtungen. Es hängt von der verschiedenen Dichte des Harzes und der Flüssigkeit einerseits und den Strömungsgeschwindigkeiten andererseits ab, ob es möglich ist, die Gegenstrombewegung zwischen Harz und Flüssigkeit aufrechtzuerhalten. Mechanischer Abrieb des Harzes, ungleichmäßige Verteilung des Harzes und der Flüssigkeit und «tote Räume» bieten große Schwierigkeiten. Es wird von verschiedenen Seiten an deren Überwindung gearbeitet. Es ist eine offene Frage, wie weit das kontinuierliche Säulenverfahren das diskontinuierliche Verfahren ersetzen wird¹.

1.3. Membranverfahren

Ionenaustauschende Membranen haben in der Technik von sich reden gemacht. Sie werden im Laboratorium seit einigen Jahren geprüft, aber erst seit kurzem kann man größere Membranen herstellen, die sich für halbttechnische Anlagen eignen.

Abb. 3 zeigt eine kationenaustauschende Membrane. Sie besitzt eine poröse Struktur. Auf ihrer inneren und äußeren Oberfläche befinden sich negativ geladene Gruppen

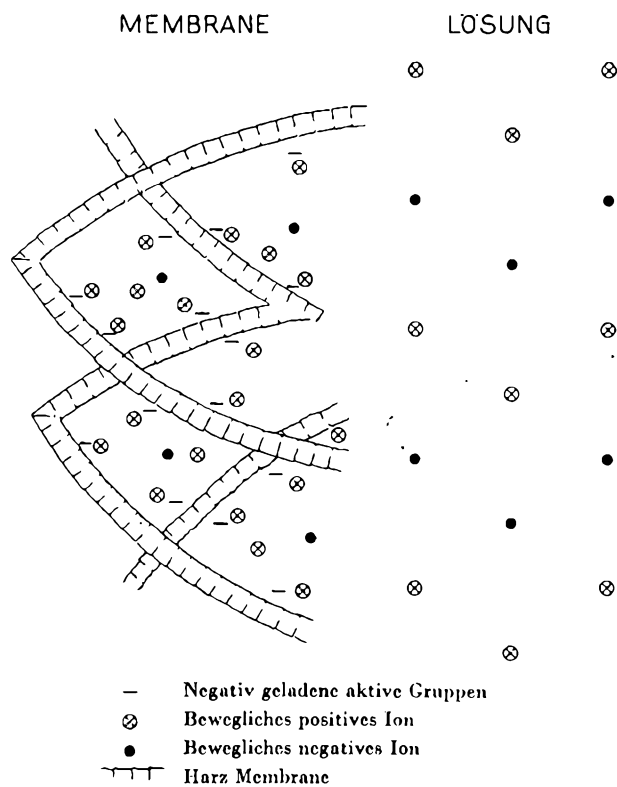


Abb. 3. Vereinfachtes Modell einer kationenaustauschenden Membrane

¹ W. A. SELKE und H. BLISS, *Chem. Eng. Progr.* 47 (1951) 529–33.

pen. Erzeugt man ein Potentialgefälle auf beiden Seiten der Membrane, so ist es den auf der einen Seite der Membrane befindlichen Kationen möglich, die Membrane in Richtung der Kathode zu passieren, während die Anionen dazu nicht in der Lage sind. Bringt man eine Elektrolytlösung in eine ringförmige, kationenaustauschende Membrane oder zwischen eine kationenaustauschende und eine anionenaustauschende Membrane, so kann man sie beliebig an den darin befindlichen Kationen oder Anionen verarmen.

In den USA ist vor einiger Zeit eine mobile Versuchsanlage gebaut worden, welche in der Lage sein soll, einige tausend Liter Brackwasser pro Stunde (Salzgehalt etwa 2–3 g/l) bis auf einen Restsalzgehalt von 300 mg/l zu entsalzen.

Das Verfahren ist sehr interessant und wird zweifellos zu einem späteren Zeitpunkt ausgedehnte praktische Anwendung finden^{2–6}.

2. Praktische Anwendung des Ionenaustausches

Der Ionenaustausch stellt heute bereits ein unentbehrliches Hilfsmittel vieler Gebiete der Technik dar. Die Wasseraufbereitung nimmt kommerziell immer noch den größten Raum ein. Da an ihrem Beispiel einige technische Grundlagen gut erläutert werden können, soll sie zuerst besprochen werden.

2.1. Wasserenthärtung

Der Austausch von Calcium- und Magnesiumionen gegen Natriumionen – die Enthärtung von Wasser – stellt die erste praktische Anwendung des Ionenaustausches dar. Die heute übliche Form eines Wasserenthärtungsapparates zeigt Abb. 4. Das zu behandelnde Rohwasser durchfließt die Apparatur von oben nach unten. Der Betrieb wird unterbrochen, sobald das im Apparat befindliche Austauschermaterial mit Calcium und Magnesium gesättigt ist. Es folgt eine Rückspülung mit Wasser von unten nach oben. Dabei erfährt das Austauschermaterial eine Auflockerung, damit es für den anschließenden Durchgang des Regeneriermittels überall den gleichen Widerstand bietet. Außerdem werden abfiltrierte Schmutzstoffe entfernt. Die Regeneriermittellösung leitet man von oben nach unten durch die Austauscherschicht. Das Einbringen des Regeneriermittels kann durch Pumpen, Injektoren oder Schleusen erfolgen (bei der abgebildeten Anlage durch eine Schleuse).

Früher waren nur Austauschermaterialien auf Silikat-, später auch auf Kohlebasis bekannt.

² R. SCHLOGL, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 195–201.

³ T. WESTERMARK, *Acta Chem. Scand.* 6 (1952) 1194–9.

⁴ G. BODANER, U.S. Pat. 2681319, 2681320 (June 15, 1954).

⁵ R. E. BRIGGS, *ibid.* 2681885 (June 22, 1954).

⁶ W. JUDA, U.S. Pat. 2660558 (Nov. 24, 1953).

⁷ T. R. KRESSMAN, *Ind. Chemist* 30 (1954) 99–101.

⁸ K. J. SPIEGLER, *J. Elektrochem. Soc.* 100 (1953) 303C–16C.

⁹ S. WIECHERS und C. VAN HOEK, U.S. Pat. 2676144 (April 20, 1954).

Durch die neuen Hochleistungsaustauscher auf Polystyrolbasis hat die Wasserenthärtung einen neuen Impuls erfahren. Sie brachten:

- höhere Kapazitäten der Austauscher und bessere Regeneriermittelausbeute,
- größere Reaktionsgeschwindigkeit,
- längere Lebensdauer der Austauscher.

Man regeneriert Wasserenthärtungsanlagen normalerweise mit weniger Regeneriermittel als für die vollständige Verdrängung der aufgenommenen Ionen nötig ist, und nützt nur einen bestimmten Prozentsatz der totalen Kapazität des Harzes aus. Bei der Berechnung von Wasserenthärtungsanlagen wählt man die günstigste Arbeitskapazität des verfügbaren Austauschers im Verhältnis zum Regeneriermittelverbrauch. Beim $\text{Ca}^{++}\text{-Na}^{+}$ -Austausch sind theoretisch für die Regeneration pro 1° fr. = 10 g CaCO_3/m^3 Wasser 11,6 g NaCl erforderlich. Ältere Austauscher mußten, um praktisch vernünftige Arbeitskapazitäten zu erreichen, mit etwa 300% der Theorie regeneriert werden = etwa 35–40 g NaCl/ m^3 und 1° fr. Für Polystyrolaustauscher, z. B. Amberlite IR-120, sind nur noch Mengen von 15–20 g NaCl/ m^3 und 1° fr. erforderlich = etwa 130–150% der Theorie. Die Salzsparsnis pro m^3 Weichwasser von 20° fr. Härte beträgt also etwa

400–500 g/ m^3 . Bei einem Preis von 15 Rp. pro kg Salz macht dies etwa 6–7 Rp. pro m^3 Weichwasser aus^{10–18}.

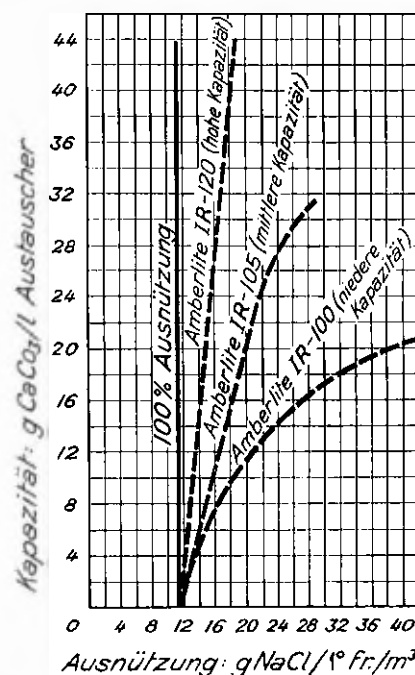


Abb. 5. Kapazitäten diverser Kunstharzaustauscher

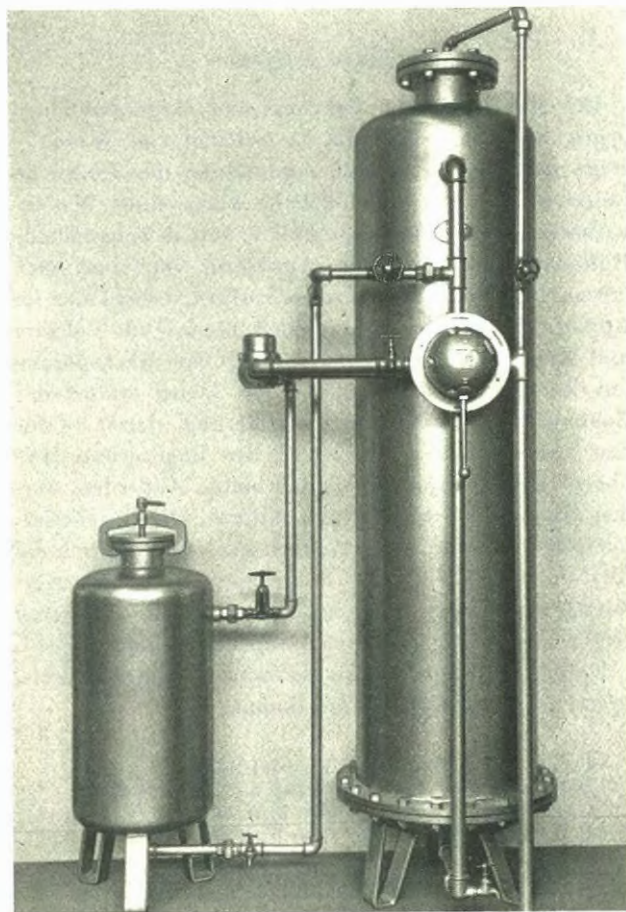


Abb. 4. Bassenaustauscher für Wasseraufbereitung

Die Lebensdauer eines Austauscherharzes hängt von seinem mechanischen und chemischen Verschleiß ab. Der mechanische Verschleiß besteht hauptsächlich im Abrieb des Austauscherkorns bei der Rückspülung. Viele moderne Austauscher haben Kugelform, wodurch der Abrieb sehr klein wird. Bei einem Polystyrolaustauscher, wie er heute bei der Wasserenthärtung Verwendung findet, beträgt der Abrieb weniger als 3% pro 1000 Regenerationen. Der chemische Verschleiß von Kationenaustauschern auf Polystyrolbasis ist sehr gering. In der Praxis spielen neben dem mechanischen Harzverschleiß die Verunreinigungen des Austauscherbetts durch organische Substanzen unter Umständen eine wesentliche Rolle. Klar filtriertes Wasser ist die Voraussetzung für einen störungsfreien und wirtschaftlichen Betrieb von Wasserenthärtungsanlagen.

2.2. Wasserentsalzung

Wenn man die Kationen und die Anionen durch Ionenaustausch aus dem Wasser entfernt, so erhält man ein destillatähnliches Produkt. Die herkömmliche Me-

¹⁰ H. B. GUSTAVSON, *Ind. Eng. Chem.* 41 (1949) 464–6.

¹¹ V. J. CALISE, paper presented October 18, 1949.

¹² L. W. FITZPATRICK, *Power Eng.* 57 (1953) 70–3.

¹³ J. THOMPSON, *Laundry Age* 59.63 (Sept. 1952), 62–65 (Oct. 1952).

¹⁴ L. WIRTH jun., *South. Pulp Paper Manufacturer* 14 (1951) 14–8.

¹⁵ L. F. WIRTH jun. und W. S. BUTLER, *Power* 95 (1951) 110–3 und 174–5.

¹⁶ V. J. CALISE, *Power Eng.* 54 (1950) 54–9.

¹⁷ C. H. PAGE und J. F. WANTZ, *Power* 94 (1950) 104–6.

¹⁸ H. LARSON, *J. Amer. Water Works Ass.* 45 (1953) 557–61.

¹⁹ P. BRINDISI, *Power* 86–87 (1952) 216–8.

thode der Wasserentsalzung benützt zwei hintereinandergeschaltete, mit Austauschermaterial gefüllte Säulen, deren erste einen Kationenaustauscher und deren zweite einen Anionenaustauscher enthält. Auf Abb. 6 ist eine Anlage dargestellt, welche mit einem stark sauren Kationenaustauscher und einem schwach basischen Anionen-

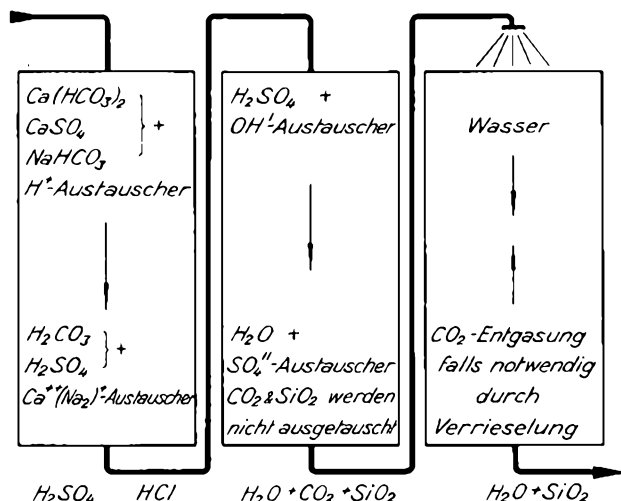


Abb. 6. Zweisäulenentsalzung I. Stark saurer Kationenaustauscher, schwach basischer Anionenaustauscher. Erreichbare Reinheit: Restionengehalt etwa 5 mg/l (abgesehen von SiO_2 und CO_2)

austauscher arbeitet. Der stark saure Kationenaustauscher nimmt sämtliche im Wasser enthaltene Kationen, im wesentlichen also Ca^{++} , Mg^{++} und Na^+ -Ionen, auf. Das diesen Austauscher verlassende Wasser enthält die ursprünglich darin enthaltenen Salze als freie Säuren. Es sind also die Bicarbonate in freie Kohlensäure, die Sulfate in Schwefelsäure und die Chloride in Salzsäure umgewandelt worden. Das aus dem Kationenaustauscher auslaufende Wasser gelangt von dort in die zweite Säule, welche den schwach basischen Austauscher enthält. Dieser ist in der Lage, freie Mineralsäure aufzunehmen, nicht jedoch Kohlen- und Kieselsäure. Ein nach dieser Methode entsalztes Wasser wird im Durchschnitt noch einen Restionengehalt von etwa 5 mg/l besitzen, abgesehen von der durch den Anionenaustauscher nicht aufgenommenen Kiesel- und Kohlensäure. Die Kohlensäure kann durch Verrieselung über einen Kohlensäure-Entfernungsturm ausgetrieben werden, falls dies notwendig ist.

Vor etwa vier Jahren erschienen stark basische Anionenaustauscher auf dem Markt. Sie können nicht nur freie Mineralsäuren aufnehmen, sondern auch Kohlen- und Kieselsäure. Durch Füllung der zweiten Austauschersäule mit einem stark basischen Austauscher anstelle eines schwach basischen läßt sich ein Wasser wesentlich größerer Reinheit erzielen. Es können Restsalzgehalte von 1–2 mg/l erreicht werden. Trotzdem es mit Hilfe des Ionenaustausches gelingt, ein kohlenstoffsaures Wasser zu erzeugen, wird man in der Technik die Entfernung der Kohlensäure nicht durch Ionenaustausch

vornehmen, wenn sehr große Wassermengen zu entsalzen sind. Man wird vielmehr, wie auf Abb. 7 dargestellt, das Wasser nach seinem Durchgang durch den Kationenaustauscher über einen Kohlensäure-Entfernungsturm schicken. Eine Pumpe fördert das von der Kohlensäure

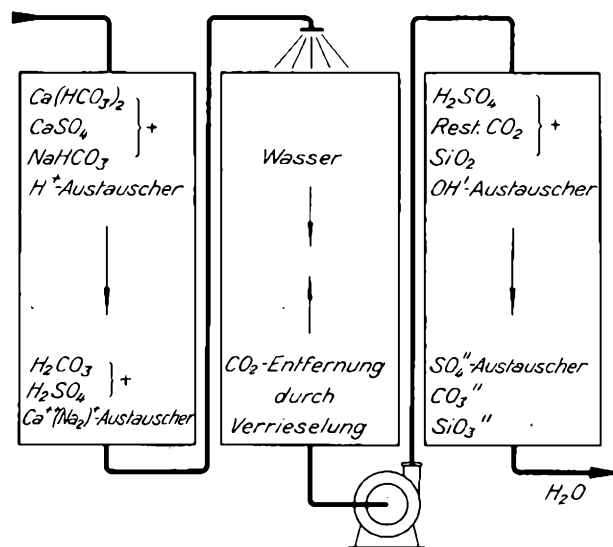


Abb. 7. Zweisäulenentsalzung II. Stark saurer Kationenaustauscher und stark basischer Anionenaustauscher. Erreichbare Reinheit: Restionengehalt etwa 1–2 mg/l (kohlen- und kieselsäurefrei)

befreite Wasser auf die Säule mit stark basischem Anionenaustauscher. Die Eliminierung der Kohlensäure vor dem Anionenaustauscher vermeidet die zusätzliche Beladung mit Kohlensäure. Die Regeneration des Anionenaustauschers erfordert also viel geringere Regenerierungsmittelmen gen. Der Preis des entsalzten Wassers erfährt dadurch eine Verminderung. Der zusätzliche Aufwand für den Bau eines Kohlensäure-Entfernungsturmes lohnt sich meist nur für größere Anlagen mit Stundenleistungen, die über 5–10 m³ liegen.

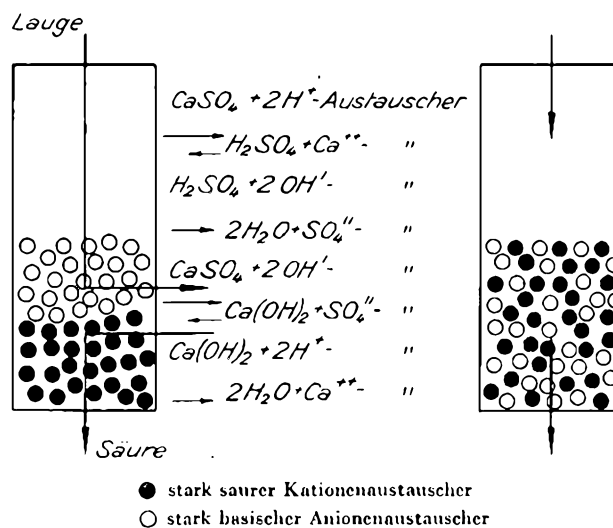


Abb. 8. Mischbettenentsalzung. In Regeneration: Austauscher getrennt; im Betrieb: Austauscher gemischt. Erreichbare Reinheiten: Restionengehalt unter 0,1 mg/l (SiO_2 unter 0,03 mg/l)

Mit zwei Säulenanlagen für die Wasserentsalzung kann bereits ein verhältnismäßig reines Wasser erhalten werden. Wird jedoch ein Wasser höchster Reinheit verlangt, so muß es nach der vor einigen Jahren entwickelten Methode der Mischbettentsalzung behandelt werden. Eine Anlage nach dem *Mischbettverfahren* enthält einen stark sauren Kationenaustauscher und einen stark basischen Anionenaustauscher in inniger Mischung (Abb. 8). Das Wasser durchfließt die Austauscherschicht von oben nach unten. Der Kationenaustauscher erzeugt dabei aus den Neutralsalzen die entsprechenden freien Säuren, wie dies für die Zweisäulenanlage schon beschrieben worden ist. Während aber bei einer Zweisäulenanlage die gebildete freie Säure im Kationenaustauscher erhalten bleibt und durch ihren Regenerationseffekt verhindert, daß die Kationen vollständig aufgenommen werden, wird sie im Mischbett am Orte ihrer Entstehung durch den Anionen-

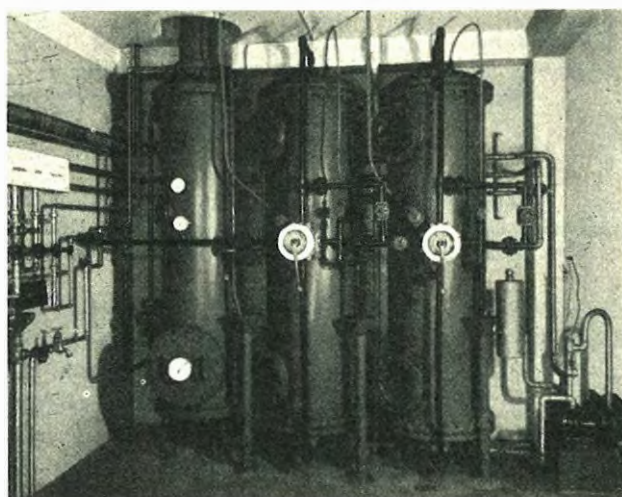


Abb. 9. Wasserentsalzung für Elektrokessel

austauscher aufgenommen. Die Gleichungen auf Abb. 8 geben den Reaktionsmechanismus wieder. Die Mischbettanlage besitzt die gleiche Wirkung wie viele hintereinandergeschaltete Zweisäulenanlagen. Das Reaktionsgleichgewicht verschiebt sich vollkommen nach der Seite der Ionenaufnahme. Es entsteht ein Wasser höchster Reinheit mit elektrischen Widerständen bis zu 20 Millionen Ohm/cm. Das grundsätzlich Neue an der Mischbettentsalzung besteht darin, daß die Mischung der beiden Austauschermaterialien nach ihrer Sättigung mit Ionen wieder in ihre beiden Komponenten getrennt werden kann.

Diese Trennung läßt sich mit Hilfe des verschiedenen spezifischen Gewichtes von Kationen- und Anionenaustauschern erreichen. Wenn in die mit der Austauschermischung gefüllte Anlage von unten Wasser einfließt, so steigt der spezifisch leichtere Anionenaustauscher nach oben und lagert sich auf dem schwereren Kationenaustauscher ab. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, den Kationenaustauscher mit Säure und den Anionenaustauscher mit Lauge getrennt voneinander zu

regenerieren. Nach beendeter Regeneration mischt man die Austauscher wieder mit Druckluft. Die Abb. 9 und 10 zeigen Mehrsäulen- und Einsäulen-Entsalzungsanlagen.

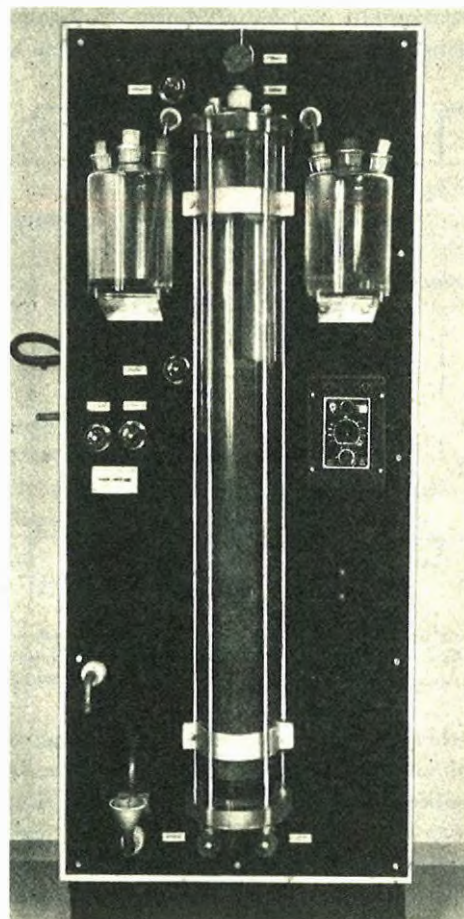


Abb. 10. Einsäulenentsalzung 100 l/h

Als Maßstab für die Reinheit des entsalzten Wassers hinsichtlich ionisierter Substanzen verwendet man die Bestimmung des elektrischen Widerstandes mit einer WHEATSTONESchen Brücke. Abb. 11 zeigt eine solche

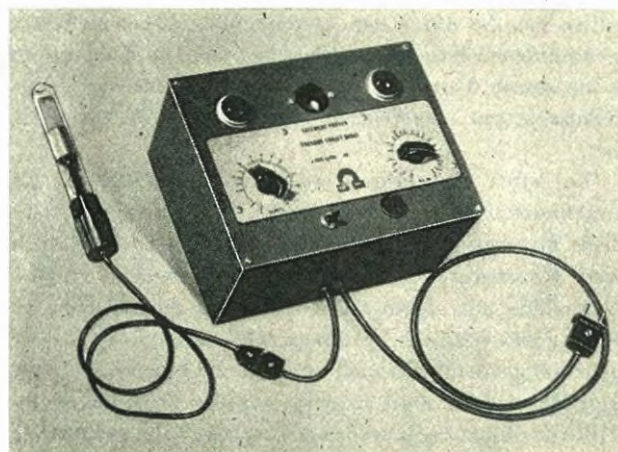


Abb. 11. Leitwertprüfer

Apparatur, welche mit einem optischen Signalgerät ausgerüstet ist. Solange der verlangte, auf der Meßbrücke eingestellte elektrische Widerstand nicht unterschritten wird, brennt ein grünes Licht. Wenn die Signalapparatur auf rotes Licht umschaltet, muß die Entsalzungsanlage außer Betrieb genommen und regeneriert werden.

Welches Entsalzungsverfahren man wählt, hängt einerseits von der verlangten Reinheit des Wassers, andererseits von den Installations- und Betriebskosten ab. Zur Erzeugung kleinerer Wassermengen (bis zu etwa 20 m³/Tag) werden heute fast ausschließlich Mischbettanlagen eingesetzt, weil sich diese durch folgende Eigenschaften auszeichnen: sehr große Wasserreinheit, Neutralisation der Regenerationswässer innerhalb der Entsalzungsanlage, geringer Raumbedarf, kurze Regenerationszeit

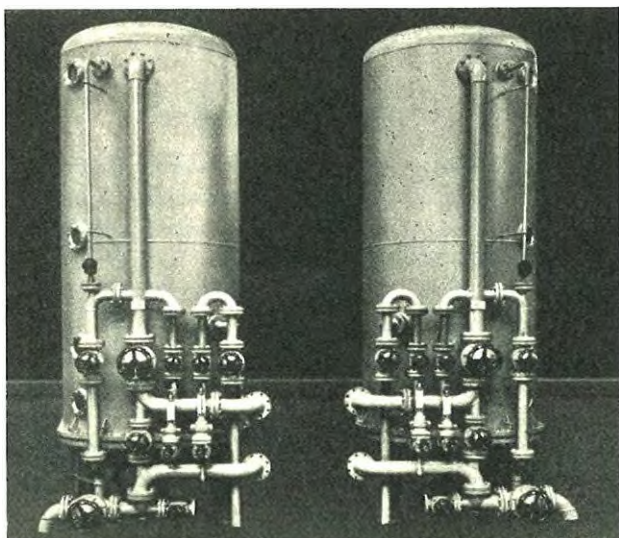


Abb. 12. Zwillingsmischbettentsalzung, Leistung je 35 t/h

(etwa 1 bis 1 1/2 Stunden), Unempfindlichkeit gegen Belastungsschwankungen.

Das durch Mischbettentsalzungsanlagen erzeugte Wasser ist pro m³ etwas teurer als das durch Mehrbettanlagen aufbereitete. Die Preisdifferenz spielt aber, wenn es sich nicht um sehr große Anlagen handelt, keine bedeutende Rolle.

Wasserentsalzungsanlagen werden heute für chemische und pharmazeutische Fabriken, Forschungsinstitute und andere Betriebe gebaut, welche größere Mengen an reinem Wasser benötigen. Sie ersetzen die bisher gebauten Destillationsanlagen sehr weitgehend. Für die Aufbereitung des Speisewassers von Hochdruckdampfzeugern sind in den letzten Jahren ebenfalls zum Teil sehr große Anlagen gebaut worden. Abb. 12 zeigt eine Zwillingsmischbettentsalzungsanlage für eine Produktion von 70 t Speisewasser pro Stunde für einen 100-atü-Hochdruckkessel²⁰⁻²² (Tab. 1).

²⁰ J. BÜCHI und M. SOLIVA, *Pharm. Acta Helv.* 29 (1954) 221-30.

²¹ R. KUNIN und F. X. MCGARVEY, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 734-40.

²² S. B. APPLEBAUM, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 985-8.

Tab. 1. Betriebskosten für die Entsalzung (mittlere Werte)

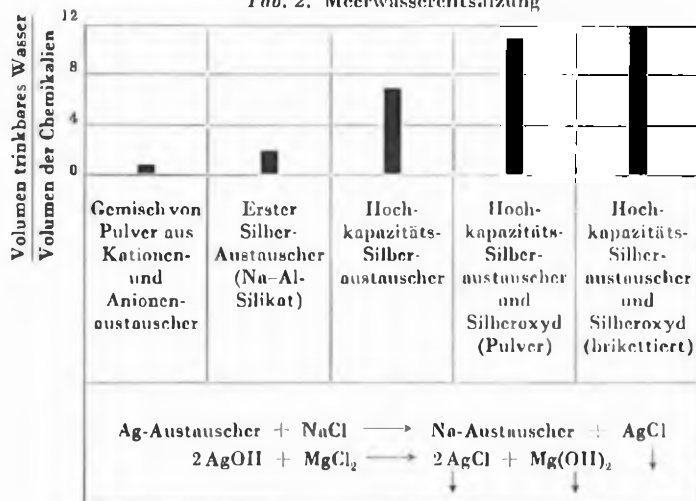
Austauscher	Regeneriermittel und Preis pro 1°fr. und m ³	Kosten für Entfernung von 1°fr. und 1 m ³ Wasser		
1. stark saurer Kationen-austauscher	30-35 g H ₂ SO ₄ 93 % Preis etwa 20 Rp./kg od.: 40-50 g HCl 30 % Preis etwa 18 Rp./kg	0,6 bis 0,7 Rp. 0,72 bis 0,8 Rp.		
2. schwach basischer Anionen-austauscher Entfernung von SO ₄ , Cl	18-20 g Soda wasserfrei Preis etwa 30 Rp./kg	0,54 bis 0,60 Rp.		
3. stark basischer Anionen-austauscher Entfernung von SO ₄ , Cl, SiO ₂ , HCO ₃	20-30 g NaOH fest (als 30prozentige technische Lauge) Preis etwa 40 Rp./kg	0,8 bis 1,2 Rp.		
Beispiel	Kosten			
	Kationen-austauscher	schwach basischer Anionen-austauscher	stark basischer Anionen-austauscher	
Wasser 20°fr. Kationen 5°fr. SO ₄ + Cl 15°fr. HCO ₃	20 × 0,7 = 14 Rp.	5 × 0,6 = 3 Rp.	20 × 1 = 20 Rp.	

2.3. Meerwasseraufbereitung

Die ersten hierfür brauchbaren Vorrichtungen wurden im letzten Kriege für in Seenot geratene Flieger entwickelt. Regenerierbare Entsalzungsanlagen sind für die Meerwasserentsalzung nicht verwendbar. Im Gegensatz zu den meisten anderen Ionenaustauschprozessen, bei denen verhältnismäßig kleine Konzentrationen an Ionen zu entfernen sind, handelt es sich bei Meerwasser um die Entfernung von Salzmenngen, die in der Größenordnung von 30 g/l liegen. Regenerierbare Austauscherapparaturen werden durch den Salzgehalt des für die Spülung erforderlichen Wassers bereits erschöpft. Sie können deswegen keine nutzbare Ausbeute an entsalztem Wasser liefern. Eine Lösung des Problems war nur mit einmal verwendbaren und dann zu verwerfenden Austauscherpatronen möglich. Die zuerst ausprobierten Mischungen aus Kationenaustauscher- und Anionenaustauscherharz gaben verhältnismäßig schlechte Ausbeuten an entsalztem Wasser. Durch die Verwendung von Silberaustauschern ist die Gewinnung von 12 Volumenteilen Reinwasser pro Volumenteil Austauscherharz möglich geworden (Tab. 2). Dem mit Silberionen regenerierten Austauscherharz wird Ag₂O beigemischt. Bei der Entsalzung von Meerwasser spielen sich dann folgende Reaktionen ab:



Tab. 2. Meerwasserentsalzung



2.4. Entsalzung von Zuckersäften

Der Trockenrückstand des Zuckerdicksaftes besteht zu etwa 91% aus Zucker, der Rest aus anorganischen Salzen und organischen Verunreinigungen. Diese erschweren die Kristallisation des Zuckers und erhöhen den in der Melasse enthaltenen unkristallisierbaren Zuckeranteil. Nach dem gleichen Prinzip, wie es bereits für die Wasserentsalzung beschrieben worden ist, lassen sich die Zuckersäfte so entsalzen, daß nicht nur ein außerordentlich reines Produkt erhalten werden kann, sondern daß auch die Ausbeute verbessert wird. Der Zuckergehalt des Verdampfungsrückstandes der Dünnsäfte läßt sich durch das Ionenaustauschverfahren von etwa 91% auf 98,5% steigern. In verschiedenen Ländern sind heute Zuckerentsalzungsanlagen in Betrieb. Soweit Erfahrungen bekannt sind, gestatten diese Anlagen eine Erhöhung der Ausbeute an kristallisierbarem Zucker um etwa 10%. Neben der Verhinderung von Inversionserscheinungen innerhalb der Kationenaustauschersäule spielt die Entfernung der aus der Zuckerlösung adsorbierten, organischen Substanzen bei der Regeneration der Anionenaustauschersäulen die wichtigste Rolle. Eine ausgedehnte Patentliteratur neuesten Datums zeigt, daß auf diesem Gebiet noch sehr viele Probleme zu lösen sind.

In der pharmazeutischen Industrie wurden für die Reinigung spezieller Zucker mit außerordentlich gutem Erfolg Gemischbettentsalzungsanlagen verwendet. Für pharmazeutische Produkte ist das Verfahren des Ionenaustausches in fast allen Fällen lohnend. Bei der Entsalzung von Rohr- und Rübenzucker spielen die Preisverhältnisse für die Roh- und Reinprodukte wie auch für die Regenerationsmittel eine wesentlich größere Rolle²³⁻²⁵.

²³ M. VON LILLIENSKIOLD, *Zucker* 6 (1953) 483-6.

²⁴ H. RENTSCHLER und H. TANNER, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 44 (1953) 507-13.

²⁵ A. M. NEUBERT, D. W. GRAHAM, J. L. HENRY, J. F. BREKKA und C. L. BEARDSLEY, *J. Agric. Food Chem.* 2 (1954) 30-6.

²⁶ A. ANTONIOLI, *Ann. Chim.* 43 (1953) 448-52.

25. Glycerin

Das nach dem TWITCHELL- und dem Autoklavenverfahren anfallende, etwa 10-12prozentige Glycerinwasser enthält eine große Zahl von organischen und anorganischen Verunreinigungen. Da die Destillation von Glycerin, verbunden mit der Vorreinigung, ein sehr teurer Prozeß ist, lohnt sich die Entsalzung durch Ionenaustauscheranlagen. Durch Kombination von Mehr- und Gemischbettentsalzungsanlagen läßt sich ein Glycerin nach den Vorschriften der Pharmakopoe herstellen. Besondere Beachtung ist der Vorreinigung des Glycerins zu schenken, um eine zu schnelle Verschmutzung der Ionenaustauscher zu vermeiden. Die seit einigen Jahren in Betrieb befindlichen Ionenaustauscheranlagen liefern in der Mehrzahl gute Betriebsergebnisse. Das durch sie erzeugte Glycerin ist reiner und billiger als das durch Destillation gewonnene^{26, 27}.

2.6. Wein- und Fruchtsäfte

Durch Entsäuerung von zu stark säurehaltigen Weinen und Fruchtsäften durch Anionenaustauscher lassen sich angenehmer schmeckende und besser verträgliche Produkte herstellen. Man kann einen Teil des Weines mit einem schwach basischen Anionenaustauscher behandeln und mit der genügenden Menge des unbehandelten Produktes verschneiden. Zu weit gehende Entfernung von Säure ist jedoch zu vermeiden, da zuviel entsäuerte Weine und Säfte schal schmecken und weil ihre Haltbarkeit ungünstig beeinflußt wird. Zur Herstellung von Konzentraten wird die teilweise Entsalzung und Entsäuerung im Ionenaustausch ebenfalls industriell angewendet. Eine ganze Reihe betrieblicher Anlagen liefern gute Ergebnisse (unveröffentlichte Betriebsergebnisse der Firma Theodor Christ, Basel, und^{28, 29}).

2.7. Branntweine

Über die Aufbereitung fehlerhafter Branntweine durch Ionenaustauscher ist eine ausführliche Arbeit von H. RENTSCHLER und H. TANNER¹⁰ erschienen. Sie zeigt, daß fehlerhafte Branntweine durch Behandlung mit Ionen-

²⁷ J. CARSON und H. OLCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 2257-9.

²⁸ K. T. WILLIAMS et al., *J. Assoc. Off. Agric. Chemists* 32 (1949) 698-705.

²⁹ A. HULME, *Nature* 171 (1953) 610-1.

³⁰ M. BORCHI, *Ind. Saccarif. Ital.* 44 (1951) 21-8.

³¹ *Ion Exchange Purification of Sugar*, U.S. Pat. 2635061 (April 14, 1953).

³² J. H. PAYNE, H. P. KORTSCHAK und R. F. GILL, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 1411-21.

³³ R. J. BROWN, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 610-4.

³⁴ J. P. BARTZ, U.S. Pat. 2526111 (Oct. 17, 1950).

³⁵ C. A. FORT und B. A. SMITH, *Sugar J.* 1953, 16-25.

³⁶ D. M. STRONQUIST und A. C. REENTS, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 1065-70.

³⁷ S. E. ZAGER und T. C. DOODY, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 1070-3.

³⁸ R. H. CAUSE, U.S. Pat. 2500171 (March 14, 1950).

³⁹ D. ONGARO, *Riv. Viticolt. Enol.* 3 (1950) 277-83.

⁴⁰ H. RENTSCHLER und H. TANNER, *Mitt. Lebensm. Hyg.* 44 (1953) 507.

austauschern in vielen Fällen zu vollwertigen Erzeugnissen aufgearbeitet werden können. Flüchtige Säuren, wie Essigsäure, schweflige Säure, Mercaptane, können mit Hilfe von Anionenaustauschern beseitigt werden. Fe^{+++} , Cu^{++} , Zn^{++} entfernt man durch Kationenaustauscher, zu hohen Extraktgehalt durch Entsalzung mit Kationen- und Anionenaustauschern.

2.8. Streptomycin

Der Schimmelpilz *Streptomyces griseus* erzeugt in einer geeigneten Nährlösung das Streptomycin. Die Gewinnung und Reinigung des Streptomycins erfolgte früher durch Adsorption über Aktivkohle und andere Adsorptionsmittel. Dabei war die Ausbeute ziemlich schlecht (etwa 30%). Das Streptomycin läßt sich mit sehr gutem Erfolg direkt aus der Nährlösung an einen schwach sauren Kationenaustauscher adsorbieren. Man verwendet mit Vorteil einen Carboxylgruppenaustauscher, z. B. Amberlite IRC-50. Durch Regeneration des mit Streptomycin gesättigten Austauscherharzes durch verdünnte Mineralsäuren kann das Streptomycin quantitativ gewonnen werden. Außer Streptomycin werden heute auch verschiedene andere Antibiotika mit Hilfe von Ionenaustauschern gereinigt⁴¹⁻⁴⁶.

2.9. Metallrückgewinnung

Auf dem Gebiete der Reinigung, Konzentration, Trennung und Rückgewinnung von Schwermetallionen gewinnen Ionenaustauschverfahren immer mehr an Bedeutung.

In der galvanischen Industrie werden bedeutende Mengen an Chrom verarbeitet. Die Chromsäurebäder müssen nach einiger Zeit infolge der sich darin anreichenden Verunreinigungen an Metallionen, insbesondere Al^{+++} , Fe^{+++} , Cu^{++} , Mn^{++} , erneuert werden. Eine Wiedergewinnung der Chromsäure auf chemischem Wege ist nicht rentabel. Wenn man gebrauchte Chromsäurebäder verdünnt und die Lösung durch eine Säule leitet, welche mit einem stark sauren Kationenaustauscher in der H^+ -Form gefüllt ist, so werden die metallischen Verunreinigungen praktisch vollständig vom Austauscherharz festgehalten. Das Chromsäure-Anion hingegen passiert die Säule ungehindert. Die gereinigte Chromsäurelösung kann in das Verchromungsbad zurückgeführt werden. Dieses Verfahren ist erst seit der Einführung von Kationenaustauschern auf Polystyrolbasis möglich

geworden, welche gegen eine 10prozentige Chromsäurelösung beständig sind.

In größeren galvanischen Betrieben können die Chromsäureverluste im Spülwasser ganz beträchtlich sein. Die gesammelten Spülwässer lassen sich durch einen stark basischen Anionenaustauscher, wie z. B. Amberlite IRA-410 oder noch besser den großporigen Anionenaustauscher Amberlite IRA-401, behandeln. Sie durchlaufen die Austauschersäule, welche entweder mit Natriumhydroxyd oder Natriumsulfat regeneriert wird. Aus dem Spülwasser werden nur die Chromationen, nicht aber die anderen metallischen Verunreinigungen entfernt. Wenn man die freie Chromsäure zurückgewinnen will, muß man die das Na_2CrO_4 enthaltende Regenerierlösung durch einen stark sauren Kationenaustauscher fließen lassen.

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hängt von den jeweiligen Preisen für Natriumhydroxyd und Natriumsulfat ab. Die Regeneriermittelkosten sind beim Natriumsulfatverfahren kleiner. Andererseits kann man entsalztes Wasser erzeugen, wenn man mit Natriumhydroxyd arbeitet. Solches entsalztes Wasser läßt sich im galvanischen Betrieb mit großem Vorteil anwenden. Ein entscheidender Faktor bei der Projektierung einer Ionenaustauscheranlage für die Rückgewinnung von Schwermetallen ist sehr oft die Abwasserfrage. Das Problem der Schwermetallentfernung aus Abwasser kann in vielen Fällen mit einer Ionenaustauscheranlage elegant gelöst werden⁴⁷⁻⁵⁰.

Besonders gefährlich sind kupferhaltige Abwässer, wie sie z. B. in der Kupferkunstseide-Industrie in großen Mengen anfallen. Die Wirtschaftlichkeit der Herstellung von Kupferkunstseide ist außerdem sehr stark abhängig von der Rückgewinnung des Kupfers. Durch einen schwach sauren Kationenaustauscher, wie Amberlite IRC-50, läßt sich das Kupfer aus dem alkalischen Wasser des ersten Waschprozesses beinahe quantitativ zurückhalten. Die Regeneration des Austauschers erfolgt mit fast 100prozentiger Ausbeute durch verdünnte Schwefelsäure. Pro Liter Amberlite IRC-50 können bis zu 70 g Kupfer adsorbiert werden. Die Wiedergewinnung des Kupfers aus der Regenerierlösung erfolgt elektrolitisch.

Die Rückgewinnung von Zink aus den Waschwässern der Kunstseidenindustrie wurde ebenfalls mit Erfolg ausgeführt.

Die Zink und Natrium enthaltenden Spülwässer werden durch einen mit Schwefelsäure regenerierten, stark sauren Kationenaustauscher geleitet. Die bei der Regeneration mit Schwefelsäure zurückerhaltene Zinksulfatlösung kann nach Konzentrierung in die Bäder zurückgeführt werden.

⁴¹ H. W. RHODEHAMEL et al., *Science* 3 (1950) 2879.

⁴² Improvements in or Relating to a Process for the Separation of Histamine from Streptomycin, Brit. Pat. 625146.

⁴³ B. E. LEACH und C. M. TEETERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 73 (1951) 2794-7.

⁴⁴ G. A. GRANT, U.S. Pat. 2479832.

⁴⁵ Recovery of Antibiotic Substances, Brit. Pat. 638664 (June 14, 1950).

⁴⁶ C. V. ST. JOHN, D. E. FLICK und J. B. TEPE, *Anal. Chem.* 23 (1951) 1289-91.

⁴⁷ D. E. BLOODGOOD und A. STRICKLAND, *Water Sewage Works* 97 (1950) 28-32.

⁴⁸ S. WATSON, *Sewage Ind. Wastes* 25 (1953) 921-3.

⁴⁹ L. GILBERT, W. MORRISON und F. KAHLER, *Proc. Amer. Electroplaters' Soc.* 39 (1952) 31-54.

⁵⁰ C. PAULSON, *Metal Progr.* 64 (1953) No. 2, p. 84-7.

2.10. Katalyse mit Hilfe von Ionenaustauschern

Erst kurz vor dem letzten Weltkrieg wurden Austauschermaterialien auf Kunstharzbasis zum erstenmal systematisch als Katalysatoren ausprobiert. Prinzipiell ist ein Austauscher dann für katalytische Reaktionen geeignet, wenn er das katalytisch wirksame Ion als Gegenion enthält. Es kommen vor allem H^+ - und OH^- -Ionen als Gegenionen in Frage. Die Katalysatoren auf Ionenaustauscherbasis lassen sich leicht vom Reaktionsprodukt trennen, weil die katalytisch wirksamen Ionen auf dem Austauscherharz fixiert sind. Die Ausbeuten sind vielfach besser als mit den herkömmlichen Methoden, weil oft störende Nebenreaktionen vermieden werden können. Folgende Prozesse sind bereits technisch in größerem Maßstab durchgeführt worden: Hydrolyse von Rohrzucker, Maltose, Essigsäure-Äthylester, Galacturonsäure-Äthylester, Polyvinylacetat usw. Kondensations- und Additionsreaktionen, z. B. Veresterungen von Essigsäure, Oxalsäure, Benzoesäure mit Methanol, Butanol und sogar mit höheren Alkoholen; Aldolkondensationen lassen sich ebenfalls mit sehr guten Ausbeuten durchführen. Ferner können Ionenaustauschermaterialien für Umesterungen, Wasseranlagerungen, Wasserabspaltungen und Verseifungen angewendet werden. Die Gründe, warum sich katalytische Ionenaustauscherreaktionen in der Technik nicht in größerem Maßstab eingeführt haben, liegen u. a. in der Verschmutzung der Austauscherharze, welche eintreten kann, wenn sie häufig eingesetzt werden. Die Reinigung oder der eventuell notwendige Neukauf der Harze ist in vielen Fällen unrentabel gegenüber anderen Verfahren. Die Temperaturbeständigkeit, speziell der Anionenaustauschermaterialien, ist bei vielen Reaktionen ungenügend. Es werden neue Ionenaustauscherharze entwickelt, welche bessere Temperaturbeständigkeit und geeignete Korngrößen haben. Zurzeit sind aber die Preise dieser Austauscherharze für die Anwendung außerhalb des Laboratoriums noch zu hoch⁵¹⁻⁵².

2.11. Anwendung von Ionenaustauschern in der Medizin

Durch überschüssige Salzsäure wird die Bildung von Magen- und Zwölffingerdarmgeschwüren begünstigt. Es lag nahe, die Geschwürbildung durch Verabreichung

magenlöslicher Kapseln von feingepulvertem Anionenaustauscherharz zu bekämpfen. Die Methode scheint wirksamer zu sein als die sonst übliche Behandlung mit Natrium-Bicarbonat oder Aluminiumhydroxyd. Die bessere Wirksamkeit der Ionenaustauscherharze beruht möglicherweise darauf, daß die Pepsinwirkung unterbunden wird. Die Harzbehandlung hat bereits ziemlich verbreitete Anwendung gefunden⁵³⁻⁵⁵.

Mit Hilfe von Carboxylgruppenaustauschern ist es möglich, eine Bekämpfung von Ödemen durchzuführen. Wenn die Nieren nicht mehr in der Lage sind, Natriumsalze in genügender Menge auszuschcheiden, ergeben sich unzulässige Salzanreicherungen in den Geweben der Patienten. Diese führen zu anormalen Schwellungen der Gewebe, verbunden mit hohem Blutdruck. Mit Hilfe eines Carboxylgruppenaustauschers, welcher teilweise in der Form der freien Säure und teilweise als Kaliumsalz in täglichen Mengen von etwa 30-50 g eingenommen werden muß, läßt sich verhindern, daß mehr Natrium vom Organismus aufgenommen wird, als zulässig ist⁵⁷⁻⁷⁰.

Durch die Anwendung von Kationen- und Anionenaustauscherharzen im Gemischtbett kann man heute eine pasteurisierbare Plasmaproteinlösung herstellen. Diese Lösung ist frei von Hepatitis erzeugenden Viren und hat gegenüber dem Trockenplasma, besonders gegenüber Mischplasma, wesentliche Vorteile. Besonders interessant ist bei dem Verfahren, daß sich als Nebenprodukt γ -Globulin gewinnen läßt⁷¹.

2.12. Weitere Anwendungsgebiete

Aus der rasch wachsenden Literatur sieht man, daß an der Erprobung neuer Verfahren intensiv gearbeitet wird, so z. B. an der Isolierung und Trennung von Aminosäuren, der Trennung von seltenen Erden mit automatisch arbeitenden Anlagen⁷², der Konzentrierung von radioaktiven Ionen usw. Von Interesse in der Technik ist auch das «Ion-Exclusion»-Verfahren^{73, 74}. Da es kein Ionenaustauschverfahren ist, soll es in diesem Zusammenhang nicht behandelt werden.

Die vorstehenden Ausführungen geben nur einen Ausschnitt aus der Technik des Ionenaustausches. Zweifellos wird sich dieses Gebiet rasch entwickeln und in Zukunft weitere große Möglichkeiten eröffnen.

⁵¹ H. DEUEL, J. SOLMS, L. ANYAS-WEISZ und C. HUBER, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1849.

⁵² IG Farbenindustrie, DBP 882 091 (1942).

⁵³ IG Farbenindustrie, DBP 882 091 (1942).

⁵⁴ IG Farbenindustrie, Anmeldungen 1942 und 1943.

⁵⁵ M. J. ASTLE und R. W. ETHERINGTON, *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 2871.

⁵⁶ F. HELFFERICH, *Angew. Chem.* 66 (1954) 241.

⁵⁷ D. BÜHLER, R. THOMAS und C. WANG, *Anal. Chem.* 26 (1954) 1248-9.

⁵⁸ B. CHASE und J. WALKER, *J. Chem. Soc.* 1953, 3518-25.

⁵⁹ D. COTTLE, U.S. Pat. 2 678 332 (May 11, 1954).

⁶⁰ G. DURR, *C. R.* 237 (1953) 1012-4.

⁶¹ J. PAULSON und F. DEATHERAGE, *J. Biol. Chem.* 205 (1953) 909-15.

⁶² S. BERNHARD, E. GARFIELD und L. HAMMETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 76 (1954) 991-2.

⁶³ H. L. SEGAL, H. A. FRIEDMAN, E. E. ELLIS und J. S. WATSON, *Amer. J. Digest. Diseases* 17 (1950) 293-6.

⁶⁴ C. W. WINTS, M. E. REHFUSS et al., *J. Clin. Investigation* 29 (1950) 37-45.

⁶⁵ J. WEISS, *Rev. Gastroenterology* 15 (1948) 826.

⁶⁶ A. A. HALL und C. J. HORNISHEN, *Rev. Gastroenterology* 16 (1950) 181-7.

⁶⁷ E. W. MCCLESNEY, W. DOCK und M. L. TAINTER, *Medicine* 1951, 183-95.

⁶⁸ E. W. MCCLESNEY, *J. Amer. Med. Ass.* 146 (1951) 199-209.

⁶⁹ L. IRWIN et al., *J. Clin. Investigation* 28 (1949) 1403-11.

⁷⁰ W. R. PENMAN, *Amer. J. Med. Sci.* 222 (1951) 193-6.

⁷¹ H. WITSCHMANN und P. KISTLER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1954) 1767.

⁷² *Chemical Processing* 17 (1954) No. 5, 14-5, 48-9.

⁷³ W. C. BAUMAN, U.S. Pat. 2 684 331 (July 20, 1954).

⁷⁴ Dow Chemical Co., Brit. Pat. 709 550 (May 26, 1954).