

KINETIK DES IONENAUSTAUSCHES VII.*
 SYSTEME $\text{Cl-SO}_4\text{-OH}$
 AN STARKBASISCHEN ANIONENAUSTAUSCHERN

V. TALÁŠEK, J. ELIÁŠEK und V. SMĚTÁK

*Institut für Wärmetechnik,
 Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 23. Juli 1970

Während an Kationenaustauschern im Bereich der Gel- und Filmdiffusion die kinetischen Differentialmessungen, die die Änderung der Diffusionsgeschwindigkeiten mit der Zusammensetzung der Austauschphase und der Richtung des Austausches^{1,2} und gleichzeitig den Einfluß der Selektivitätsänderungen und der Wassermithführung auf die Austauschkinetik^{3,4} aufzeigen, fehlen bisher an Anionenaustauschern ähnliche Messungen. Zweck dieser Arbeit war die Erläuterung der Auswirkung dieses Einflusses auf die Austauschkinetik in den Systemen $\text{Cl-SO}_4\text{-OH}$ und Cl-SO_4 und der Vergleich des kinetischen Verhaltens des gelartigen mit dem makroporösen Anionenaustauscher.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die für die Gleichgewichts- und kinetischen Messungen und für Analysenzwecke erforderlichen Lösungen wurden aus analysenreinen Chemikalien hergestellt. Es wurden starkbasische Anionenaustauscher Dowex 1 X 8 vom Gel-Typ (Dow Chemical Company) und der makroporöse Anionenaustauscher Lewatit MP-500 (Bayer-Werke) herangezogen. Zu den bei konstanter Gesamtkonzentration der Außenlösung 1 val/l durchgeführten kinetischen Messungen diente die Fraktion in Cl-Form mit einem Durchmesser des gequollenen Korns von $5,7 \cdot 10^{-2}$ cm bei Dowex 1 X 8 und $9,0 \cdot 10^{-2}$ cm bei Lewatit MP-500. Bei der Elution des Ionenaustauschers wurde der Gehalt an OH^- , bzw. Cl^- -Ionen im Eluat titrimetrisch bestimmt. Aus den gewonnen Angaben wurde der Selektivitätskoeffizient K_D nach der Beziehung

$$K_D = (\bar{X}_B^a \cdot X_A^b) / (X_B^a \cdot \bar{X}_A^b) \quad (1)$$

berechnet, wo X_A , X_B , bzw. \bar{X}_A , \bar{X}_B die Äquivalenzbrüche der Ionen A und B in der Lösung, bzw. im Ionenaustauscher, a , b ihre Wertigkeit bezeichnen. Die Durchführung der Gleichgewichts-, Transport- und kinetischen Messungen stand in Übereinstimmung mit den bereits früher an Kationenaustauschern durchgeführten Experimenten^{4,5}. Aus den graphisch abgelesenen Halbwertzeiten des Austausches $t_{1/2}$ wurde der Diffusionskoeffizient für die Diffusion durch das Ionenaustauscherteilchen aus der Beziehung

$$D = r^2 / 4\pi^2 t_{1/2} \quad (2)$$

berechnet, wo r den Halbmesser des gequollenen Anionenaustauscherteilchens in Cl-Form bezeichnet. Sämtliche Messungen wurden mit Bezug auf die Temperatur von 20°C durchgeführt.

* VII. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 77 (1971).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Selektivitätsabhängigkeiten sind in Abb. 1 angeordnet. Bei den Systemen Cl-SO₄-OH erhöht sich der Selektivitätskoeffizient mit wachsender Vertretung des selektiveren Ions in der Austauschphase. Im System Cl-SO₄ ist am gelartigen und makroporösen Anionenaustauscher das Chlorid selektiver gebunden. Die Präferenz des Chloridions wird durch Sinken der SO₄²⁻-Ionenaktivität bei hohen Lösungskonzentrationen verursacht, da bei unter 0,4 val/l liegenden Konzentrationen in ähnlichen Systemen vorzugsweise das Sulfation in Übereinstimmung mit dem Valenzeinfluß erfaßt wurde⁶. Am gelartigen Anionenaustauscher sank der Selektivitätskoeffizient mit sich erhöhender Vertretung des Chloridions in der Austauschphase. Am makroporösen Anionenaustauscher verläuft der Selektivitätskoeffizient bei $\bar{X}_{Cl} \rightarrow 0,5$ mit einem markanten Minimum. Die hohe Selektivität bei $\bar{X}_{Cl} \rightarrow 0$ entspricht der Tendenz des eintretenden Ions, die Stellen der hohen Ladungsdichte einzunehmen, und deckt sich mit den Vorstellungen hinsichtlich der Anordnung der makroporösen Ionenaustauscher⁷.

Die Angaben hinsichtlich des Wassertransportes in den untersuchten Systemen sind in Abb. 2 angeführt. In allen Systemen zeigt sich ein ausgeprägtes Minimum, das sich in das Cl⁻-Ion bei $\bar{X}_{Cl} \rightarrow 0,5$ enthaltenden Systemen vorfindet, nur im System SO₄-OH ist es in der Austauschphase zur niedrigeren Vertretung des Sulfations hin verschoben. Die Unterschiede in der Wassermitführung zwischen den reinen Ionenformen sind im Vergleich mit den Verhältnissen an den Kationenaustauschern⁵ sehr geringfügig. Die makroporösen Anionenaustauscher weisen höhere Werte des Wassertransportes auf als die Anionenaustauscher mit Gelstruktur. Die Ergebnisse der kinetischen Messungen in den Systemen Cl-OH und SO₄-OH an Dowex 1 X 8 sind in Abb. 3 a, b übersichtlich angeordnet. Die kinetischen Veränderungen in beiden Systemen stimmen hinsichtlich des Verlaufs sowie der absoluten Werte der Integral-Diffusionskoeffizienten fast überein.

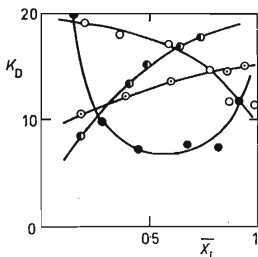


ABB. 1

Abhängigkeiten der Selektivitätskoeffizienten K_D von der Zusammensetzung der Austauschphase

○ K_{OH}^{Cl} von \bar{X}_{Cl} , ● $K_{OH}^{SO_4}$ von \bar{X}_{SO_4} ,
○ $K_{SO_4}^{Cl}$ von \bar{X}_{Cl} für Dowex 1 X 8, ● $K_{SO_4}^{Cl}$
von \bar{X}_{Cl} für Lewatit MP-500.

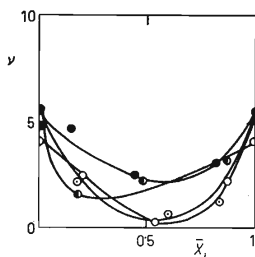


ABB. 2

Abhängigkeit des Wassertransportes ν (mol H₂O/val) von der Zusammensetzung der Austauschphase

Die Bezeichnung der Systeme in Übereinstimmung mit Abb. 1.

Die Diffusionsgeschwindigkeiten des Gesamtaustausches in der Richtung der sich erhöhenden Vertretung beider Gegenionen in der Austauscherphase sind in beiden Systemen ziemlich hoch und nur wenig verschieden von den Werten der Diffusionsgeschwindigkeiten bei $\bar{X}_{OH} \rightarrow O$ in derselben Austauschrichtung. Durch diese Angaben wird die allgemein bekannte Tatsache bestätigt, daß die Gesamtaustauschgeschwindigkeit im von Ionen mit unterschiedlicher Beweglichkeit gebildeten System durch die Geschwindigkeit des in der Austauscherphase in Spurenkonzentrationen anwesenden Ions gelenkt wird. Derselbe Verlauf wiederholt sich bei der Richtungs-umkehr des Integralaustausches in beiden Systemen. Dem entspricht auch der erhebliche Unterschied im Verhältnis der Integral-Diffusionskoeffizienten in beiden Austauschrichtungen bei beiden Systemen. Die Verhältnisse der Differential-Diffusionskoeffizienten in beiden Austausch-

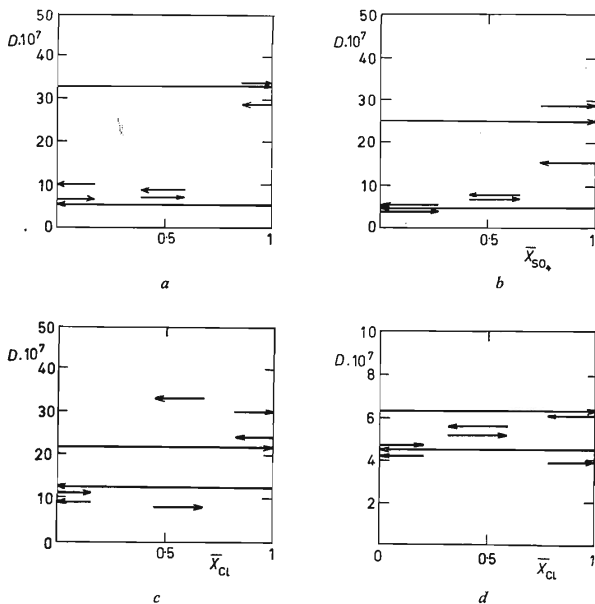


ABB. 3

Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D (cm^2/s) von der Zusammensetzung der Austauscherphase

a Cl—OH an Dowex 1 X 8, *b* SO₄—OH and Dowex 1 X 8, *c* Cl—SO₄ an Dowex 1 X 8, *d* Cl—SO₄ an Lewatit MP-500. Die Richtungen der Pfeile geben die Austauschrichtung an, ihre Längen die Größe der Änderung der Zusammensetzung der Austauscherphase.

richtungen unterscheiden sich nur wenig von eins mit Ausnahme des Intervalls $\bar{X}_{\text{SO}_4} \rightarrow 1$, bei dem die Spaltung der Diffusionsgeschwindigkeit höher ist. Dies kann der relativ kleinen Änderung der Selektivität und des Wassertransportes im System $\text{SO}_4\text{-OH}$ im gegebenen Intervall zugeschrieben werden. In beiden Systemen erfolgt in den Intervallen $\bar{X}_{\text{OH}} \rightarrow 1$ und $\bar{X}_{\text{OH}} \rightarrow 0,5$ Inversion der Differential-Diffusionsgeschwindigkeiten, die bereits früher an den Kationenaustauschern beobachtet wurde und gleichzeitig von einer Selektivitätsumkehr begleitet war^{3,4}. In beiden hier untersuchten Systemen erfolgte jedoch keine Inversion im Verlauf der Selektivitätsabhängigkeit. Als einzige mögliche Ursache für die Inversion der Diffusionsgeschwindigkeiten muß demnach auf Grund des in Abb. 2 dargestellten Verlaufs der Transportabhängigkeiten die Änderung des Vorzeichens in der Wassermitführung mit der Zusammensetzung der Austauscherphase angenommen werden. Dadurch wird die bedeutsame Rolle, die das Lösungsmittel beim Austausch im Gelbereich spielt, bestätigt.

Die kinetischen Verhältnisse im System $\text{SO}_4\text{-Cl}$ an Dowex 1 X 8 werden in Abb. 3 C dargestellt. Hier erfolgte eine wesentliche Verlangsamung der Diffusionsgeschwindigkeit des Gesamtaustausches und gleichzeitig wurde das Verhältnis der Integral-Diffusionskoeffizienten durch den Einfluß des Beweglichkeitsausgleiches beider Ionen im System verringert. Die Unterschiede der Differential-Diffusionsgeschwindigkeiten sind durchwegs sehr geringfügig. Die Diffusionsgeschwindigkeiten wurden auf diese Weise im großen und ganzen verringert und zum Unterschied von den vorhergehenden zwei Systemen im engen Intervall relativ ausgeglichen. Der Anionenaustauscher in reiner OH-Form ist stärker hydratisiert als in den beiden übrigen Ionenformen. Die Hydratisierungsverminderung ist eines der Gründe der Verlangsamung der Austauschkinetik und wurde vom Gesichtspunkt der Kationenaustauscher aus bereits erörtert^{3,8}. Die Inversion der Differential-Diffusionsgeschwindigkeiten zeigt sich in diesem System bei $\bar{X}_{\text{Cl}} \rightarrow 0,5$ und $\bar{X}_{\text{Cl}} \rightarrow 1$.

Parallel mit dem gelartigen Anionenaustauscher wurde, wie aus Abb. 3 D ersichtlich ist, dasselbe System am makroporösen Anionenaustauscher Lewatit MP-500 untersucht. Hier erfolgte durch den Einfluß des hohen Porositätsgrades bei verringertem Divinylbenzolgehalt Erhöhung der Integral-Diffusionsgeschwindigkeiten im Vergleich mit Dowex 1 X 8 um das Zwei- bis Dreifache. Die Differentialaustauschgeschwindigkeiten in beiden Austauschrichtungen sind die niedrigsten bei niedrigerem Cl^- -Ionengehalt im Austauscher und ziemlich erhöht bei $\bar{X}_{\text{Cl}} \rightarrow 1$. Hier spielt bei fast gleicher Äquivalenzbeweglichkeit der Anionen ihre unterschiedliche Selektivität eine bedeutsame Rolle. Der Austausch verläuft in beiden Richtungen schneller, wenn in der Austauscherphase bei niedriger Konzentration das Ion weniger selektiv gebunden ist. Das Verhältnis der Differential-Diffusionsrandkoeffizienten in beiden Austauschrichtungen ist relativ niedrig. Im mittleren Konzentrationsintervall erfolgte im Gegenteil eine beachtliche Spaltung der Diffusionsgeschwindigkeiten, da das Verhältnis \bar{D}/\bar{D} den Wert 4 erreichte. Diese Erscheinung kann auf Grund des Verlaufs der Selektivitäts- und Wassertransportabhängigkeit in diesem System befriedigend erklärt werden, die beide bei $\bar{X}_{\text{Cl}} \rightarrow 0,5$ an Lewatit MP-500 ein Minimum durchlaufen; ihre relative Änderung ist also im gegebenen Intervall klein, eine Beobachtung, die sich im erheblichen Unterschied zwischen den Diffusionsgeschwindigkeiten in beiden Austauschrichtungen beachtlich auswirken muß. Die Inversion der Diffusionsgeschwindigkeiten erfolgt gerade in dem Intervall, bei dem die Diffusionskoeffizienten \bar{D} und \bar{D} hinsichtlich des absoluten Wertes ein Minimum, bzw. hinsichtlich der in diesem System gemessenen Diffusionsgeschwindigkeiten ein Maximum bilden. Im Vergleich mit dem gelartigen Anionenaustauscher ist also die durch Änderung der Zusammensetzung der Austauscherphase und Austauschrichtung verursachte Beeinflussung der Differential-Diffusionsgeschwindigkeiten am makroporösen Anionenaustauscher wesentlich markanter. Auch die Strukturordnung des makroporösen Anionenaustauschers ist der mannigfaltigen Gliederung der Diffusionsgeschwindigkeiten im Gelbereich, und zwar auch bei einem sterisch sonst anspruchslosen Ionenpaar, förderlich.

LITERATUR

1. Dickel G., Körner D.: Z. Physik. Chem. (Neue Folge) 58, 64 (1968).
2. Bunzl K., Dickel G.: Z. Physik. Chem. (Neue Folge) 61, 322 (1968).
3. Linkohr R.: *Dissertation*. Universität München 1969.
4. Talášek V.: diese Zeitschrift 35, 3105 (1970).
5. Dickel G., Linkohr R., Talášek V., Roschy M.: Z. Physik. Chem. (Neue Folge) 67, 210 (1969).
6. Wheaton R. M., Baumann W. C.: Ind. Eng. Chem. 43, 1088 (1951).
7. Miller J. R., Smith D. G., Marr W. E., Kressmann T. R. E.: J. Chem. Soc. 1964, 2740.
8. Sharma H. D., Jerris R. E., McMillen L. W.: J. Phys. Chem. 74, 969 (1970).

Übersetzt von F. Grundfestová.

**REMARKS CONCERNING
THE POLAROGRAPHIC BEHAVIOUR OF GALLIUM**

TRAN CHUONG HUYEN and M.KOPANICA

*J. Heyrovský Institute of Polarography, Analytical Laboratory,
Czechoslovak Academy of Sciences, Prague 1*

Received May 12th, 1970

Gallium does not yield many well developed polarographic waves¹⁻⁴ and for the analytical application the indirect polarographic techniques⁵⁻⁷ are mostly employed. In this laboratory it has been found that gallium produced a well developed wave in the medium of acetate buffer.

EXPERIMENTAL**Reagents and Apparatus**

All used solutions were prepared from r. g. chemicals. Polarographic measurements were carried out with the polarograph Polarecord E 261 (Metrohm, Herrisau, Swiss) using the Kalousek type cell with separate saturated calomel electrode. pH of the solutions examined was measured with a glass electrode using the pH meter pH-25 (Radiometer, Copenhagen, Denmark).

RESULTS AND DISCUSSION

The half-wave potential of the polarographic wave corresponding to the reduction of gallium ions in acetate buffers (Fig. 1) depends on the concentration of acetate buffer solution and on the concentration of hydrogen ions. In 0.1M acetate buffer solution, pH 3.8 the half-wave potential of gallium wave is -1.19 V (S.C.E.). In the pH interval from 3.5 to 4.2 the limiting current of the studied wave is diffusion controlled, the corresponding electrode reaction is, however, irreversible.