

GLEICHZEITIGE SORPTION EINES STARKEN UND SCHWACHEN ELEKTROLYTEN MITTELS IONENAUSTAUSCHERS

M. ŠIMEK

*Institut für analytische Chemie,
Purkyně-Universität, 611 37 Brno*

*Prof. dr. A. Okáč, korrespondierendem Mitglied der Tschechoslowakischen Akademie der
Wissenschaften zum 70. Geburtstag gewidmet.*

Eingegangen am 4. September 1972

Es wurde die Gleichgewichtsverteilung von Salpetersäure, Essigsäure und Wasser zwischen die wäßrige Phase und die Austauscherphase eines starksauren Kationenaustauschers in H^+ -Form untersucht. Wie aufgezeigt wurde, erfolgt bei gleichzeitiger Sorption eines starken und schwachen Elektrolyten gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Komponenten. Die Zusammensetzung der Austauscherphase ist dann ziemlich verschieden von der Außenlösung und hängt erheblich vom gegenseitigen Verhältnis der Komponenten ab.

Wie dargelegt wurde¹⁻⁴, können sowohl Kationen- wie Anionenaustauscher beträchtliche Mengen eines Elektrolyten sorbieren, wenn sie mit seiner Lösung in Berührung stehen. Diese Sorption wächst mit wachsender Konzentration des Elektrolyten in der Außenlösung. In der Mehrzahl der Arbeiten wird vorausgesetzt, daß die Sorption des Elektrolyten durch das Donnan-sche Gleichgewicht bestimmt wird. Die für verschiedene Zusammensetzung der Außenlösung gewonnenen Angaben bezüglich der Sorption starker und schwacher Elektrolyten ermöglichen nicht nur die Wahl optimaler Bedingungen für die Sorption und Elution bei der Trennung, sondern geben auch Informationen über die Gleichgewichte in der Austauscher- und wäßrigen Phase. Dies setzt die Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten oder des Verhältnisses der Aktivitätskoeffizienten der Komponenten in beiden Phasen voraus. Bei dem Austausch in verdünnten wäßrigen Lösungen wurde gewöhnlich vorausgesetzt, daß die Aktivitätskoeffizienten im Austauscher konstant sind. Tatsächlich wurden jedoch erhebliche Änderungen in verdünnten Elektrolytenlösungen beobachtet⁵⁻¹⁰. In konzentrierten Elektrolytenlösungen, beispielsweise in Lösungen starker Säuren in wäßrigen oder gemischten Medien, wo verschiedene Trennungen verwirklicht werden können, kann nicht vorausgesetzt werden, daß die Aktivitätskoeffizienten von Substanzen im Austauscher von der Elektrolytenkonzentration unabhängig sind.

Wie von mehreren Autoren gezeigt wurde⁵⁻¹⁰, nähert sich die Konzentration der Außenlösung des Elektrolyten ebenso wie der mittlere Aktivitätskoeffizient des sorbierten Elektrolyten dem Nullwert. Dieses Verfahren steht im Gegensatz zu Beobachtungen in wäßrigen Lösungen starker Elektrolyten, in denen sich die Aktivitätskoeffizienten bei endloser Verdünnung dem Wert Eins nähern. Nach Freeman¹¹ wird das abnormale Absinken der mittleren Aktivitätskoeffizienten im Austauscher bei sinkender Molalität der Außenlösung durch Okklusion des Elektrolyten an der Oberfläche des Austauscher und durch Sorption der Kationen durch Verunreinigungen im Austauscher verursacht. Von Glueckauf¹² wurde die Theorie befürwortet, daß die beobach-

teten Anomalien als Ergebnis der Veränderungen im Vernetzungsgrad der Austauschprobe zu betrachten sind. Von Gordon¹³ wurde jedoch gezeigt, daß sich die Mehrzahl der handelsüblichen Kationen- und Anionenaustauscher durch hohen Homogenitätsgrad auszeichnen (0,1%). Ein analoges Absinken der mittleren Aktivitätskoeffizienten wurde für verschiedene lineare Polyelektrolyte in wäßrigen Lösungen gefunden¹⁴⁻¹⁶.

Die Sorption der Lösungsmittel und das Quellen des Austauschers in wäßrigen und gemischten Medien verläuft bis zur Einstellung des Gleichgewichts, das überwiegend von der osmotischen Aktivität der freibeweglichen Gegenionen im Austauscher und vom Vernetzungsgrad abhängig ist¹¹. Die Verteilung der organischen Moleküle der Austauscher- und wäßrigen Phase ist ungleichmäßig, gewöhnlich ist der Gehalt an organischer Komponente in der Austauscherphase niedriger als in der wäßrigen^{4,12}.

In dieser Arbeit machten wir es uns zur Aufgabe, die zur Untersuchung der Selektivität des Kationenaustauschers in konzentrierten und gemischten Medien erforderlichen Informationen bezüglich der Sorption der Salpeter- und Essigsäure zu ergänzen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendeter Austauscher. Sämtliche Versuche wurden mit einem starksauren Kationenaustauscher (Katex S X 8, Forschungsinstitut für synthetische Harze und Lacke, Pardubice, Kapazität 5,20 mval auf 1 g trockenen Kationenaustauscher in H⁺-Form, Körnung im gequollenen Zustand 0,3–8 mm) durchgeführt. Das Reinigen und Zyklisieren wurde auf herkömmliche Weise¹⁷ vorgenommen und der Kationenaustauscher in H⁺-Form wurde an der Luft bei Raumtemperatur (22°C) zur Gewichtskonstant getrocknet und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Gleichzeitig mit der Kapazitätsbestimmung wurde die Bestimmung des Wassergehaltes in der bei Raumtemperatur getrockneten Vorratsprobe des Austauschers durchgeführt.

Durchführung der Sorption. In ein 100 ml-Polyäthylenfläschchen wurden 0,6 g bei 22°C getrockneter Kationenaustauscher in H⁺-Form eingewogen und nach Zugabe von 50 ml Säurelösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur (22 ± 1°C) geschüttelt. Eine genauere Einstellung der Temperatur war nicht erforderlich, da sich die Lösungsdichte bei Temperaturänderungen um 1°C nur um 0,1–0,2% ändert und der Wärmekoeffizient des Kationenaustauscherquellens sehr gering ist¹⁸. Nach Gleichgewichtseinstellung wurde der Austauscher in einen mit Öffnungen versehenen Polyäthylenstopfen übergeführt und unter mäßigem Absaugen wurde der Austauscher abfiltriert, wobei er dauernd in die Flüssigkeit getaucht war, um ein Verdampfen des Lösungsmittels aus dem Austauscher zu verhindern. Zu seinem Ausspülen aus dem Gefäß diente das Filtrat. Der Polyäthylenstopfen wurde 40 Minuten bei 2000 Umdr./min zentrifugiert, die Reproduzierbarkeit belief sich auf ±3 mg. Nach dem Wägen wurde der gequollene Austauscher in ein 100 ml-Meßglas übergeführt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Unter periodischem Durchmischen wird der Austauscher 24 Stunden abstehen gelassen. Die Lösung dient dann zur Salpeter- und Essigsäurebestimmung, die durch Titration mit 0,2M-NaOH bei potentiometrischer Indikation durchgeführt wird.

Der Gesamtwassergehalt im gequollenen und teilweise getrockneten Kationenaustauscher wurde durch Trocknen bei 105–110°C bis zur Gewichtskonstanz (2–3 Tage) bestimmt. Die Gewichtsdivergenz des gequollenen und trockenen Austauschers entsprach der sorbierten Salpeter- und Essigsäuremenge und der des Wassers. Der Wassergehalt wurde aus der Differenz bestimmt. Es wurde die Korrektur an eine kleine Lösungsmenge durchgeführt, die auch nach dem Schleudern am Austauscherkorn haften blieb^{16,19,20}. Die Berechnungen beziehen sich auf den

bei 110°C getrockneten Kationenaustauscher in H^+ -Form. Die Salpetersäurelösungen in Essigsäure wurden aus 10M Salpetersäurestammlösung hergestellt, der eine berechnete Menge konzentrierter Essigsäure mit bekanntem Wassergehalt in der Weise zugegeben wurde, daß Salpetersäurelösungen in 0, 20, 40, 60 und 80% (m/m) Essigsäure gewonnen wurden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie das Quellen eines starksauren Kationenaustauschers im Medium von Salpetersäure, Essigsäure und Wasser zeigt, sinkt die Menge des sorbierten Wassers in der Ionenaustauscherphase mit wachsender Salpetersäurekonzentration in der Außenlösung (Abb. 1). Dieses Absinken erweist sich im Bereich von 0 bis 2M- HNO_3 als erheblicher als in dem von 2 bis 10M- HNO_3 , wo die Wassermenge in der Austauschphase beinahe linear mit zunehmender Salpetersäurekonzentration abnimmt. Für den Konzentrationsbereich von 0 bis 2M- HNO_3 in der wäßrigen Phase beträgt der Unterschied 2,50 mmol H_2O /mval Ionenaustauscher, während sich für 2 bis 10M- HNO_3 die Differenz nur auf 4,34 mmol H_2O /mval beläuft. Die Wassersorption mittels starksauren Kationenaustauschers aus der Lösung von 2 bis 10M- HNO_3 zeigt im allgemeinen einen analogen Verlauf wie das Sinken der Wasseraktivität (a_{H_2O}) in der Salpetersäurelösung. In Tabelle I wird der Vergleich der Wasseraktivität in der Salpetersäureaußenlösung und der durch den Kationenaustauscher sorbierten Substanzmenge gezeigt.

Die Gegenwart von Essigsäure, also eines organischen Lösungsmittels mit geringer Relativpermittivität, verringert den Wassergehalt in der Austauschphase (Abb. 1). Dieses Absinken ist direkt proportional der Essigsäurekonzentration (in % m/m) in der Außenlösung und äußert sich im gesamten Konzentrationsbereich der Salpetersäure (0–10M) ungefähr auf gleiche Weise.

Die Abhängigkeit der Essigsäuresorption mittels starksauren Kationenaustauschers von der Salpetersäurekonzentration in der Außenlösung zeigt analogen Ver-

TABELLE I
Sorptions des Wassers und seine Aktivität

| m_{HNO_3} mol kg^{-1} | $\frac{v_m(H_2O)}{v_v(HR)}$ | $a_{H_2O}^a$ | m_{HNO_3} mol kg^{-1} | $\frac{v_m(H_2O)}{v_v(HR)}$ | $a_{H_2O}^a$ |
|------------------------------|-----------------------------|--------------|------------------------------|-----------------------------|--------------|
| 0 | 13,7 | 1,00 | 7,60 | 9,05 | 0,69 |
| 1,06 | 11,9 | 0,96 | 11,0 | 8,13 | 0,55 |
| 2,19 | 11,2 | 0,92 | 15,3 | 6,86 | 0,43 |
| 4,70 | 9,90 | 0,81 | | | |

^a Siehe²³.

lauf (Abb. 2) wie die Wassersorption, nur mit dem Unterschied, daß dieses Absinken der Sorption langsamer vor sich geht und bei kleinerer Essigsäuremenge in der Lösung von den Änderungen der Salpetersäurekonzentration weniger abhängig ist.

Bei gleichzeitiger Sorption des Elektrolyten und Nichtelektrolyten aus verdünnten Lösungen, wo die gegenseitigen Interaktionen nicht so markant sind, überwiegt die Sorption des Nichtelektrolyten und Auslaugen des Elektrolyten. Ist aber der Austauscher im Gleichgewicht mit der konzentrierten Lösung, erfolgt im erheblichen Bereich gegenseitige Beeinflussung der Sorption des Elektrolyten und Nichtelektrolyten. So kann der Elektrolyt entweder als Aussalzer oder als das Lösen des Nichtelektrolyten unterstützendes Reagens wirken. Aussalzen der Essigsäure, die unter den gegebenen Bedingungen als Nichtelektrolyt gelten kann, äußert sich im System Kationenaustauscher in H^+ -Form-Salpetersäure-Essigsäure dadurch, daß die durch 1 Millival Kationenaustauscher sorbierte Substanzmenge der Essigsäure mit steigender Essigsäurekonzentration in der Außenlösung nicht proportional anwächst (Abb. 2 und 5) und im allgemeinen in der Austauscherphase niedriger ist als in der wäßrigen. Der Einfluß der Salpetersäure auf die Molalität der sorbierten Essigsäure ist in Abb. 3 veranschaulicht. Bei niedrigerer Essigsäurekonzentration (20%) in der Außenlösung ist die Einwirkung der Salpetersäure auf ihre Sorption im allgemeinen gering. Demgegenüber wächst die Sorption aus Lösungen, in denen Essigsäure überwiegt (60–80%), mit wachsender Salpetersäurekonzentration merklich. Der

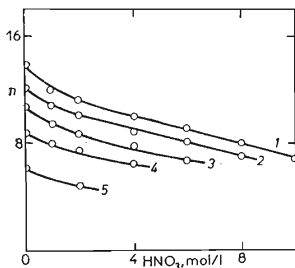


ABB. 1

Abhängigkeit der Wassersorption durch den Kationenaustauscher (HR) von der Salpetersäurekonzentration in der Lösung 1 10%, 2 20%, 3 40%, 4 60% und 5 80% HAC; $n = \nu_m(H_2O)/\nu_v(HR)$, wo ν_m und ν_v die Substanzmengen in Molen, bzw. Valen sind.

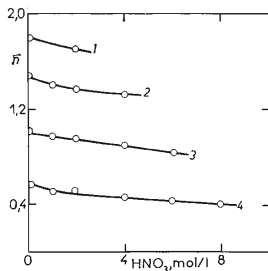


ABB. 2

Abhängigkeit der Essigsäuresorption von der Salpetersäurekonzentration in der Lösung 4 20%, 3 40%, 2 60% und 1 80%; $n = \nu_m(HAC)/\nu_v(HR)$.

Wert des Distributionskoeffizienten (D wird als Verhältnis der Molalität der Essigsäure in der Austauscherphase zur Molalität der Essigsäure in der Lösung definiert) für die gegebene Salpetersäurekonzentration sinkt mit steigender Essigsäurekonzentration in der Lösung, und zwar im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich von 0 bis 80% Essigsäure.

Beim Quellen eines starksauren Kationenaustauschers im gemischten Medium von Wasser und Essigsäure macht sich die selektive Austauscheraffinität zum polaren Lösungsmittel markant geltend²². Die Essigsäuremolalität in der Austauscherphase

TABELLE II

Mittlere Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure in der Austauscherphase, $\gamma_{\pm\text{HNO}_3}$

| m_{HNO_3} mol kg ⁻¹ | $\bar{m}_{\text{NO}_3^-}$ | \bar{m}_{HR} | $(\bar{\gamma}_{\pm}/\gamma_{\pm})_{\text{HNO}_3}$ | $\gamma_{\pm\text{HNO}_3}^a$ | $\bar{\gamma}_{\pm\text{HNO}_3}$ |
|--|---------------------------|-----------------------|--|------------------------------|----------------------------------|
| 1,06 | 0,20 | 4,67 | 1,07 | 0,727 | 0,78 |
| 2,19 | 0,59 | 4,95 | 1,22 | 0,795 | 0,97 |
| 4,70 | 1,90 | 5,61 | 1,25 | 1,022 | 1,28 |
| 7,60 | 4,00 | 6,14 | 1,20 | 1,365 | 1,64 |
| 11,0 | 6,75 | 6,85 | 1,15 | 1,809 | 2,08 |
| 15,3 | 10,60 | 8,13 | 1,09 | 2,250 | 2,45 |

^a Siehe²³.

TABELLE III

Verhältnis der mittleren Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure in der Austauscherphase und in der Außenlösung

| m_{HNO_3} mol kg ⁻¹ | % HAC | $(\bar{\gamma}_{\pm}/\gamma_{\pm})_{\text{HNO}_3}$ | m_{HNO_3} mol kg ⁻¹ | % HAC | $(\bar{\gamma}_{\pm}/\gamma_{\pm})_{\text{HNO}_3}$ |
|--|-------|--|--|-------|--|
| 1,06 | 0 | 1,07 | 7,21 | 20 | 1,24 |
| 2,19 | 0 | 1,22 | 10,45 | 20 | 1,16 |
| 4,70 | 0 | 1,25 | 0,98 | 40 | 1,02 |
| 7,60 | 0 | 1,20 | 2,08 | 40 | 1,12 |
| 11,0 | 0 | 1,15 | 4,35 | 40 | 1,12 |
| 15,3 | 0 | 1,09 | 7,06 | 40 | 1,07 |
| 1,00 | 20 | 1,10 | 0,97 | 60 | 0,82 |
| 2,08 | 20 | 1,24 | 2,00 | 60 | 0,89 |
| 4,45 | 20 | 1,29 | 3,05 | 60 | 0,85 |

wächst nicht proportional mit der Essigsäuremolalität in der Außenlösung und der Unterschied ist umso größer, je höher die Essigsäurekonzentration und je kleiner der Wassergehalt ist. So ist beispielsweise die Molalität der Essigsäure für 20, 40, 60 und 80% nach Erreichen des Gleichgewichts in der Lösung 4, 16, 11,05, 25,0 und 66,4 mol. kg⁻¹ und in der Austauscherphase 2,68, 5,41, 9,28 und 16,7 mol. kg⁻¹.

Die die Abhängigkeit der Molalität der sorbierten Essigsäure von % m/m Essigsäure in der Lösung veranschaulichenden Sorptionskurven sind in Abb. 4 angeführt. Wie beim Vergleich der Sorptionskurven in Abb. 2 und 4 aufgezeigt wird, sinkt zwar die Substanzmenge der sorbierten Essigsäure, ihre Molalität in der Austauscherphase wächst jedoch mit wachsender Salpetersäurekonzentration in der Lösung. Die Erhöhung der Essigsäuremolalität in der Austauscherphase bei Gegenwart von Salpetersäure läßt sich so erklären, daß unter den gegebenen Bedingungen in der Lösung eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des H₂Ac⁺-Kations erfolgt, daß dann an der normalen Austauschreaktion teilnimmt. So stellt sich Kompensation des Ausalzeffektes ein, der die Distribution des Nichtelektrolyten zwischen die Austausch- und wäßrige Phase verringert.

Die Gleichgewichte zwischen dem Austauscher und der Lösung des Elektrolyten

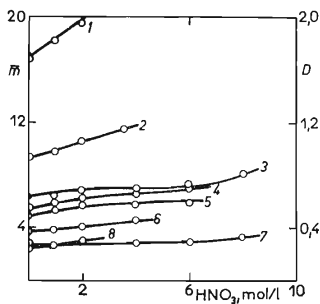


ABB. 3

Abhängigkeit des Distributionskoeffizienten (D) der Essigsäure und ihrer Molalität (\bar{m}) in der Austauscherphase von der Salpetersäurekonzentration in der Lösung

D : 3 20%, 5 40%, 6 60% und 8 80% HAc;
 m : 7 20%, 4 40%, 2 60%, und 1 80% HAc.

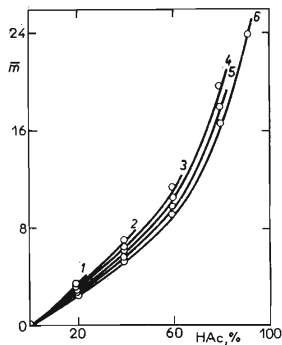


ABB. 4

Abhängigkeit der Essigsäuremolalität in der Austauscherphase (\bar{m}) von ihrer Konzentration in der Lösung

6 0M, 5 1M, 4 2M, 3 4M, 2 6M und 1 8M-HNO₃.

sind weit komplizierter als die analogen Gleichgewichte zwischen Austauscher und Nichtelektrolyten. Auf die Sorption des Elektrolyten übt das Donnan-Potential, das ein Auslagern des Ko-Ions aus der Austauscherphase bewirkt, einen unmittelbaren Einfluß aus. So wächst beim Kationenaustauscher im Gleichgewicht mit der Salpetersäurelösung der Säuremolalität in der Austauscherphase mit wachsender Säuremolalität in der Lösung (die Molalität des HNO_3 im Austauscher \bar{m} ist durch die Substanzmenge des HNO_3 (in mmol) auf 1 ml absorbierte Lösung definiert). Mit wachsender Salpetersäurekonzentration in der Außenlösung sinkt der Wert des Donnan-Potentials und damit wird das Auslagern des Elektrolyten durch den Austauscher verringert (Abb. 5). Dies hat zur Folge, daß sich die Molalität der sorbierten Salpetersäure mehr und mehr der Säuremolalität nähert.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Sorption eines starken Elektrolyten wird am besten durch die Distributionskurven ausgedrückt, da sich die Sorptionen der Ko-Ionen und der Elektrolyten stöchiometrisch äquivalent sind (Abb. 5). Der Distributionskoeffizient des HNO_3 ist bei niedrigen Konzentrationen klein, wächst aber schnell mit steigendem Salpetersäuregehalt in der Lösung und nähert sich exponentiell dem Wert $D = 1$.

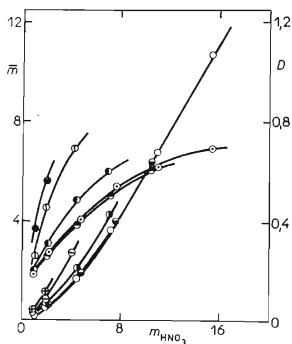


ABB. 5

Abhängigkeit des Distributionskoeffizienten der Salpetersäure (D) und ihrer Molalität (\bar{m}) in der Austauscherphase von der Salpetersäurekonzentration in der Lösung

D : \circ 0%, \ominus 20%, \bullet 40%, \odot 60% und \bullet 80% HAc; m : \circ 0%, \ominus 20%, \bullet 40%, \odot 60% und \oplus 80% HAc.

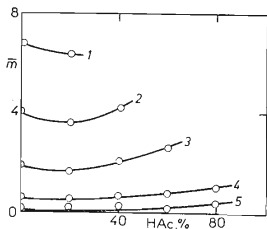


ABB. 6

Abhängigkeit der Salpetersäuremolalität in der Austauscherphase (\bar{m}) von der Essigsäurekonzentration in der Lösung

5 1M, 4 2M, 3 4M, 2 6M und 1 8M- HNO_3 .

Durch die Gegenwart eines organischen Lösungsmittels mit kleiner Reaktivpermittivität (bis 20% m/m) wird die Salpetersäuresorption durch den Kationenaustauscher mäßig gesenkt, bei höherer Konzentration (40–80% m/m) im Gegenteil durch Eindringen des Elektrolyten in die Austauscherphase erhöht (Abb. 6). Wie sich zeigt, äußert sich ein markanteres, mit der Gegenwart der Essigsäure verbundenes Absinken der Relativpermittivität der Austauscherphase in weiterer Senkung des Donnan-Potentials und demzufolge in verringertem Auslaugen der Salpetersäure (Abb. 5).

Die Salpetersäuresorption kann als Ergebnis eines Zweiphasengleichgewichts gewertet werden. Als Bedingung dieses Gleichgewichts gilt, daß das chemische HNO_3 -Potential in beiden Phasen das gleiche ist. Wird für HNO_3 in der Austauscher- und wäßrigen Phase der gleiche Standardzustand gewählt, dann muß die HNO_3 -Aktivität in beiden Phasen die gleiche sein.

$$a_{\text{H}^+} a_{\text{NO}_3^-} = \bar{a}_{\text{H}^+} \bar{a}_{\text{NO}_3^-}, \quad (1)$$

$$m_{\text{H}^+} m_{\text{NO}_3^-} \gamma_{\pm \text{HNO}_3}^2 = \bar{m}_{\text{H}^+} \bar{m}_{\text{NO}_3^-} \bar{\gamma}_{\pm \text{HNO}_3}^2, \quad (2)$$

wenn

$$m_{\text{H}^+} m_{\text{NO}_3^-} = m_{\text{HNO}_3}^2 \quad \text{und} \quad \bar{m}_{\text{H}^+} = \bar{m}_{\text{HR}} + \bar{m}_{\text{NO}_3^-}, \quad (3)$$

ist, dann gilt

$$m_{\text{HNO}_3}^2 \gamma_{\pm \text{HNO}_3}^2 = (\bar{m}_{\text{HR}} + \bar{m}_{\text{NO}_3^-}) \bar{m}_{\text{NO}_3^-} \bar{\gamma}_{\pm \text{HNO}_3}^2, \quad (4)$$

$$(\bar{\gamma}_{\pm} / \gamma_{\pm})_{\text{HNO}_3} = \sqrt{[m_{\text{HNO}_3}^2 / (\bar{m}_{\text{HR}} + \bar{m}_{\text{NO}_3^-}) \bar{m}_{\text{NO}_3^-}]}, \quad (5)$$

wo a , m und γ_{\pm} die Aktivitäten, Konzentrationen und mittleren Aktivitätskoeffizienten und HR die Konzentrationen der gebundenen Ionen in der Austauscherphase bezeichnen. Ist das Verhältnis der mittleren Aktivitätskoeffizienten bekannt, wird der $\bar{\gamma}_{\pm}$ -Wert unter Verwendung der tabellarisierten Werte für γ_{\pm} berechnet (Tab. II). Zwecks besseren Vergleichens der mittleren Aktivitätskoeffizienten in der Austausch- und wäßrigen Phase werden sämtliche Konzentrationen in Molalitäten ausgedrückt.

Für $m_{\text{HNO}_3} > 1$, wo die Debye-Hückelschen Interaktionen zu allgemein konstanten werden, ändern sich mittlere Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm \text{HNO}_3}$ und $\bar{\gamma}_{\pm \text{HNO}_3}$ im ganzen gleichmäßig mit \bar{m}_{HNO_3} , auch wenn sie in der Austauscherphase größer als im Wasser sind (Tab. II). Die Werte des Verhältnisses der mittleren Aktivitätskoeffizienten des HNO_3 in der Austauscher- und wäßrigen Phase steigen mit wachsender Salpetersäurekonzentration in der wäßrigen Phase vorerst an, erreichen das Maximum und sinken dann ab (Tab. III). Die Gegenwart der Essigsäure führt zur Verminderung des Verhältniswertes und zur Verschiebung des Maximums in der Richtung zu den niedrigeren Salpetersäurekonzentrationen in der Lösung.

LITERATUR

1. Bauman W. C.: J. Am. Chem. Soc. 69, 2830 (1947).
2. Aggersinger W. J.: J. Phys. Chem. 56, 92 (1952).
3. Clarke J. T., Marinsky J. A.: J. Am. Chem. Soc. 74, 100 (1952).
4. Gregor H. P.: J. Am. Chem. Soc. 73, 642 (1951).
5. Gregor H. P.: J. Colloid Sci. 6, 245 (1951).
6. Gregor H. P.: J. Am. Chem. Soc. 75, 3539 (1953).
7. Kraus K. A.: J. Chem. Soc. 75, 1457 (1953).
8. Gottlieb M. H., Gregor H. P.: Am. Chem. Soc. 76, 4639 (1954).
9. Nelson F., Kraus K. A.: J. Am. Chem. Soc. 80, 4154 (1958).
10. Danon N.: J. Phys. Chem. 65, 2039 (1961).
11. Freeman D. H.: J. Phys. Chem. 64, 1048 (1960).
12. Glueckauf N.: Proc. Roy. Soc. (London) A 268, 339 (1962).
13. Gordon N.: J. Phys. Chem. 66, 1150 (1962).
14. Katchalsky A.: J. Polymer Sci. 11, 409 (1953).
15. Katchalsky A.: J. Polymer Sci. 15, 69 (1955).
16. Alexandrovicz N.: J. Polymer Sci. 43, 337 (1960); 56, 115 (1962).
17. Helfferich F.: *Ion Exchange*, S. 72. McGraw Hill, New York 1962.
18. Gregor H. P.: J. Colloid Sci. 6, 304 (1951).
19. Paper K. W.: J. Chem. Soc. 3129 (1952).
20. Tye F. L.: J. Chem. Soc. 4784 (1961).
21. Scatchard G. J.: J. Phys. Chem. 65, 1536 (1961).
22. Šimek M.: diese Zeitschrift 35, 2275 (1970).
23. Marcus Y., Kertes A. S.: *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, S. 923. Wiley, New York 1969.

Übersetzt von K. Grundfest.