

DONNAN-GLEICHGEWICHTE STARKER ELEKTROLYTEN AM KATIONENAUSTAUSCHER IM GEMISCHTEN MEDIUM

M. ŠIMEK

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

Eingegangen am 15. Januar 1973

Es wurde die Chlorwasserstoffsäure- und Perchlorsäuresorption im gemischten Medium von Essigsäure und Wasser mit Hilfe eines starksauren Kationenaustauschers bestimmt und der Einfluß eines schwachen Elektrolyten auf die Donnan-Gleichgewichte starker Elektrolyten festgestellt. Die berechneten Verhältnisse der Aktivitätskoeffizienten der Chlorwasserstoff- und Perchlorsäure in der Austauscherphase und der Außenlösung sind von der Zusammensetzung und Konzentration der Komponenten in der wäßrigen Phase abhängig.

Die Interpretierungen der Austauschergleichgewichte beruhen auf der Analogie mit konzentrierten wäßrigen Elektrolytenlösungen. Wie die Messungen der osmotischen Aktivität von Kationenaustauschern mit einwertigen Kationen^{1,2} zeigten, ist die Konzentrationsabhängigkeit dieser Größen vollkommen analog der Abhängigkeit für starke 1-1-Elektrolyten in wäßriger Lösung. Es wurde die Applikation der Harned'schen Regel für Elektrolytengemische zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten im Austauscher vorgeschlagen³. Wie von Bonner⁴ aufgezeigt wurde, weisen aromatische Sulfonsäuren mit unterschiedlicher Polymerisationsstufe, aber mit gleicher Monomereinheit, die gleichen osmotischen Eigenschaften auf. Das plötzliche Absinken der Aktivitätskoeffizienten bei niedriger Elektrolytenkonzentration in der Austauscherphase war mit der Heterogenität des Austauschers verbunden⁵. Wie jedoch von Gordon⁶ aufgezeigt wurde, zeichnet sich die Mehrzahl der handelsüblichen Kationen- und Anionenaustauscher durch hohen Homogenitätsgrad aus. Von Boyd⁷ wurde bei der Eliminierung von Versuchsfehlern bewiesen, daß die Donnan-Gleichung eine gute Unterlage für Untersuchung der Elektrolytgleichgewichte zwischen Lösung und Austauscher darstellt.

Die für verschiedene Zusammensetzungen gemischter Lösungen gewonnenen Angaben über die Sorption starker und schwacher Elektrolyten mittels eines Kationenaustauschers ermöglichen nicht nur eine bessere Auswahl der Optimalbedingungen für die Sorption und Elution, sondern geben auch Informationen über die Gleichgewichte in der Austauscher- und wäßrigen Phase. Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand in der Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten in der Austauscherphase für Elektrolyten, die häufig bei der chromatographischen Trennung von Metallkomplexen herangezogen werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Der verwendete Austauscher und die Versuchsdurchführung wurden früher⁸ beschrieben.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ist der Austauscher in Verbindung mit einer verdünnten Elektrolytenlösung, machen sich große Unterschiede in der Konzentration zwischen beiden Phasen wie auch die Tatsache geltend, daß die gebundenen Ionen unbeweglich sind und keine Möglichkeit haben, in die Außenlösung zu diffundieren. An der Grenzfläche Austauscher-Lösung stellt sich dann ein Potentialunterschied (Donnan-Potential) ein und mit Rücksicht auf die Außenlösung wird der Kationenaustauscher negativ und der Anionenaustauscher positiv.

Vom starksauren Kationenaustauscher in der Lösung von Chlorwasserstoff- oder Perchlorsäure wird der Elektrolyt bis zur Gleichgewichtseinstellung aus der Lösung sorbiert. Mit sich erhöhender Konzentration des starken Elektrolyten in der Lösung sinkt der Konzentrationsunterschied zwischen dem Austauscher und der wäßrigen Phase und gleichzeitig damit sinkt auch der Wert des Donnan-Potentials. Der Molalitätswert der sorbierten Säure nähert sich dann immer mehr ihrer Molalität in der Außenlösung (Abb. 1 und 2).

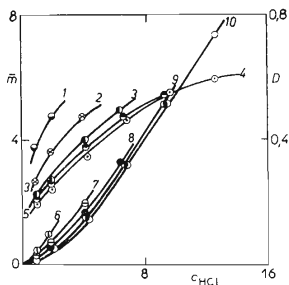


ABB. 1

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

D : 1 80%, 2 60%, 3 40%, 4 20% und 5 0% HAC; \bar{m} : 6 80%, 7 60%, 8 40%, 9 20% und 10 0% HAC.

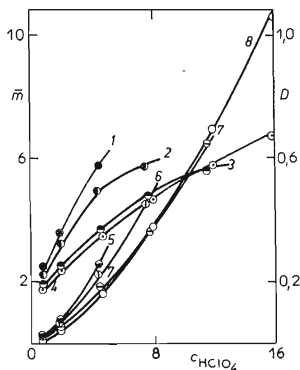


ABB. 2

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

D : 1 60%, 2 40%, 3 20%, und 4 0% HAC; \bar{m} : 5 60%, 6 40%, 7 20%, 8 0% HAC.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Chlorwasserstoffsäure- oder Perchlorsäuresorption wird gut von den Kurven erfaßt, die die Abhängigkeiten des Distributionskoeffizienten von der Molalität des starken Elektrolyten in der Lösung vorstellen (Abb. 1 und 2). Die Distributionskoeffizienten sowohl der Chlorwasserstoff- als auch der Perchlorsäure sind bei kleiner Säurekonzentration in der Lösung sehr gering. Mit Konzentrationsanstieg erhöht sich vorerst ihr Wert und nähert sich dann ihrem Grenzwert.

Die Sorption der Chlorwasserstoff- und Perchlorsäure aus gemischtem Medium mit gesenkter Relativpermittivität (Gemisch von Chlorwasserstoff-, bzw. Perchlorsäure und Essigsäure) zeigt unterschiedlichen Verlauf im Vergleich mit der Sorption aus nur wäßrigen Lösungen. Bei der Chlorwasserstoffsäure erhöht sich ihre Menge in der Austauscherphase und die Distributionskoeffizienten erhöhen sich in dem Maß, wie die Essigsäurekonzentration in der Lösung wächst. Bei der Perchlorsäure äußert sich die Gegenwart des Nichteлектроlyten vorerst im mäßigen Absinken der Molalität der sorbierten Säure und dann erst dringt die Perchlorsäure im höheren Maß in die Austauscherphase ein. Unter diesen Bedingungen erfolgt daraufhin maximale Quellung des Kationenaustauschers, die durch mäßiges Absinken der Relativpermittivität des gemischten Mediums bedingt ist. Die Distributionskoeffizienten der Perchlorsäure wachsen kontinuierlich mit steigender Essigsäurekonzentration in der Lösung.

Der Sorptionsmechanismus starker Elektrolyten erweist sich als vollkommen unterschiedlich von der Adsorption schwacher Elektrolyten und Nichteлектроlyten,

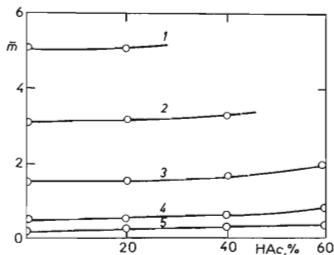


ABB. 3

Abhängigkeit der Molalität (\bar{m}) der Chlorwasserstoffsäure in der Austauscherphase von der Essigsäurekonzentration in der Lösung
1 8M, 2 6M, 3 4M, 4 2M und 5 1M-HCl.

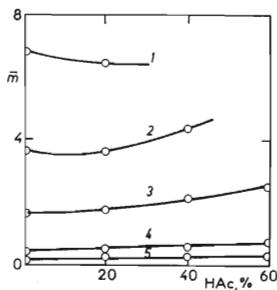


ABB. 4

Abhängigkeit der Molalität (\bar{m}) der Perchlorsäure in der Austauscherphase von der Essigsäurekonzentration in der Lösung
1 8M, 2 6M, 3 4M, 4 2M und 5 1M-HClO₄.

da bei ihm elektrostatische Interaktionen zwischen den gebundenen Ionen des Ionenaustauschers und den Gegenionen zur Geltung kommen, wobei als Ergebnis ein Sorptionsgleichgewicht vom Donnan-Typ in Erscheinung tritt.

Wie der Vergleich der Distributionskurven der Chlorwasserstoff- und Perchlorsäure in wäßrigen und gemischten Medien aufzeigt, äußert sich, wie die Distributionskurven in Abb. 1 bis 4 verdeutlichen, das durch die Sorption des Nichtelektrolyten mit kleiner Relativpermittivität bedingte Absinken der Relativpermittivität der Austauscherphase durch Verringerung des Ausschlusses der Chlorwasserstoff- und Perchlorsäure aus der Austauscherphase.

Wie bereits angeführt, hängt mit dem Donnan-Gleichgewicht beim Ionenaustauscher ungleichmäßige Ionenverteilung und Potentialdifferenz zwischen dem Gel und der Außenlösung zusammen.

Die Aktivitätskoeffizienten in der Austauscherphase können aus den die Sorption des HB-Elektrolyten betreffenden Angaben aus der Gleichheit der Aktivitäten der sorbierten Komponenten in der wäßrigen und Austauscherphase nach der Gleichgewichtseinstellung bestimmt werden. Es wird der gleiche Standardzustand sowohl für die Ionenaustauscher- als auch für die wäßrige Phase vorausgesetzt.

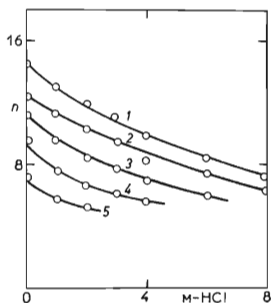


Abb. 5

Abhängigkeit der Wassersorption von der Chlorwasserstoffsäurekonzentration in der Lösung

n ist mmol H_2O , bezogen auf mval Austauscher. 1 0%, 2 20%, 3 40%, 4 60% und 5 80% HAc.

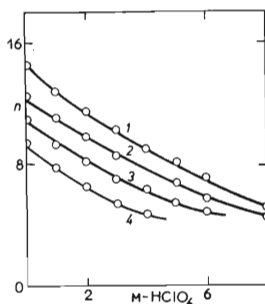


Abb. 6

Abhängigkeit der Wassersorption von der Perchlorsäurekonzentration in der Lösung

n ist mmol H_2O , bezogen auf mval Austauscher. 1 0%, 2 20%, 3 40% und 4 60% HAc.

Hat der Elektrolyt die Zusammensetzung $H_{v^+}B_{v^-}$, wo v^+ und v^- die Anzahl von H^+ und B^- ($v = v^+ + v^-$) bezeichnen, kann geschrieben werden:

$$a_{H_{v^+}B_{v^-}} = m_{H_{v^+}} m_{B_{v^-}} \gamma_{\pm}^v = \bar{m}_{H_{v^+}} \bar{m}_{B_{v^-}} \bar{\gamma}_{\pm}^v, \quad (1)$$

wo m , \bar{m} stöchiometrische Ionenkonzentrationen, γ_{\pm} , $\bar{\gamma}_{\pm}$ die mittleren Aktivitätskoeffizienten und der Strich über den Zeichen die Austauschphase bedeuten.

Für den 1-1-Elektrolyten gilt

$$m_{H^+} m_{B^-} = m_{HB}^2 \quad \bar{m}_{H^+} = \bar{m}_{HB} + \bar{m}_{HR}, \text{ so daß}$$

$$\bar{\gamma}_{\pm} / \gamma_{\pm} = \sqrt{m_{HB}^2 / [(\bar{m}_{HR} + \bar{m}_{HB}) \bar{m}_{B^-}]}. \quad (2)$$

Die Bestimmung der stöchiometrischen Ionenkonzentration im Austauscher in Abhängigkeit von ihrer Konzentration in der Lösung gestattet, das Verhältnis der mittleren Aktivitätskoeffizienten $\bar{\gamma}_{\pm} / \gamma_{\pm}$ zu bestimmen (Tab. I und II).

Der Wert des Verhältnisses der mittleren Aktivitätskoeffizienten der Chlorwasserstoff- und Perchlorsäure in der Austauscher- und wäßrigen Phase in Abhängigkeit von der Säurekonzentration in der Lösung wächst vorerst schnell an, erreicht das Maximum und sinkt dann langsam (Tab. I und II). Die Gegenwart eines Nichtelektrolyten führt zur Senkung des Verhältniswertes und zur Verschiebung des Maximums zu den niedrigeren Konzentrationen der Chlorwasserstoff- und Perchlorsäure hin. Eine Abweichung wurde bei Chlorwasserstoffsäurelösungen in 20%iger Essigsäure, für die die höchsten Werte des Verhältnisses der Aktivitätskoeffizienten gefunden wurden, beobachtet.

TABELLE I

Verhältnis der mittleren Aktivitätskoeffizienten der Chlorwasserstoffsäure

m_{HCl}	% HAc	$(\bar{\gamma}_{\pm} / \gamma_{\pm})_{HCl}$	m_{HCl}	% HAc	$(\bar{\gamma}_{\pm} / \gamma_{\pm})_{HCl}$
1,02	0	0,94	6,68	20	1,26
2,08	0	1,26	9,33	20	1,17
4,35	0	1,28	0,98	40	0,89
6,85	0	1,21	1,98	40	1,12
9,55	0	1,16	4,15	40	1,19
12,60	0	1,15	6,53	40	1,19
1,00	20	0,96	0,96	60	0,82
2,03	20	1,29	1,95	60	0,96
4,25	20	1,31	4,08	60	1,06

TABELLE II

Verhältnis der mittleren Aktivitätskoeffizienten der Perchlorsäure

m_{HClO_4}	% HAc	$(\bar{\gamma}_{\pm}/\gamma_{\pm})_{\text{HClO}_4}$	m_{HClO_4}	% HAc	$(\bar{\gamma}_{\pm}/\gamma_{\pm})_{\text{HClO}_4}$
1,05	0	1,20	7,87	20	1,23
2,20	0	1,34	11,7	20	1,15
4,85	0	1,32	1,00	40	0,94
8,08	0	1,22	2,10	40	1,04
12,1	0	1,10	4,62	40	1,05
17,4	0	0,96	7,71	40	0,92
1,02	20	1,07	0,99	60	0,84
2,15	20	1,25	2,07	60	0,99
4,37	20	1,24	4,56	60	0,94

Aus den bekannten Werten der mittleren Aktivitätskoeffizienten der Substanzen in der wäßrigen Phase können die mittleren Aktivitätskoeffizienten in der Austauscherphase $\bar{\gamma}_{\pm\text{HB}}$ (Tab. III und IV) berechnet werden. Die Konzentrationsangaben in der wäßrigen und Austauscherphase sind in Molalitäten angeführt. In der Austauscherphase ist die Substanzmenge auf die Masse der sorbierten Flüssigkeit bezogen.

Bei niedrigeren Konzentrationen des sorbierten Elektrolyten wurden in der Austauscherphase niedrigere Aktivitätskoeffizienten als in der wäßrigen Phase gefunden, während sie bei größeren Elektrolytenkonzentrationen höher waren⁹. Die Aktivitätskoeffizienten im Austauscher unterscheiden sich im weiten Konzentrationsbereich nicht wesentlich von den Werten in wäßriger Lösung, wodurch die Ansicht unterstützt wird, daß die Austauscherphase mit den Lösungen starker Elektrolyten ver-

TABELLE III

Mittlere Aktivitätskoeffizienten der Chlorwasserstoffsäure in der Austauscherphase ($\bar{\gamma}_{\pm\text{HCl}}$)

m_{HCl}	\bar{m}_{HCl}	\bar{m}_{HR}	\bar{m}_{H^+}	$(\bar{\gamma}_{\pm}/\gamma_{\pm})_{\text{HCl}}$	$\gamma_{\pm\text{HCl}}^a$	$\bar{\gamma}_{\pm\text{HCl}}$
1,02	0,25	4,52	4,78	0,94	0,812	0,76
2,08	0,50	4,93	5,43	1,26	1,031	1,30
4,35	1,55	5,91	7,46	1,28	1,95	2,50
6,85	3,20	6,94	10,14	1,21	4,20	5,08
9,55	5,15	8,06	13,21	1,16	9,34	10,8
12,6	7,30	9,00	16,30	1,15	20,0	23,0

^a Siehe¹¹.

TABELLE IV

Mittlere Aktivitätskoeffizienten der Perchlorsäure in der Austauscherphase ($\bar{\gamma}_{\pm\text{HClO}_4}$)

m_{HClO_4}	\bar{m}_{HClO_4}	\bar{m}_{HR}	\bar{m}_{H^+}	$(\bar{\gamma}_{\pm}/\gamma_{\pm})_{\text{HClO}_4}$	$\gamma_{\pm\text{HClO}_4}^a$	$\bar{\gamma}_{\pm\text{HClO}_4}$
1,05	0,14	4,40	4,55	1,27	0,832	1,00
2,20	0,50	4,90	5,40	1,34	1,124	1,50
4,85	1,70	6,25	7,95	1,32	2,94	3,90
8,08	3,80	7,93	11,73	1,22	12,42	15,1
12,1	6,95	10,5	17,45	1,10	85,7	94,0
17,4	12,2	14,7	26,9	0,96	930	890

^a Siehe¹¹.

TABELLE V

Mittlere Aktivitätskoeffizienten der Chlorwasserstoffsäure, $\bar{\gamma}_{\pm\text{HCl}(\text{HCl})}$

m_{HCl}	\bar{m}_{H^+}	$\bar{\gamma}_{\pm\text{HCl}}$	$\gamma_{\pm\text{HCl,HR}}^{a,b}$	$\bar{\gamma}_{\pm\text{HCl}(\text{HCl})}$
1,02	4,78	0,76	2,21	0,80
2,08	5,43	1,30	2,70	1,20
4,35	7,46	2,50	4,54	2,30
6,85	10,14	5,80	10,4	3,90
9,55	13,21	10,8	21,4	7,60
12,6	16,30	23,0	39,9	16,3

^a Siehe¹¹, ^b Wert $\gamma_{\pm\text{HCl,HR}}$ bestimmt aus den Tabellen für die Molalität $\bar{m}_t = \bar{m}_{\text{HCl}} + \bar{m}_{\text{HR}}$.

gleichbar ist und daher vorausgesetzt werden kann, daß der sorbierte Elektrolyt vollkommen dissoziiert ist. Allgemein sind die Interaktionen des sorbierten Elektrolyten mit dem Austauscher relativ gering. Der Vergleich der Aktivitätskoeffizienten der Modellsubstanzen mit wenig vernetzten Austauschern¹⁰ (isopiestic Messungen mit Äthylbenzolsulfonsäurelösungen) zeigt Übereinstimmung bei Konzentrationen über 5 mol kg⁻¹. Bei niedrigeren Konzentrationen ist das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten für das Elektrolytengemisch markant kleiner als für einen Austauscher. Analogie zwischen Ionenaustauschern und konzentrierten Lösungen eines Elektrolytengemisches existiert bei hohen Konzentrationen, bei niedrigeren Konzentrationen verhält sich der Austauscher wie ein Polyelektrolyt, dessen Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten sich selbst bei großer Verdünnung von der Einheit merklich unterscheidet¹⁰.

Unter der Voraussetzung⁹, daß lineare Änderungen des $\log \gamma_{\pm}$ mit der Molalität gelten und daß die mittleren, aus der Elektrolyten sorption und dem Wert $\gamma_{\pm \text{HB}}$ bestimmten Aktivitätskoeffizienten $\bar{\gamma}_{\pm \text{HB}}$ herangezogen werden (Beziehung (2)), kann der mittlere Aktivitätskoeffizient des HB-Elektrolyten $\bar{\gamma}_{\pm \text{HB(HB)}}$ in binärer Elektrolytenlösung mit der Konzentration $\bar{m}_t = \bar{m}_{\text{HR}} + \bar{m}_{\text{HB}}$ (Tab. V und VI) berechnet werden, wobei der Wert $\gamma_{\pm \text{HB}}$ aus den Tabellen für die gleiche Molalität $\bar{m}_{\text{H}^+} = \bar{m}_{\text{HR}} + \bar{m}_{\text{HB}}$, der der Wert $\bar{\gamma}_{\pm \text{HB}}$ entspricht, bestimmt wird.

$$\log \bar{\gamma}_{\pm \text{HB(HB)}} = \log \bar{\gamma}_{\pm \text{HB}} + (m_{\text{HB}}/m_{\text{HR}}) \log (\bar{\gamma}_{\pm \text{HB}}/\bar{\gamma}_{\pm \text{HB}}) \quad (3)$$

TABELLE VI

Mittlere Aktivitätskoeffizienten der Perchlorsäure, $\bar{\gamma}_{\pm \text{HClO}_4(\text{HClO}_4)$

m_{HClO_4}	\bar{m}_{H^+}	$\bar{\gamma}_{\pm \text{HClO}_4}$	$\gamma_{\pm \text{HClO}_4, \text{HR}}^{a,b}$	$\bar{\gamma}_{\pm \text{HClO}_4(\text{HClO}_4)$
1,05	4,53	1,00	2,60	1,02
2,20	5,40	1,50	3,70	1,37
4,85	7,95	3,90	11,7	2,88
8,08	11,73	15,1	71,0	7,25
12,1	17,45	94	930	20,4
17,4	26,9	890	—	—

^a Siehe¹¹, ^b Wert $\gamma_{\pm \text{HClO}_4, \text{HR}}$, bestimmt aus den Tabellen für die Molalität $\bar{m}_t = \bar{m}_{\text{HClO}_4} + \bar{m}_{\text{HR}}$.

TABELLE VII

Wassersorption und ihre Aktivität

m_{HCl}	$\frac{n(\text{H}_2\text{O})^a}{\nu(\text{HR})}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	m_{HClO_4}	$\frac{n(\text{H}_2\text{O})^a}{\nu(\text{HR})}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$
0	14,3	1,00	0	14,3	1,00
1,02	12,8	0,96	1,05	12,6	0,96
2,08	11,6	0,92	2,20	11,3	0,91
4,35	9,71	0,78	4,85	8,92	0,72
6,85	8,21	0,62	8,08	7,01	0,46
9,55	7,00	0,44	12,1	5,32	0,20
12,60	6,25	0,28	17,4	3,80	0,05

^a n ist die Substanzmenge in mol, ν ist die Substanzmenge in val.

Senkung des Wassergehaltes in der Austauscherphase ist in der Lösung von Perchlorsäure größer als in der von Chlorwasserstoffsäure. Durch den Vergleich des Absinkens der sorbierten Wassermenge wird Übereinstimmung mit dem Aktivitätsabsinken des Wassers in der Chlorwasserstoffsäure- und Perchlorsäurelösung aufgezeigt (Tab. VII).

Beim Quellen des starksauren Kationenaustauschers in der Lösung von Chlorwasserstoff- und Essigsäure und in der Lösung von Perchlor- und Essigsäure sinkt die Menge des sorbierten Wassers in der Austauscherphase, im Ganzen genommen, gleichmäßig mit wachsender Konzentration der Chlorwasserstoff- und Perchlorsäure im gemischten Medium (Abb. 5 und 6).

Durch die Gegenwart eines schwachen Elektrolyten mit kleiner Relativpermittivität in der Außenlösung des Elektrolyten wird der Wassergehalt in der Austauscherphase wesentlich verringert. Dieses Absinken ist fast direkt abhängig von der Essigsäurekonzentration im gemischten Medium und äußert sich im gesamten Konzentrationsbereich (0–10M) sowohl bei der Chlorwasserstoff- als auch bei der Perchlorsäure (Abb. 5 und 6).

LITERATUR

1. Gleckauf N.: Proc. Roy. Soc. (London) (L) *A* 214, 207 (1952).
2. Boyd G. E.: Z. Elektrochem. 57, 162 (1953).
3. Mayer N.: J. Am. Chem. Soc. 72, 2292 (1950).
4. Bonner N.: J. Phys. Chem. 67, 1035 (1963).
5. Freeman D. H.: J. Phys. Chem. 64, 1048 (1960).
6. Gordon N.: J. Phys. Chem. 66, 1150 (1962).
7. Boyd G. E., Bunzel K.: J. Am. Chem. Soc. 89, 1776 (1967).
8. Šimek M.: diese Zeitschrift 38, 2908 (1973).
9. Nelson F., Kraus K. A.: J. Am. Chem. Soc. 80, 4154 (1958).
10. Boyd G. E., Lindenbaum N.: J. Phys. Chem. 71, 581 (1967).
11. Marcus Y., Kertes A.: *Ion Exchange and Solvent Extraktion of Metal Complexes*. Wiley — Interscience, London 1969.

Übersetzt von K. Grundfest.