

EINFLUSS EINES STARKEN ELEKTROLYTEN AUF DIE ESSIGSÄURESORPTION MITTELS KATIONENAUSTAUSCHERS

M. ŠIMEK

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

Eingegangen am 15. Januar 1973

Es wurde die Gleichgewichtsdistribution der Essig-, Chlorwasserstoff- und Perchlorsäure zwischen der wäßrigen und Austauscherphase starksaurer Kationenaustauscher in H^+ -Form untersucht. Wie sich zeigte, machen sich bei der Essigsäuresorption in Gegenwart eines starken Elektrolyten Faktoren, wie das Aussalzen des Nichtelektrolyten aus der Austauscherphase, die Interaktion zwischen dem Nichtelektrolyten und dem Kohlenwasserstoffskelett des Austauschers, die protolytischen Gleichgewichte in der Lösung und die Komponentenkonzentration geltend. Die Gesamtdistribution ist dann als Ergebnis des gegenseitigen Wirkens der einzelnen Faktoren aufzufassen.

Eine Reihe von Autoren¹⁻¹⁰ schenkte ihre Aufmerksamkeit der Sorption starker Elektrolyten sowohl mit Kationen- als auch mit Anionenaustauschern und untersuchte hierbei ebenso theoretische wie auch praktische Aspekte. Der Schwerpunkt des Interesses bestand in der Bestimmung der mittleren Aktivitätskoeffizienten der zu sorbierenden Elektrolyten und in der Erklärung der Ursachen der Abweichungen zwischen den gefundenen und vorausgesetzten Werten. In einigen Fällen wurden daran auch die Ermittlung der bei der Trennung herrschenden Optimalbedingungen auf Grund der Kenntnis angeknüpft, die für die Distribution eines starken Elektrolyten zwischen der Austauscher- und wäßrigen Phase erforderlich ist.

Auf Grund von Ermittlungen unterliegt die Sorption eines Nichtelektrolyten mittels Austauschers vollkommen anderen Gesetzmäßigkeiten als die Sorption starker Elektrolyten^{11,12}. Ihre Distribution ist von der Kationenform des Austauschers, vom Vernetzungsgrad sowie auch von der Länge der Kette, von den polaren Gruppen und von der Konzentration des Nichtelektrolyten abhängig.

Geringe Aufmerksamkeit wurde bisher der gleichzeitigen Sorption starker und schwacher Elektrolyten und Nichtelektrolyten geschenkt, die dann erfolgt, wenn der Austauscher mit einer Lösung, beispielsweise einer starken Säure und eines organischen Lösungsmittels, in Berührung steht.

Die angeführten Faktoren machen sich bei der Austauscherchromatographie mit anorganischen komplexbildenden Reagentien in gemischten Medien markant geltend und können die Austauscherselektivität und den Wirkungsgrad der Teilung merklich beeinflussen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Ionenaustauscher. Sämtliche Versuche wurden mit einem starksauren Kationenaustauscher durchgeführt (Katex S X8, Kapazität 5,20 mval, bezogen auf 1 g trockenen Austauscher in H^+ -Form, Körnung im gequollenen Zustand 0,3–0,8 mm). Reinigen und Cyclisieren wurden auf herkömmliche Weise durchgeführt und der Kationenaustauscher in H^+ -Form wurde bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in einer gutverschlossenen Flasche aufbewahrt. Gleichzeitig mit der Kapazitätsermittlung wurde die Bestimmung des Wassergehalts in der Vorratsprobe des getrockneten Austauschers bei Raumtemperatur durchgeführt.

Versuchsdurchführung siehe ¹³. Der Unterschied in den Massen der gequollenen und trockenen Austauscher entspricht der Menge der sorbierten Essig-, Chlorwasserstoff- und Perchlorsäure und der des Wassers. Der Wassergehalt im Kationenaustauscher wurde durch Trocknen bei 105–110°C bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Die Korrektur wurde mit Bezug auf die auch nach dem Zentrifugieren an den Austauscherkörnern haftengebliebene Lösung durchgeführt^{6,14,15}. Die Chlorwasserstoff- und Perchlorsäurelösungen in Essigsäure wurden aus den Stammlösungen 10M-HCl und 10M-HClO₄ hergestellt, denen eine berechnete Menge von konz. Essigsäure mit bekanntem Wassergehalt in der Weise zugegeben wurde, daß Säurelösungen in 0, 20, 40, 60 und 80% (m/m) Essigsäure gewonnen wurden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Auf Grund von Ermittlungen hat die Korngröße eines starksauren Kationenaustauschers in H^+ -Form keinen wesentlichen Einfluß auf die Essigsäuresorption. Daraus kann abgeleitet werden, daß die Essigsäure gleichmäßig im Innern des Austauscherkorns sorbiert wird und die Adsorption an der Teilchenoberfläche vernachlässigbar ist. Ist jedoch die Gesamtsorption zu geringfügig, müßte die Möglichkeit einer Adsorption in Betracht gezogen werden. Eine solche Situation kann eintreten, wenn die Moleküle des Nichtelektrolyten zu groß sind und sie die Poren des vernetzten Austauschers nicht leicht durchdringen können¹⁶. Die Essigsäure wurde in den untersuchten wäßrigen Lösungen als Nichtelektrolyt angenommen, da die Dissoziation, besonders in der Austauscherphase mit merklich großer H^+ -Konzentration, vernachlässigbar ist.

Wie die Abhängigkeit der Essigsäuresorption mit einem starksauren Kationenaustauscher in H^+ -Form von der Konzentration eines starken Elektrolyten in der Außenlösung zeigt, sinkt die Menge der sorbierten Essigsäure in der Austauscherphase mit steigender Chlorwasserstoffsäure- und Perchlorsäurekonzentration in der Lösung (Abb. 1 und 2). Die Änderungen sind bei höherem Essigsäuregehalt im gemischten Medium markanter.

Das Sorptionsgleichgewicht wird am besten durch die Sorptionsisotherme und den Distributionskoeffizienten erfaßt. Der Einfluß der Chlorwasserstoffsäure- und Perchlorsäurekonzentration auf die Molalität der sorbierten Essigsäure wird in Abb. 3 und 4 veranschaulicht. Bei geringerer Essigsäurekonzentration (20%) in der Außenlösung ist der Einfluß sowohl der Chlorwasserstoffsäurekonzentration als auch der der Perchlorsäure auf die Essigsäuresorption im Ganzen genommen gering, während

die Sorption aus Lösungen, in denen die Essigsäure überwiegt (60–80%), mit wachsender Chlorwasserstoffsäure- und Perchlorsäurekonzentration merklich anwächst. Die Werte der Distributionskoeffizienten in der gegebenen Konzentration einer starken Säure steigen mit sinkender Essigsäurekonzentration in der Lösung, und zwar

TABELLE I

Konzentrationsabhängigkeit der Kationenaustauscherquellung

$c(\text{HClO}_4)$ mol. dm ⁻³	0% HAc		20%		40%		60%	
	$\frac{n(\text{H}_2\text{O})^a}{\nu(\text{HR})}$	$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{\nu(\text{HR})}$	$\frac{n(\text{HAc})}{\nu(\text{HR})}$	$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{\nu(\text{HR})}$	$\frac{n(\text{HAc})}{\nu(\text{HR})}$	$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{\nu(\text{HR})}$	$\frac{n(\text{HAc})}{\nu(\text{HR})}$	
0	14,3	12,2	0,58	10,9	1,04	9,2	1,47	
1	12,6	10,8	0,62	9,2	1,08	7,7	1,48	
2	11,3	9,7	0,57	8,0	0,99	6,5	1,37	
4	8,9	7,5	0,50	6,1	0,80	4,7	1,19	
6	7,0	5,8	0,47	4,7	0,62	—	—	
8	5,3	4,5	0,44	—	—	—	—	
10	3,8	—	—	—	—	—	—	

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

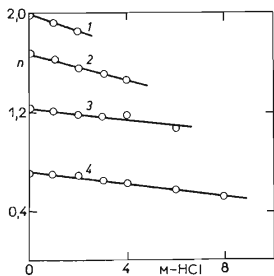


ABB. 1

Abhängigkeit der Essigsäuresorption (n ist mmol HAc, bezogen auf mval HR) von der Chlorwasserstoffsäurekonzentration in der Lösung

1 80%, 2 60%, 3 40% und 4 20% HAc.

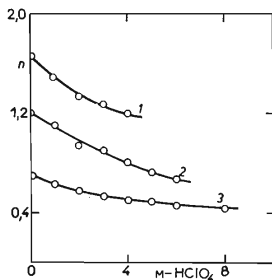


ABB. 2

Abhängigkeit der Essigsäuresorption (n ist mmol HAc, bezogen auf mval HR) von der Perchlorsäurekonzentration in der Lösung

1 60%, 2 40%, und 3 20% HAc.

im gesamten Konzentrationsbereich von 0 bis 80% HAc. Wie sich beim Vergleich von Abb. 3 und 4 zeigt, sind die Molalität der Essigsäure in der Austauschphase und ihre Distributionskoeffizienten in Gegenwart von Perchlorsäure niedrigerer als in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

Die Sorptionskurven der Abhängigkeit der Molalität der sorbierten Essigsäure von der Säurekonzentration (%m/m) in der Lösung sind in Abb. 5 und 6 angeführt. Wie sich aus dem Vergleich der Sorptionskurven in Abb. 1, 2 und 5, 6 ergibt, wächst selbst beim Absinken der sorbierten Essigsäuremenge deren Molalität in der Austauschphase mit wachsender Konzentration sowohl der Chlorwasserstoffsäure als auch der Perchlorsäure. Diese Erscheinung hängt damit zusammen, daß beim Anwachsen der Chlorwasserstoffsäure- oder der Perchlorsäurekonzentration in der Außenlösung der Gehalt an sorbiertem Wasser in der Austauschphase markanter sinkt als der Essigsäuregehalt (Tab. I).

Wie die Versuchsergebnisse zeigen, handelt es sich bei allen Parametern des Distributionsgleichgewichts der Essigsäure um das Resultat verschiedener Effekte, von denen einige deren Sorption unterstützen, während andere sie senken. Die Erhöhung der Essigsäuremolalität in der Austauschphase in Gegenwart starker Säuren kann auch so erklärt werden, daß unter den gegebenen Bedingungen in der Lösung Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der Bildung des Kations H_2Ac^+ erfolgt,

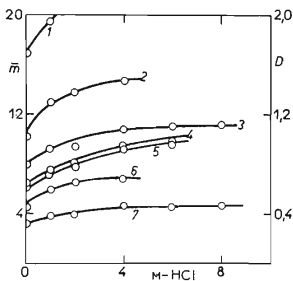


ABB. 3

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

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

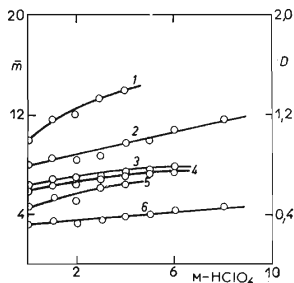


ABB. 4

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

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

das sich dann an der Austauschreaktion beteiligt. So tritt dann Kompensation des Aussalzeffektes ein, der eine Distributionsenkung des Nichtelektrolyten zwischen der Austauscher- und wäßrigen Phase bewirkt.

Dieses Aussalzen des Nichtelektrolyten kann so erklärt werden, daß die gebundenen Funktionsgruppen und die Gegenionen im Austauscher von einer Solvatationshülle umgeben sind und damit die Lösungsmittelmoleküle binden. Dann ist nur ein Teil des Lösungsmittels im Ionenaustauscher „frei“ und nur dieser ist befähigt, den Nichtelektrolyten zu lösen. Ist die Konzentration des Nichtelektrolyten im freien Lösungsmittel die gleiche wie in der Außenlösung, dann ist die Molalität, die sich — einschließlich der Solvatationshülle — auf jedes Lösungsmittel im Austauscher bezieht, im Austauscher niedriger als in der Außenlösung. Das Aussalzen des Nichtelektrolyten ist besonders ausgeprägt, wenn nur ein kleiner Teil des Lösungsmittels frei ist, wie dies bei großer Konzentration des Elektrolyten oder Nichtelektrolyten der Fall ist.

Bei der Essigsäuredistribution können sich auch Interaktionen (wasserabweisende Bindungen) der Kohlenwasserstoffgruppen einer Substanz mit einem Austauscherskelett positiv geltend machen und so ihre Sorption erhöhen. Wie festgestellt wurde, wachsen die Distributionskoeffizienten, insofern ihre Konzentration niedrig ist, gewöhnlich in der homologen Reihe mit wachsender relativer Molekülmasse der

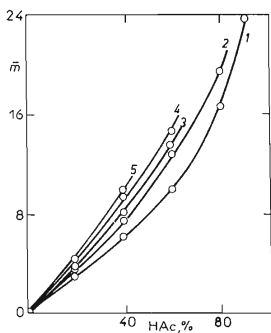


ABB. 5

Abhängigkeit der Molalität (m) der Essigsäure in der Austauscherphase von ihrer Konzentration in der Lösung

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

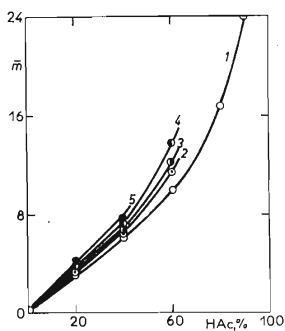


ABB. 6

Abhängigkeit der Molalität (m) der Essigsäure in der Austauscherphase von ihrer Konzentration in der Lösung

1 0M, 2 1M, 3 2M, 4 4M, 5 6M und 6 8M-HClO₄.

Substanz¹². Die Distributionskoeffizienten der Essigsäure wurden bei niedrigen Konzentrationen, bei denen sich diese Interaktionen mehr geltend machen, merklich höher gefunden als bei hohen Konzentrationen. Mit ihrer wachsenden Konzentration sinkt dieser Einfluß und schlägt bei ihrer hohen Konzentration ($0,5-2 \text{ mol kg}^{-1}$) sogar ins Gegenteil um.

LITERATUR

1. Bauman W. C.: J. Am. Chem. Soc. 69, 2830 (1947).
2. Gregor H. P.: J. Am. Chem. Soc. 73, 642 (1951).
3. Clarke J. Z., Marinsky J. A.: J. Am. Chem. Soc. 74, 100 (1952).
4. Argersinger W. J.: J. Phys. Chem. 56, 92 (1952).
5. Kraus K. A.: J. Am. Chem. Soc. 75, 1457 (1953).
6. Gregor H. P.: J. Colloid Sci. 6, 245 (1951).
7. Gregor H. P.: J. Am. Chem. Soc. 75, 3539 (1953).
8. Gottlieb M. H., Gregor H. P.: J. 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. Helfferich F.: *Ion Exchange*, S. 125. McGraw Hill, New York 1926.
12. Reichenberg P., Wall W. F.: J. Chem. Soc. 1956, 3364.
13. Šimek M.: diese Zeitschrift 38, 2908 (1973).
14. Paper K. W.: J. Chem. Soc. 1952, 3139.
15. Scatchard G.: J. Phys. Chem. Soc. 1951, 2624.
16. Davies N., Thomas N.: J. Chem. Soc. 1951, 2624.

Übersetzt von K. Grundfest.