

EINFLUSS DER MINERALSÄUREN UND DER PERMITTIVITÄT EINES MISCHLÖSUNGSMITTELS AUF DIE AUSTAUSCHERGLEICHGEWICHTE VON CALCIUMIONEN

M. ŠIMEK

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

Eingegangen am 16. Juli 1973

Es wurden die Bestimmung und der Vergleich der Distributionskurven von Ca^{2+} -Ionen in konzentrierten Perchlorsäure-, Chlorwasserstoffsäure- und Salpetersäurelösungen im Essigsäure-Äthanolmischmedium durchgeführt. Die Selektivität eines starksauren Kationenaustauschers gegenüber Ca^{2+} -Ionen wächst in konzentrierten Säuren. Der gefundene Verlauf der Ca^{2+} -Distributionskurven steht in Relation mit der Reihenfolge der bei den mittleren Aktivitätskoeffizienten der entsprechenden Säuren gefundenen Werte. Durch die Gegenwart eines organischen Lösungsmittels in der Säurelösung werden die Werte der Ca^{2+} -Distributionskoeffizienten im allgemeinen erhöht, und zwar umsomehr, je höher sich die Konzentration der gegebenen Säure erweist. Die Werte der Distributionskoeffizienten sind nicht nur von der Lösungspermittivität sondern auch von den Eigenschaften des Lösungsmittels und dessen Interaktion mit den am Austauschgleichgewicht beteiligten Ionen abhängig.

Die erhöhte Ca^{2+} - und Sr^{2+} -Sorption im Vergleich mit der des Mg^{2+} und Be^{2+} durch einen starksauren Kationenaustauscher bei hoher Bromwasserstoffsäurekonzentration ist ziemlich außergewöhnlich¹. Auch in konzentrierten Perchlorsäure- und Chlorwasserstoffsäurelösungen werden Ca^{2+} -Ionen stärker sorbiert als die Ionen der übrigen Erdalkalien². Die ausgeprägte Sorption aus Perchlorsäurelösungen von hoher Molarität zeigt sich offensichtlich oft bei Kationen, deren Perchlorate bei hoher Salzkonzentration hohe Aktivitätskoeffizienten aufweisen. Diese Erkenntnis hat jedoch, wie das Beispiel beim MgBr_2 zeigt, keine Allgemeingiltigkeit. Die vernachlässigbare Mg^{2+} -Sorption mit Bezug auf die des Ca^{2+} und Sr^{2+} in konzentrierter Bromwasserstoffsäurelösung steht in keiner Relation mit dem Umstand, daß die MgBr_2 -Aktivitätskoeffizienten bei hoher Konzentration sogar größer sind als die entsprechenden CaBr_2 - und SrBr_2 -Aktivitätskoeffizienten¹.

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigte sich mit der Sorption und Austauscherchromatographie des Ca^{2+} im Medium von Mineralsäuren und des organischen Lösungsmittels. Die Hauptaufmerksamkeit war auf das System Kationenaustauscher-Chlorwasserstoffsäure-organisches Lösungsmittel gerichtet³⁻⁶, geringeres Interesse zeigte sich für die Sorption mit einem Anionenaustauscher⁷.

Die vorliegende Arbeit ist auf die Gesamtbewertung von Faktoren gerichtet, durch welche die Selektivität starksaurer Kationenaustauscher und die Austauschergleichgewichte im Mineralsäuremedium markant beeinflußt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendeter Austauscher. Sämtliche Versuche wurden mit dem starksauren Kationenaustauscher (Ostion KS X 8, Kapazität 5,20 mval auf 1 g trockenen Kationenaustauscher in H^+ -Form, Körnung im gequollenen Zustand 0,3—0,8 mm) durchgeführt. Nach Reinigung auf herkömmliche Weise wurde der Kationenaustauscher in H^+ -Form bei Raumtemperatur ($22 \pm 1^\circ C$) bis zur Massenkonstanz luftgetrocknet und in einer gutverschlossenen Flasche aufbewahrt. Gleichzeitig mit der Kapazitätsbestimmung wurde die Wasserbestimmung in der bei Raumtemperatur getrockneten Austauschervorratsprobe durchgeführt. Der Gesamtwassergehalt im Kationenaustauscher und der Feuchtigkeitskoeffizient wurden durch Trocknen bei $105-110^\circ C$ bis zur Massenkonstanz bestimmt.

Durchführung der Versuche. In ein 50 ml-Polyäthylenfläschchen werden 400 ± 1 mg bei Raumtemperatur getrockneter Kationenaustauscher eingewogen, es werden 25,0 ml Säurelösung im wäßrigen oder gemischten Medium, 1,00 ml $0,05M-Ca^{2+}$ im gleichen Medium (Gesamtvolumen 26 ml, korrigiert mit Bezug auf die Lösungsmittelsorption) zugegeben, worauf 24 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt wird⁸. Genauere Temperatureinstellung ist nicht erforderlich, da sich die Lösungsdichte bei Temperaturänderungen um $1^\circ C$ lediglich um 0,1—0,2% ändert und der Temperaturkoeffizient der Kationenaustauscherquellung sehr gering ist⁹. Nach Gleichgewichtseinstellung zwischen Austauscher und Lösung (24 Std.) wird der Metallionengehalt entweder in der Außenlösung oder in der Austauscherphase nach Entfernen des Austauschers mittels Zentrifugierens bestimmt.

Analyse der Außenlösung bei 0,1 2M Säurekonzentration. Aus dem Fläschchen wird ein aliquoter Teil der Lösung ohne Austauscherkörnchen abpipettiert und die Lösung wird fast bis zur Trockene verdampft. Der Abdampfückstand wird nach Lösen in 1 ml 5M-HCl in einen 25—50 ml-Meßkolben gespült und zur Bestimmung des Kations verwendet.

Analyse der Austauscherphase bei 2—10M Säurekonzentration. Der gesamte Austauscher aus dem Fläschchen wird in einen Polyäthylenstopfen mit Öffnungen geleitet. Zum Ausspülen des Austauschers aus dem Fläschchen wird das Filtrat herangezogen. Nach Schließen des Stopfens mit einem Deckel wird 40 min bei 2000 Umdr./min zentrifugiert. Der Austauscher wird aus dem Stopfen mit 3M-HCl in einen Meßkolben gespült, worauf durch achtstündiges Schütteln die Kationen aus dem Austauscher in die Säurelösung desorbiert werden. Nach Abpipettieren eines aliquoten Teils der Lösung wird fast bis zur Trockene verdampft, der Abdampfückstand wird in 1 ml 5M-HCl gelöst, bis zur Marke gespült und zur Kationenbestimmung verwendet. Die Gesamtmenge an Ca^{2+} -Ionen in der Austauschphase wird dann aus der nach der Desorption mit 3M-HCl gefundenen Menge bestimmt, und zwar unter Verwendung einer Korrektur, bezogen auf die an den Austauscherkörnchen nach dem Schleudern¹⁰ anhaftende Lösung und nach Multiplizieren mit dem den Gleichgewichtszustand im 3M-HCl-Medium charakterisierenden Faktor.

Der Distributionskoeffizient wird durch das Verhältnis der Gesamtsubstanzenmenge in der Austauscherphase zur Gesamtsubstanzenmenge in der wäßrigen Phase

$$D_g = M_{HR} \cdot V / M_{H_2O} \cdot G \quad (1)$$

definiert, wo M_{HR} und M_{H_2O} die Ca^{2+} -Gesamtmenge in der Austauscher- und wäßrigen Phase, V das Volumen der wäßrigen Phase in ml und G die Masse des trockenen Kationenaustauschers in Gramm bedeutet, wobei der G -Wert durch Multiplizieren der Einwaage des bei Raumtemperatur getrockneten Kationenaustauschers mit dem Feuchtigkeitskoeffizienten berechnet wird.

Zur Ca^{2+} -Bestimmung sowohl in den Stammlösungen von $0,05\text{M-Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $0,05\text{M-CaCl}_2$ und $0,05\text{M-Ca}(\text{NO}_3)_2$ als auch in der Ionenaustauscher- und wäßrigen Phase diente die Methode der Atomabsorption. Es wurde die auf den Ca^{2+} -Gehalt in den verwendeten Reagentien bezogene Korrektur durchgeführt.

Die Säurelösungen im Gemischten Medium wurden aus Stammlösungen von 10M-HClO_4 , 10M-HCl und 10M-HNO_3 durch Mischen mit der berechneten Menge von Wasser und dem organischen Lösungsmittel hergestellt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Untersuchung der Änderungen der Kationenaustauscherselektivität in Lösungen des Elektrolyten und des gemischten Lösungsmittels kann von der Voraussetzung ausgegangen werden, daß der Austauschprozeß als Distribution zwischen zwei wäßrigen Phasen anzusehen ist. Die Austauschphase kann mit der konzentrierten Elektrolytenlösung verglichen werden und diese Phase zeigt dann unterschiedliche Eigenschaften von der verdünnten Außenlösung (unvollständige Ionenhydratisierung, erhöhte elektrostatische Interaktion, Störung der Normalstruktur des Wassers, niedrigere Effektivpermittivität).

Beim Absinken der Wasseraktivität in konzentrierter Perchlorsäurelösung erfolgt Ca^{2+} -Dehydratation und ihr Übergang in die Austauschphase. Dieser Prozeß gewinnt bei der über 4M liegenden Perchlorsäurekonzentration an Bedeutung, wo die durch erhöhte Interaktionen mit R-SO_3^- -Gruppen des Kationenaustauschers bedingte Ca^{2+} -Distribution zu wachsen beginnt. Mg^{2+} - und Be^{2+} -Ionen, bei denen hohe Werte der Distributionskoeffizienten in konzentrierter Perchlorsäure erwartet werden könnten, behalten mit Rücksicht auf ihre hohe Ladungsdichte sogar bei sehr niedriger Wasseraktivität ihre primären Hydratationshüllen und verbleiben daher selbst in 9M-HClO_4 in der wäßrigen Phase^{11,12}.

Das Sorptionsverhalten der Ca^{2+} -Ionen in Chlorwasserstoffsäure deutet auf den Einfluß der Chloridanionen hin (Abb. 2a,b). Beim Absinken der Wasseraktivität

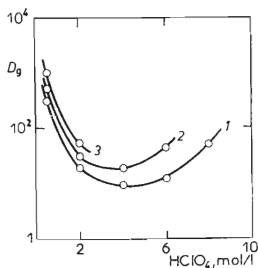


ABB. 1
Abhängigkeit des Ca^{2+} -Distributionskoeffizienten von der Perchlorsäurekonzentration
1 0%, 2 40%, 3 80% Essigsäure.

können die Chloride mit $R-SO_3^-$ bei der Solvatation der Kationen konkurrieren, die Kation-Wasser-Interaktionen werden durch Kation-Anion-Interaktionen ersetzt. Diese Interaktionen mit Chloriden halten Ca^{2+} dann stärker in der wäßrigen Phase fest, als dies in konzentrierter Perchlorsäurelösung der Fall ist. Die höhere Wasseraktivität in der Chlorwasserstoffsäurelösung im Vergleich mit der Perchlorsäurelösung kann den gleichen Einfluß ausüben. (Tab. I). Da in 10M-HCl ein Teil des H^+ mit Cl^- assoziiert, wird voraussetzungsgemäß auch Ca^{2+} mit Cl^- im analogen

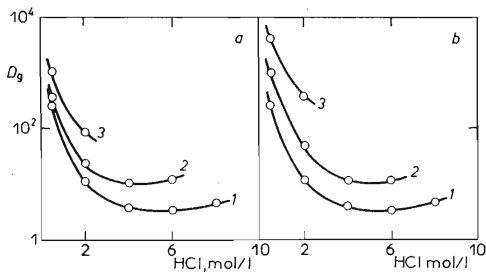


ABB. 2

Abhängigkeit des Ca^{2+} -Distributionskoeffizienten von der Chlorwasserstoffsäurekonzentration
a 1 0%, 2 40%, 3 80% Essigsäure; *b* 1 1%, 2 40%, 3 80% Äthanol.

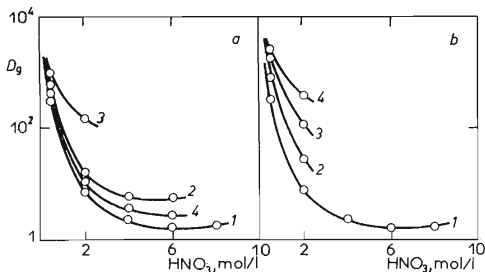


ABB. 3

Abhängigkeit des Ca^{2+} -Distributionskoeffizienten von der Salpetersäurekonzentration
a 1 0%, 2 40%, 3 80%, 4 20% Essigsäure; *b* 1 0%, 2 20%, 3 40%, 4 80% Äthanol.

Bereich als HCl assoziiert sein. Durch den Einfluß markanterer Interaktionen von Cl^- und Ca^{2+} in der wäßrigen Phase ist die Ca^{2+} -Sorption aus der HCl-Lösung niedrigerer als aus der HClO_4 -Lösung.

Der Ca^{2+} -Austauschprozeß in Salpetersäure ist in Abb. 3a,b veranschaulicht. Auch in diesem Medium ist die Ca^{2+} -Sorption geringer als in der Perchlorsäurelösung. Salpetersäure ist schwächer als Perchlorsäure. Bei der 10M-Konzentration ist sie zu ungefähr 50% assoziiert und es kann also erwartet werden, daß als Folge des Absinkens der H^+ -Konzentration die Distribution in Perchlorsäure größer ist als die in Salpetersäure. Bei höherer Wasseraktivität in Salpetersäure als in Chlorwasserstoff- und Perchlorsäure wird jedoch das Austauschgleichgewicht durch die Interaktion zwischen den Ca^{2+} - und NO_3^- -Ionen in der Richtung der wäßrigen Phase verschoben.

Die Werte der Ca^{2+} -Distributionskoeffizienten in der Perchlorsäure-, Chlorwasserstoffsäure- und Salpetersäurelösung sinken bei hoher Molarität in der gleichen Reihenfolge wie die Aktivitätskoeffizienten der Calciumsalze¹³ und der entsprechenden Säuren (Tab. II, Abb. 1–3). Wie es sich zeigte, gilt diese Relation allgemein bei Kationen, bei denen die Selektivsorption mit der Bildung von Anionenkomplexen und Ionenpaaren nicht verbunden ist. Sowie die Werte der Ca^{2+} -Distributionskoeffizienten bei der gegebenen Säurekonzentration in der Reihenfolge ihrer Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{\pm\text{HClO}_4} < \gamma_{\pm\text{HCl}} < \gamma_{\pm\text{HNO}_3}$ sinken, verschiebt sich die Lage des Minimums auf den Distributionskurven zu den höheren Säurekonzentrationen hin. Wie der Vergleich der Lage des Minimums mit der Wasseraktivität in der entsprechenden Säure zeigt, erfolgt die Ca^{2+} -Minimalsorption praktisch bei der gleichen Wasserakti-

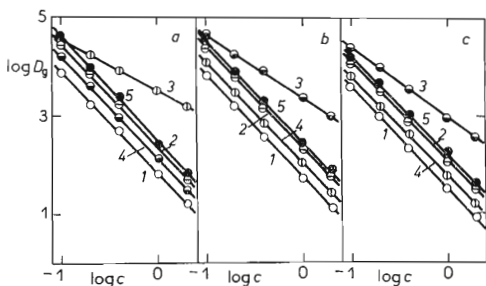


ABB. 4

Abhängigkeit des Ca^{2+} -Distributionskoeffizienten ($\log D_g$) von der Säurekonzentration

a HClO_4 : 1 0%, 2 40%, 3 80% Äthanol; 4 40%, 5 80% Essigsäure; b HCl: 1 0%, 2 40%, 3 80% Äthanol; 4 40%, 5 80% Essigsäure; c HNO_3 : 1 0%, 2 40%, 3 80% Äthanol; 4 40%, 5 80% Essigsäure.

TABELLE I
Aktivität des Wassers in Säurelösungen ($a_{\text{H}_2\text{O}}$)

Säure- Molarität	HClO ₄	HCl	HNO ₃	Säure- Molarität	HClO ₄	HCl	HNO ₃
0,1	0,997	0,997	0,997	4,0	0,724	0,781	0,808
0,5	0,982	0,982	0,983	6,0	0,456	0,614	0,681
1,0	0,961	0,962	0,964	8,0	0,191	0,438	0,555
2,0	0,905	0,913	0,920	10,0	0,046	0,288	0,436

TABELLE II
Mittlerer Säureaktivitätskoeffizient (γ_{\pm})

Säure- Molarität	HClO ₄	HCl	HNO ₃	Säure- Molarität	HClO ₄	HCl	HNO ₃
0,1	0,803	0,796	0,790	4,0	3,000	1,962	1,157
0,5	0,770	0,757	0,720	6,0	13,0	4,30	1,607
1,0	0,832	0,812	0,725	8,0	87,0	9,42	2,08
2,0	1,125	1,033	0,809	10	976	20,3	2,52

vität (4-5M-HClO₄: $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,72 - 0,59$; 5-6M-HCl: $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,70 - 0,61$, 6-7M-HNO₃: $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,68 - 0,60$).

Der Einfluß des organischen Lösungsmittels und der Lösungspermutivität auf die Werte der Ca²⁺-Distributionskoeffizienten im Medium mit niedrigerer Ionenstärke sind in Abb. 4a, b, c veranschaulicht. Der die Abhängigkeit des log D_g von log c der Perchlorsäure in reiner wäßriger Lösung und im gemischten Medium mit 40% Äthanol veranschaulichende Richtungskoeffizient der Geraden unterscheidet sich nur sehr wenig von dem erwarteten Wert -2 für Ca²⁺ (siehe^{14,15}). Dies gilt auch für das System der Chlorwasserstoffsäure in Wasser, in Essigsäure und in verdünntem Äthanol. Wesentliche Abweichungen vom Richtungskoeffizienten -2 wurden sowohl für Perchlorsäure als auch für Chlorwasserstoffsäure in 80% Äthanol gefunden. Unter diesen Bedingungen, also bei niedriger Permutivität des Mediums, wachsen die Interaktionen besonders in der Austauschphase zwischen R-SO₃⁻ und Ca²⁺, die zu merklich hohen Werten der Distributionskoeffizienten führt. Die gleichzeitig verlaufenden Interaktionen zwischen Ca²⁺ und den Säureanionen können durch Absinken des Richtungskoeffizienten der Distributionskurven (z.B. für CaX⁺ betrug der Wert des Richtungskoeffizienten -1) in Erscheinung treten.

Die erhöhte Interaktion von $R-SO_3^-$ - und Ca^{2+} -Ionen bei niedriger Permittivität des gemischten Mediums mit Essigsäure sind durch Ca^{2+} -Konkurrenzgleichgewicht mit Ac^- kompensiert, das die Ca^{2+} -Menge in der Außenlösung erhöht, wobei das Gesamtergebnis in der Distributionsverminderung im Vergleich mit den wäßrig-alkoholischen Säurelösungen besteht (Abb. 4a, b, c).

Durch den Vergleich des Sorptionsverhaltens der Ca^{2+} -Ionen in den Säuren $HClO_4$, HCl und HNO_3 im Konzentrationsbereich von 0,1–10M wurden weitere Informationen hinsichtlich der chromatographischen Ca^{2+} -Charakteristik und des Austauschprozesses in Mineralsäuren gewonnen. Wie es sich zeigte, wird durch das Absinken der Ca^{2+} -Hydratisierung in konzentrierten Lösungen starker Säuren deren Interaktion mit den $R-SO_3^-$ -Gruppen der Kationenaustaucher erhöht. Die selektive Ca^{2+} -Sorptions bietet die Möglichkeit ihres Trennens von Kationen (z.B. Be^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}), bei denen diese Sorptionsart nicht beobachtet wurde. Die selektive Ca^{2+} -Sorptions ist in konzentrierten $HClO_4$ -Lösungen, wo mit Hilfe der Sorptions der Verlauf der Säureaktivitätskoeffizienten verfolgt wird, besonders markant. Durch die Gegenwart organischer Lösungsmittel werden desweiteren die Unterschiede in der Kationendistribution zum Ausdruck gebracht. Mit dem Permittivitätsabsinken des Mischmediums werden die Ca^{2+} -Distributionskoeffizienten erhöht, und zwar umso mehr, je höher die Säurekonzentration ist.

LITERATUR

1. Nelson F., Michelson D. C.: J. Chromatog. 25, 414 (1966).
2. Whitney D. C., Diamond R. M.: J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 219 (1965).
3. Tanaka M.: Nippon Kagaku Zasshi 85, 117, 119 (1964).
4. Tanaka M.: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. 85, 117 (1964).
5. Korkisch J., Ahluwalia S. S.: Talanta 14, 155 (1967).
6. Strelow F. W., Zyl C. R.: Anal. Chim. Acta 41, 529 (1968).
7. Fritz J. S., Waki H.: Anal. Chem. 35, 1679 (1963).
8. Šimek M.: diese Zeitschrift 35, 1175 (1970).
9. Gregor H. P.: J. Colloid. Sci 6, 304 (1951).
10. Scardchard G. J.: J. Phys. Chem. 65, 1536 (1961).
11. Diamond R. M.: J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 219 (1965).
12. Nelson F., Kraus K. A.: J. Chromatog. 11, 258 (1963).
13. Marcus Y., Kertes A.: *Ion Exchange and Solvent Extraktion of Metal Complexes*. Wiley-Interscience, London 1969.
14. Samuelson O.: *Měníče iontů v analytické chemii*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1966.
15. Šimek M.: diese Zeitschrift, im Druck.

Übersetzt von K. Grundfest.