

KATIONENAUSTAUSCHERSELEKTIVITÄT UND AUSTAUSCHERGLEICHGEWICHTE IM GEMISCHTEN MEDIUM

M. ŠIMEK

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

Eingegangen am 18. Januar 1974

Es wurden die Austauschergleichgewichte von Kationen im System starksaurer Kationenaustauscher-HClO₄, HCl, HNO₃-H₂O, MeOH, ÄthOH, HAc untersucht. Wie festgestellt wurde, sind die Distributionskoeffizienten der Kationen Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺ und Fe(III) im gemischten Medium von Perchlor- und Salpetersäure von der Permittivität des Mediums und der Solvatation der Kationen erheblich abhängig. Demgegenüber sind in Chlorwasserstoffsäurelösungen als Hauptfaktoren, die die Distribution beeinflussen, die Assoziation und Bildung der Komplexe anzusehen. Es wird die Einteilung der Kationen in Gruppen auf Grund ihres Separationsverhaltens und der Einteilungsmöglichkeiten erörtert.

Der Ionenaustausch in gemischten und nichtwässrigen Medien wurde bisher weit weniger untersucht als der Ionenaustausch in wässrigen Systemen. Erhöhte Aufmerksamkeit wurde in den letzten Jahren den Austauschersystemen, die Mineralsäuren in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels enthalten, zugewendet¹. Bei Ersatz der wässrigen Phase durch ein organisches Lösungsmittel wird häufig die Sorption anorganischer Ionen erhöht². Die Selektivitätskoeffizienten für das gegebene Ionenpaar sind im gemischten Medium beim Vergleich mit wässrigen Lösungen gewöhnlich höher^{3,4}. Beim Übergang vom wässrigen in das gemischte Medium erfolgen sowohl in der Austauscherphase^{3,4} als auch in der Außenlösung⁴⁻⁶ Änderungen, die den Austauschprozeß wesentlich beeinflussen können^{2,7}.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Bewertung des Einflusses der Permittivität des Mediums, der Solvatation und der Komplexbildung auf die Austauschergleichgewichte der Kationen. Es wurden die Möglichkeiten der Kationeneinteilung, die auf der Änderung der Kationenaustauscherselektivität bei Änderung der Permittivität des Mediums beruhen, angeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Austauscher. Sämtliche Versuche wurden mit einem stark sauren Kationenaustauscher (Ostion KS X8, Kapazität 5,10 mval/g, Körnung 0,3–0,8 mm) durchgeführt. Austauscherreinigung und Wassergehaltbestimmung wurden auf herkömmliche Weise vorgenommen^{6,8}.

Versuchsdurchführung. In ein Polyäthylenfläschchen werden 400 ± 1 mg Kationenaustauscher in H⁺-Form mit bekanntem Wassergehalt eingebracht, worauf nach Zugabe von 25,0 ml Säurelösung im wässrigen oder gemischten Medium und 1,00 ml 0,05M-Mⁿ⁺ im gleichen Medium 24 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt wird. Nach Gleichgewichtseinstellung wird der Katio-

nengehalt in der Außenlösung bestimmt. Zur Kationenbestimmung diente die Methode der Atomabsorption.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Austauschprozeß kann als Distribution zwischen zwei wäßrigen Phasen, u. zw. der Austauschphase und der Außenlösung gewertet werden. Das gesamte Austauschgleichgewicht ist demnach als Ergebnis der Konkurrenzteilgleichgewichte aufzufassen, die durch Interaktionen zwischen den Funktionsgruppen des Austauschers, den Ko-Ionen sowie den Wassermolekülen und dem organischen Lösungsmittel bei der Solvatation der am Austausch mitwirkenden Gegen-Ionen beteiligt sind.

Das Mischlösungsmittel findet sich für den gegebenen Zweck als Gemisch von Wasser und einem organischen Lösungsmittel vor. Aktive Lösungsmittel sind zum Unterschied von inerten soweit polar, daß sie eine starke Ion-Dipol-Interaktion ermöglichen. Die Solvatation gestaltet sich so zur Hauptcharakteristik der Elektrolytenlösung in aktiven Lösungsmitteln.

Beim Permittivitätsabsinken der Perchlorsäurelösung durch Zugabe eines organischen Lösungsmittels erfolgt Interaktionserhöhung der gebundenen Ionen des $R-SO_3^-$ -Austauschers mit Mg^{2+} -Kationen, wobei sich dies durch höhere Werte der Distributionskoeffizienten äußert. Der Distributionskoeffizient wurde als Maß der Austauscherselektivität gewählt⁹. Im Konzentrationsbereich von 0,1–2M- $HClO_4$ HCl und HNO_3 sind diese Differenzen ($\log D_{g,org} - D_{g,H_2O}$) fast konstant. Die gefundenen Richtungskoeffizientenwerte der Distributionskurven -2 entsprechen der Sorption einfacher, solvatisierter Mg^{2+} -Kationen, u. zw. sowohl im rein wäßrigen als auch im gemischten Medium von 80% Äthanol und Essigsäure (Tab. I–III).

TABELLE I

Abhängigkeit der Distributionskoeffizienten ($\log D_g$) von der Konzentration der Perchlorsäure und des organischen Lösungsmittels

$HClO_4$ - Molarität	Mg^{2+}			Ca^{2+}		
	0%	80% ÄthOH	80% HAc	0%	80% ÄthOH	80% HAc
0,1	3,45	4,50	4,00	3,88	4,60	4,60
0,2	2,88	4,18	3,46	3,24	4,23	3,96
0,4	2,25	3,20	2,72	2,72	3,90	3,37
1,0	1,56	2,63	1,75	1,78	3,51	2,42
2,0	0,96	1,90	1,20	1,20	3,18	1,80

TABELLE II

Abhängigkeit der Distributionskoeffizienten ($\log D_g$) von der Konzentration der Chlorwasserstoffsäure und des organischen Lösungsmittels

HCl- Molarität	Mg ²⁺			Ca ²⁺		
	0%	80% ÄthOH	80% HAc	0%	80% ÄthOH	80% HAc
0,1	3,36	4,45	3,80	3,82	4,64	4,60
0,2	2,79	4,00	3,31	3,23	4,25	3,90
0,4	2,18	3,20	2,60	2,57	3,93	3,26
1,0	1,38	2,41	1,75	1,75	3,34	2,44
2,0	0,82	1,76	1,15	1,10	2,98	1,84

Interessanterweise zeigen Kationen, die in konzentrierten Säuren eine anormale Sorptionserhöhung aufweisen¹⁰⁻¹² (z. B. Ca²⁺, Fe(III)), in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln in verdünnten Säuren (Tab. I, III, Abb. 1,2) demgegenüber eine Sorptionsverminderung. Bei Ca²⁺-Kationen im Medium von Perchlorsäure und

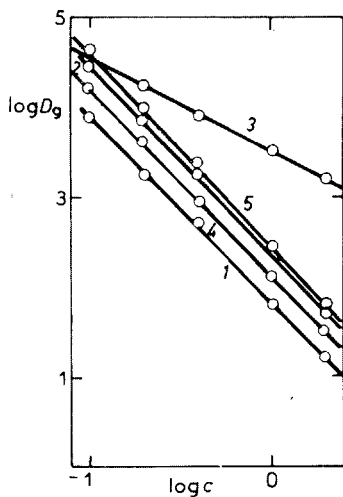


ABB. 1

Abhängigkeit der Distributionskoeffizienten des Ca²⁺ ($\log D_g$) von der Perchlorsäurekonzentration

1 0%, 2 40%, 3 80% Äthanol, 4 40%, 5 80% Essigsäure.

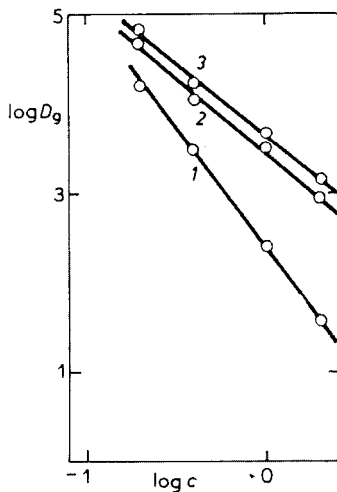


ABB. 2

Abhängigkeit der Distributionskoeffizienten des Fe(III) ($\log D_g$) von der Perchlorsäurekonzentration

1 0%, 2 80% Methanol, 3 80% Äthanol.

TABELLE III

Abhängigkeit der Distributionskoeffizienten ($\log D_g$) von der Konzentration der Salpetersäure und des organischen Lösungsmittels

HNO ₃ - Molarität	Mg ²⁺			Ca ²⁺		
	0%	80% ÄthOH	80% HAc	0%	80% ÄthOH	80% HAc
0,1	3,28	4,40	4,10	3,60	4,40	4,20
0,2	2,70	3,92	3,62	2,98	4,00	3,64
0,4	2,20	3,27	2,92	2,34	3,54	3,00
1,0	1,46	2,57	2,12	1,50	2,96	2,26
2,0	0,90	1,96	1,52	0,90	2,56	1,60

TABELLE IV

Abhängigkeit der Distributionskoeffizienten des Mg²⁺ ($\log D_g$) von der Permittivität des gemischten Mediums in Konzentrationsbereich 0,1–1M-HClO₄ und HCl

Lösungsmittel	$\Delta\epsilon^a$	$\Delta \log D_g$		$\Delta \log D_g / \Delta\epsilon$	
		HClO ₄	HCl	HClO ₄	HCl
40% MeOH	0,36	0,20	0,24	0,53	0,67
40% ÄthOH	0,54	0,36	0,35	0,66	0,65
80% MeOH	1,07	0,72	0,80	0,67	0,74
80% ÄthOH	1,77	1,06	1,07	0,60	0,61
40% HAc	0,64	0,12	0,13	0,19	0,20
80% HAc	2,87	0,41	0,43	0,14	0,15

$$^a \Delta\epsilon = 100/\epsilon_{\text{org.}} - 100/\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$$

80% Äthanol wurde der Richtungskoeffizient $-1,05$ und bei Fe(III) $-1,65$ gefunden, ein Umstand, der darauf hindeutet, daß sich am Austauschgleichgewicht auch Teilchen mit niedrigerer positiver Ladung, beispielsweise CaX^+ , FeX^{2+} , FeX_2^+ , beteiligen.

Die Distributionskurven von Kationen (z. B. Mg^{2+} , Zn^{2+}), die keine erhöhte Selektivität zum Kationenaustauscher in konzentrierten Säuren aufweisen, haben im Konzentrationsbereich $0,1$ – 2M-HClO_4 im wäßrigen und gemischten Medium den vorausgesetzten Richtungskoeffizienten -2 .

Findet sich die wäßrige Phase in Form einer verdünnten Perchlor- oder Salpetersäure vor, gestalten sich die Kation-Anion-Interaktionen wenig bedeutsam. Es

genügt also, in wäßriger Lösung die Hydratation und Wasserstruktur und im gemischten Lösungsmittel die Solvatation und die Permittivitätsverminderung des Mediums als die Kationenaustauscherselektivität beeinflussenden Hauptfaktoren in Betracht zu ziehen.

Wie sich erwies, zeigt die Mehrzahl der Ionen bei der Solvatation im Hinblick auf die übrigen Lösungsmittel erhöhte Affinität zum Wasser. Trotzdem muß jedoch im gemischten Lösungsmittel mit einem gewissen Solvatationsgrad durch das aktive Lösungsmittel gerechnet werden. Es wurde die annähernde Reihenfolge der sauerstoffhaltigen Lösungsmittel auf Grund der sinkenden Affinität¹³ gefunden: Wasser > > Methanol > Äthanol > Aceton > Dioxan. Bei einigen Kationen (TI) können Abweichungen von der angeführten Regel beobachtet werden¹⁴. Bei robuste Solvate bildenden Kationen, beispielsweise beim Cr(III), können sogar die Austauschgleichgewichte zwischen den solvatisierten Lösungsmitteln quantitativ wahrgenommen werden¹⁵.

Für die gegebenen Zwecke der Bewertung des Einflusses der Mediumpermittivität und Solvatation auf die Austauschergleichgewichte (Tab. IV) kann die vereinfachte Beziehung¹² für die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten von der Permittivität $pK = A \cdot 1/\epsilon$, umgeformt auf $\log D_g = A/\epsilon$, herangezogen werden. Diese Abhängigkeit erweist sich unter Voraussetzung einer konstanten Kationen- und Anionensolvatation ($A = \text{konst}$) als linear. Es darf jedoch nicht vergessen werden, daß eine Reihe von Fällen existiert, wo die angeführte Beziehung nicht erfüllt wird. Auch wenn in Lösungen mit genügend hoher Permittivität ein annähernd gleicher Assoziationsgrad vorausgesetzt werden kann, existieren doch bei vielen Elektrolyten unter diesen Bedingungen große Unterschiede in der Solvatationsfähigkeit (Einfluß der polaren Komponente im Gemisch verschiedener Lösungsmittel).

Im Chlorwasserstoffsäuremedium gestalten sich zum Unterschied von der Perchlorsäure die Interaktionen zwischen Kationen und Anionen in der wäßrigen Phase zum bestimmenden Faktor für den Verlauf der Distributionsgleichgewichte. Die Bildung von Ionenpaaren und Anionenkomplexen, die im gemischten oder wäßrigen Medium noch stärker zur Geltung kommt, beeinflußt dann markant den Distributionsverlauf der Zn^{2+} - und Fe(III)-Kationen (Abb. 3, 4). Der kompliziertere Sorptionsverlauf der Zn^{2+} - und Fe(III)-Kationen im Vergleich mit Mg^{2+} und Ca^{2+} ist als Ergebnis der Wirkung mehrerer Faktoren anzusehen.

Im gemischten Medium bei niedriger Chlorwasserstoffsäurekonzentration (0,1M) macht sich hauptsächlich Solvatation von M^{n+} und ihre Interaktion mit den gebundenen Ionen des $R-SO_3^-$ -Ionenaustauschers geltend. Bei diesem einfachen Austausch von H^+ - und M^{n+} -Ionen führt das Permittivitätsabsinken allgemein zur Distributionserhöhung und $D_{g,org} > D_{g,H_2O}$.

Bei Erhöhung der Chlorwasserstoffsäurekonzentration über 0,1–0,2M macht sich bei der M^{n+} -Kationendistribution nicht nur die höhere H^+ -, sondern auch die

TABELLE V

Abhängigkeit des Separationsfaktors von der Konzentration der Chlorwasserstoffsäure und des organischen Lösungsmittels

HCl mol dm ⁻³	log $\alpha_{Mg/Zn}$			log $\alpha_{Ca/Zn}$		
	0%	80% ÄthOH	80% HAc	0%	80% ÄthOH	80% HAc
0,1	-0,04	1,27	—	0,42	1,46	—
0,2	0,03	2,36	—	0,47	2,61	—
0,4	0,05	2,49	—	0,44	3,22	—
1,0	0,02	2,13	—	0,39	3,06	—
2,0	0,18	1,64	—	0,46	2,86	—
0,2	-1,24	0,03	0,88	-0,80	0,28	1,47
0,4	-0,91	0,91	1,43	-0,52	1,64	2,09
1,0	-0,37	1,21	1,35	0,0	2,14	2,04
2,0	0,02	1,06	1,13	0,30	2,28	1,82

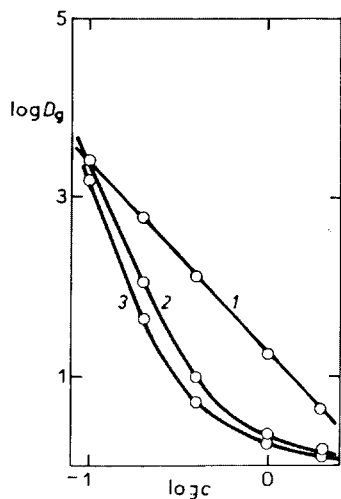


ABB. 3

Abhängigkeit der Distributionskoeffizienten des Zn^{2+} ($\log D_g$) von der Chlorwasserstoffsäurekonzentration

1 0%, 2 80% Methanol, 3 80% Äthanol.

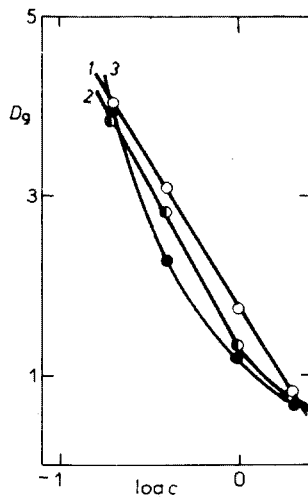


ABB. 4

Abhängigkeit der Distributionskoeffizienten des Fe(III) ($\log D_g$) von der Konzentration der Chlorwasserstoffsäure und des organischen Lösungsmittels

1 0%, 2 80% Methanol, 3 80% Äthanol.

Cl^- -Konzentration geltend, die zur stufenweisen Bildung von Chlorokomplexen führt. Insbesondere der zweite Faktor trägt markant zum Absinken der Zn^{2+} - und Fe(III) -Kationensorption im gemischten Medium bei. Ein merkliches Absinken der Zn^{2+} - und Fe(III) -Sorptions erfolgt auch im gemischten Essigsäuremedium, wo nicht nur mit der Chlorokomplex, sondern auch mit der Acetatokomplexbildung gerechnet werden kann.

Die angeführten Relationen entstehen beim Vergleich der Distributionskoeffizienten und insbesondere der Separationsfaktoren der Kationen im wässrigen und gemischten Chlorwasserstoffsäuremedium (Tab. V). Wie diese Tabelle zeigt, liegen die höchsten Werte der Separationsfaktoren im Konzentrationsbereich 0,4–1M-HCl. Vom Gesichtspunkt der chromatographischen Trennung aus zeigt sich das optimale Medium bei 1M, ggf. 2M-HCl. Auch wenn von den Separationsfaktoren nicht immer die Maximalwerte erreicht werden, werden die Teilungen mit Rücksicht auf die wesentlich niedrigeren Distributionskoeffizienten der eluierten Kationen schneller vor sich gehen.

Auf Grund des Sorptionsverhaltens der Kationen im System Kationen-, bzw. Anionenaustauscher- HClO_4 , HCl, HNO_3 -org. Lösungsmittel können die Kationen je nach dem Charakter der Interaktionen und dem Einfluß der Permittivität des Mediums auf ihre Kationenaustauschersorption eingereicht werden.

1. *Schwache Kation-Anion-Interaktion.* a) Vernachlässigbare Sorption mit einem Kationen- und Anionenaustauscher in konzentrierten Säuren¹⁰; Sorption der Kationen wächst gleichmäßig mit dem Permittivitätsabsinken des Mediums (Mg-HClO_4 , HCl, HNO_3 -org., Zn-HClO_4 -org.). b) Sorption mit einem Kationenaustauscher in konzentrierten Säuren; die Sorption der Kationen wächst ungleichmäßig mit dem Permittivitätsabsinken des Mediums (Ca-HClO_4 , HCl, HNO_3 -org.).

2. *Starke Kation-Anion-Interaktion.* a) Sorption mit dem Anionenaustauscher in konzentrierten Säuren; Die Sorption der Kationen sinkt ungleichmäßig (max. bei 0,4–1M konz. Säure) mit dem Permittivitätsabsinken des Mediums (Zn-HCl -org.) b) Sorption mit dem Kationen- und Anionenaustauscher in konzentrierten Säuren; Sorption der Kationen sinkt ungleichmäßig (max. bei 0,1–1M konz. Säure) mit dem Permittivitätsabsinken des Mediums (Fe-HCl -org.).

LITERATUR

1. Korkisch J.: Progr. Nucl. Energy, Ser. 9, 6, 1 (1966).
2. Strelow F. W., Van Zyl C. R.: Anal. Chim. Acta 41, 529 (1968).
3. Bonner O. D.: Chem. Educ. 34, 174 (1957).
4. Bonner O. D.: J. Phys. Chem. 58, 555 (1954).
5. Fessler R. G., Strobel H. A.: J. Phys. Chem. 67, 2562 (1963).
6. Šimek M.: diese Zeitschrift, im Druck.
7. Šimek M.: Scripta Fac. Sci. Nat. Brno, Chemie 2, 1, 81 (1971).

8. Šimek M.: diese Zeitschrift 38, 2908 (1973).
9. Samuelson O.: *Měničce iontů v analytické chemii*. Herausgegeben von SNTL, Prag 1966.
10. Šimek M.: diese Zeitschrift, im Druck.
11. Nelson F., Kraus K. A.: J. Chromatog. 13, 503 (1964).
12. Denison J. T., Ramsay J. B.: J. Am. Chem. Soc. 77, 2715 (1955).
13. Pearson R. G.: J. Am. Chem. Soc. 85, 3989 (1964).
14. Migal P. K., Grinberg N. Ch.: Ž. Neorg. Chim. 6, 727 (1961).
15. Jayne J. C., King E. C.: J. Am. Chem. Soc. 86, 3989 (1964).

Übersetzt von K. Grundfest.