

147. Ionengleichgewichte an einem bifunktionellen Kationenaustauscher¹⁾).

7. Mitteilung über Ionenaustauscher²⁾

von **J.-P. Cornaz** und **H. Deuel**.

(24. V. 56.)

Die Selektivität für ein Ion ist in der Regel um so kleiner, je mehr der Ionenaustauscher mit diesem beladen ist: die Abnahme des Selektivitätskoeffizienten K_S ist gewöhnlich kontinuierlich. Seltener steigt dieser mit zunehmender Beladung wieder an. Zwei andere Funktionsbilder sind ebenfalls bekannt. Einerseits beobachteten *Barrer* und Mitarbeiter³⁾ ein kontinuierliches Steigen des K_S -Wertes von unter 1 nach Werten weit über 1. Dies entspricht einem mehr oder weniger steilen, vertikalen Sprung in der Gleichgewichtskurve $\bar{X}_A = f(X_A)$, wobei \bar{X}_A der Äquivalentbruch von A am Austauscher, X_A der Äquivalentbruch von A in der Lösung bedeuten. Dies wird für das $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ -Gleichgewicht an Analcit- und Leucit-Kristallen auf die Bildung eines beschränkt mischbaren Zweistoffsystems in der Austauscherphase zurückgeführt. Andererseits liegen Beobachtungen vor, die über Gleichgewichtskurven mit S-Form mit einem mehr oder weniger ausgeprägten horizontalen Ast berichten. Solche Ergebnisse wurden an Alkali- und Erdalkalitionen-Gleichgewichten an Tonmineralien und Alumosilikaten gefunden⁴⁾. Auch für sulfonierte Kohle (*Zeokarb H-1*) wird für das System $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ ein sehr starker Abfall von K_S bei einem Beladungsgrad $\bar{X}_{\text{Cu}} = \text{ca. } 0,6$ gefunden⁵⁾. Dies wird auf die bifunktionelle Struktur des verwendeten Austauschers zurückgeführt: es ist bekannt, dass bei der Herstellung dieses Harzes auch COOH-Gruppen in grösserer Masse entstehen⁶⁾. *Muendel & Selke*⁷⁾ untersuchten das Gleichgewicht $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ an einem Austauscher, der als bifunktionell zu betrachten ist, da er als ionogene Gruppen- $\text{PO}(\text{OH})_2$ -Reste trägt, deren beide Dissoziationskonstanten deutlich unterschiedlich sind. Die Gleichgewichtskurve ist S-förmig mit leicht ansteigendem, fast geradem Ast. Bifunktionelle Harze sind bisher nur wenig hergestellt⁸⁾ und auch kaum eingehender untersucht worden⁹⁾.

Um den Einfluss der Bifunktionalität eines Austauschers auf das Ionengleichgewicht eindeutig abklären zu können, wurden Gleichgewichtsversuche für verschiedene Ionen gegen H^+ an einem bifunktionellen Harz mit COOH- und SO_3H -Gruppen, sowie zum Ver-

¹⁾ Vgl. *J.-P. Cornaz*, Diss., ETH., Zürich 1956.

²⁾ 6. Mitteilung: *J.-P. Cornaz & H. Deuel*, *Helv.* **39**, 1220 (1956).

³⁾ *R. M. Barrer & L. Hinds*, *J. chem. Soc.* **1953**, 1879; *R. M. Barrer & D. C. Sammon*, *ibid.* **1955**, 2838.

⁴⁾ *V. Rothmund & G. Kornfeld*, *Z. anorg. allg. Chem.* **103**, 129 (1918); *E. Ramann & A. Spengel*, *ibid.* **105**, 81 (1919); *F. W. Hisschemöller*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **40**, 394 (1921).

⁵⁾ *R. H. Beaton & C. C. Furnas*, *Ind. Eng. Chemistry* **33**, 1500 (1941); *E. Glueckauf*, *J. chem. Soc.* **1947**, 1302.

⁶⁾ *H. F. Walton*, *J. physic. Chemistry* **47**, 371 (1943).

⁷⁾ *C. H. Muendel & W. A. Selke*, *Ind. Eng. Chemistry* **47**, 374 (1955).

⁸⁾ *Council of Scientific and Industrial Research*, *Indisch. P.* **44359** (1952); *A. H. Ferris*, *U.S.P.* 2678306-7 (1954).

⁹⁾ *S. L. Bafna & H. A. Shah*, *J. Indian chem. Soc.* **29**, 611 (1952); *K. Haagen*, *Z. Elektrochem.* **57**, 178 (1953); *S. L. Gupta*, *J. Indian chem. Soc.* **33**, 90 (1956).

gleich auch an einem Gemisch von Harzen mit COOH- bzw. SO₃H-Gruppen durchgeführt.

Als bifunktionelles Harz wurde *Lewatit H 236*¹⁰⁾ gewählt, da dieses Harz sowohl SO₃H- wie COOH-Gruppen in möglichst homogener Verteilung enthält, ohne dass weitere Gruppen, wie z. B. phenolische OH, vorliegen. Es wird durch Vernetzung des Kondensationsproduktes aus Benzaldehyd-disulfonsäure und Phenoxyessigsäure (I) mit Formaldehyd hergestellt¹¹⁾. Sowohl Elementaranalyse wie Titrationskurve (Fig. 1) ergeben einen SO₃H-Gehalt von 40,2% der Austauschkapazität.

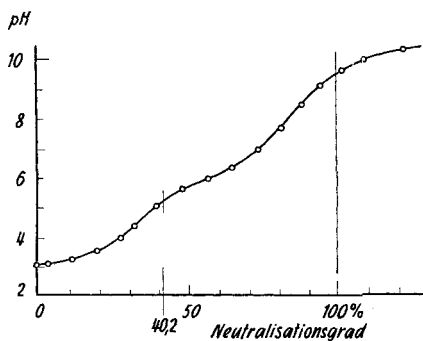
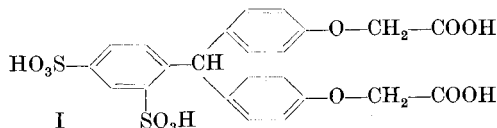


Fig. 1.

Titrationkurve von *Lewatit H 236*
in 0,05-n. NaCl mit NaOH.

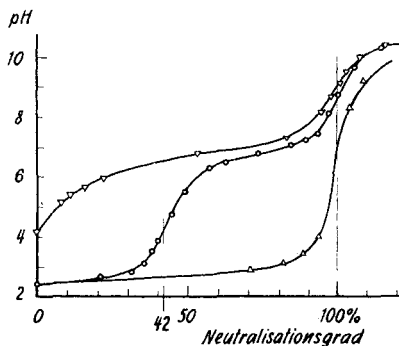


Fig. 2.

Titrationkurven von *Dowex 50*
und *Amberlite IRC-50*
in 0,05-n. NaCl mit NaOH.

▽ *Amberlite IRC-50* △ *Dowex 50*
○ Gemisch v. *Dowex 50* u. *Amberlite IRC-50*

Die Titrationskurven (Fig. 2) für die einzelnen, monofunktionellen Harze (Sulfonsäureharz *Dowex 50*¹²⁾ und Carboxylharz *Amberlite IRC-50*¹³⁾) haben normale Form, wie sie für starke und schwache Elektrolyte zu erwarten sind. Die Kurve für das Gemisch dieser beiden Harze lässt die beiden Anteile deutlich erkennen. Der Sprung beim Neutralisationsgrad von 42% entspricht dem Kapazitätsanteil der SO₃H-Gruppen, wie er sich auch aus dem Einwaageverhältnis ergab.

¹⁰⁾ Hersteller: *Farbenfabriken Bayer*, Leverkusen.

¹¹⁾ K. Haagen, Z. Elektrochem. **57**, 178 (1953); U. S. P. 2729607 (1956).

¹²⁾ Hersteller: *Dow Chemical Comp.*, Midland, Mich., bezogen bei *Hydro-Chemie AG.*, Zürich.

¹³⁾ Hersteller: *Rohm & Haas Comp.*, Philadelphia, Pa., bezogen bei *Th. Christ*, Basel.

Es ist deutlich in Fig. 3 zu sehen, dass *Lewatit H 236* als bifunktionelles Harz zwar etwas langsamer als das Sulfonsäureharz, aber bedeutend rascher als das Carboxylharz austauscht. Im allgemeinen werden Ionen um so langsamer ausgetauscht, je selektiver der Austauscher für diese Ionen ist. Dies zeigt z. B. der äusserst langsame Austausch beim *Amberlite IRC-50*. Ähnliche Verhältnisse finden sich bei chelatbildenden, hochselektiven Harzen, bei denen der Austausch äusserst langsam vor sich geht. Durch die Einführung von Gruppen geringer Selektivität in das an sich hochselektive Harz kann die Austauschgeschwindigkeit bedeutend vergrössert werden. Für die Zukunft dürften daher in der Praxis bifunktionelle Harze eine grössere Rolle spielen¹⁴).

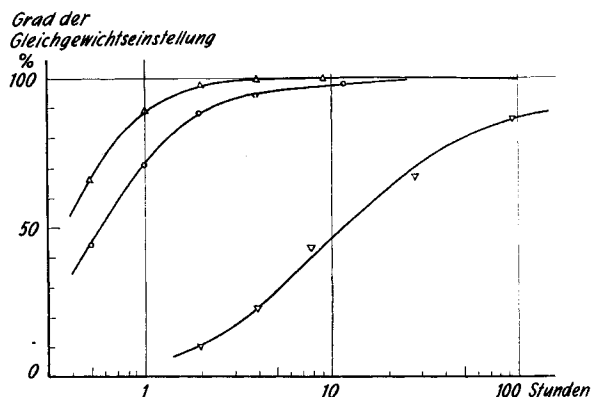


Fig. 3.

Kinetik des Ionenaustausches an Kationenaustauscharzen.

H⁺-Harz – 0,001-n. Cu(ClO₄)₂; 20°;

Totalionenmenge in Lösung/Totalionenmenge im Harz = 2,5.

△ *Dowex 50* ○ *Lewatit H 236* ▽ *Amberlite IRC-50*

Die Gleichgewichte am bifunktionellen *Lewatit H 236* und am Gemisch von *Dowex 50* und *Amberlite IRC-50* ergeben deutlich S-förmige Kurven (Fig. 4). Dies kann auf die Bifunktionalität zurückgeführt werden. S-förmige Kurven mit einem deutlichen Wendepunkt werden aber nur auftreten, wenn die Selektivität für die beiden Ionen an den beiden funktionellen Gruppen entgegengesetzt ist. So gilt z. B.²⁾

für SO₃H-Gruppen: Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ca²⁺ > H⁺;

für COOH-Gruppen: Ca²⁺ < Zn²⁺ < Cu²⁺ ≪ H⁺;

d. h. für Ca²⁺, Zn²⁺ und Cu²⁺ muss gegenüber H⁺ als Referenzion in bifunktionellen SO₃H – COOH-Austauschern eine S-förmige Gleich-

¹⁴) D. K. Hale, in Society of Chemical Industry (Editor), Ion Exchange and Its Applications, London 1955, S. 22 (Diskussionsbeitrag).

gewichtskurve auftreten; nicht auftreten würde sie aber z. B. für ein System $\text{Ca}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$.

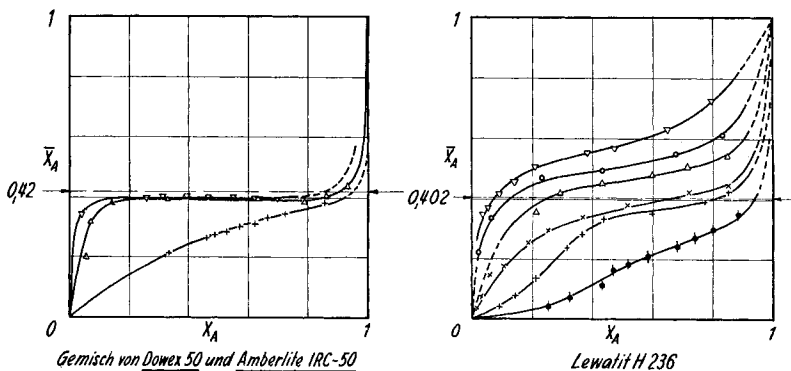


Fig. 4.

Metall (A) – H^+ -Gleichgewichte an bifunktionellen Kationenaustauschharzen.
Austauschkapazitäten: *Dowex 50* 4,5 mÄq./g, *Amberlite IRC-50* 10,0 mÄq./g,
Lewatit H 236 7,65 mÄq./g; 0,001-n. ClO_4^- bzw. Cl^- ; 20°.

▽ Cu^{2+} △ Ca^{2+} + Na^+ ○ Zn^{2+} × K^+ † Li^+

Der erste Teil der Kurven entspricht der Beladung der selektiveren SO_3H -Gruppe mit dem Metallion, der zweite Teil der der H^+ -selektiveren COOH -Gruppe. Ein deutlich horizontaler Ast tritt nur dann auf, wenn das Selektivitätsverhältnis der beiden Ionen für die beiden funktionellen Gruppen extrem gross ist. Dies ist z. B. der Fall für Ca^{2+} und Cu^{2+} gegenüber H^+ am Gemisch von *Dowex 50* und *Amberlite IRC-50*. Wegen der Unmöglichkeit einer gegenseitigen Beeinflussung der ionogenen Gruppe dieser beiden Harze ergibt sich die Gleichgewichtskurve des Harzgemisches übrigens rein additiv aus den Einzelkurven²⁾. Der auftretende horizontale Ast bei $\bar{x}_A = 0,42$ entspricht dem Anteil der SO_3H -Gruppen an der totalen Kapazität. Am bifunktionellen *Lewatit H 236* werden überhaupt keine deutlich horizontalen Kurvenstücke beobachtet; dies zeigt, dass hier die Selektivitäten beider funktioneller Gruppen nicht so stark voneinander verschieden sind, wie dies beim Vergleich von *Dowex 50* und *Amberlite IRC-50* festzustellen ist. Entweder sind die beiden Gruppen des bifunktionellen Harzes an und für sich weniger unterschiedlich in ihrer Selektivität, oder es spielt eine Interaktion zwischen den beiden Gruppen der gleichen Harzpartikel eine Rolle.

Experimenteller Teil.

Lewatit H 236. Konstitution siehe oben. Austauschkapazität: 7,65 mÄq./g Trockensubstanz. Der gefundene S-Gehalt von 9,86% entspricht einem theoretischen Gehalt an SO_3H -Gruppen von 3,07 mÄq./g, entsprechend 40,2% der Totalkapazität. Dieser Wert wird auch aus der Titrationskurve erhalten.

Die Titrationskurven wurden nach der „batch“-Methode gemessen, da eine kontinuierliche Titration nur ausgeführt werden kann, wenn jeweils genügend lange für die Gleichgewichtseinstellung gewartet wird; dies ist aber bei schwach sauren Austauschern praktisch unmöglich, so dass es einfacher ist, separate Ansätze für jeden einzelnen Punkt der Kurve zu machen. Je 50 mg *Amberlite IRC-50* oder *Lewatit H 236* bzw. 100 mg *Dowex 50* in der H^+ -Form wurden mit 25 cm³ 0,2-n. NaCl und mit steigenden Mengen (5–60 cm³) 0,01-n. NaOH versetzt und auf 100 cm³ aufgefüllt. Nach 24stündigem Schütteln wurden die pH-Werte elektrometrisch gemessen. Eine parallel ausgeführte Kapazitätsbestimmung ergab die Totalkapazität.

Kinetikversuche. Analog der Methode der „sukzessiven“ Entnahmen²⁾ wurden einem Ansatz in bestimmten Zeitabständen gleich grosse Proben entnommen und die Analysenwerte als Funktion der Zeit aufgetragen. Die in Fig. 3 dargestellten Werte entsprechen deshalb nicht den üblichen Kinetikkurven, geben aber genügend genaue Vergleichswerte.

Die Gleichgewichtsmessungen und -berechnungen sowie die Bestimmungen der Austauschkapazität wurden nach den früher beschriebenen Methoden durchgeführt²⁾, jedoch wurden nur bei Cu^{2+} , Zn^{2+} und Na^+ die Perchlorate, im übrigen aber die Chloride verwendet.

Dem Eidgenössischen Volkswirtschaftsdepartement danken wir bestens für Kredite aus dem *Weinbaufonds*, die die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten. Herrn Dr. K. Haagen, *Farbenfabriken Bayer*, Leverkusen, danken wir bestens für den bifunktionellen Kationenaustauscher *Lewatit H 236*. Für Mitarbeit danken wir Herrn Dr. K. Hutschneker.

SUMMARY.

Ion exchange equilibria for different cations against H^+ were measured on a bifunctional cation exchange resin containing both sulfonic and carboxylic groups (*Lewatit H 236*). The S-shaped curves obtained are due to the bifunctionality of the resin. The special forms of these curves seem to be influenced by an interaction between the two exchanging groups. The selectivity increases as follows: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Ca^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$.

Equilibria measurements on a mixture of a sulfonic (*Dowex 50*) and a carboxylic (*Amberlite IRC-50*) ion exchange resin gave similar results. The S-shaped curves show horizontal parts for Cu^{2+} and Zn^{2+} . No interaction between the two kinds of exchanging groups takes place.

Equilibrium for the system H^+ -resin- $Cu(ClO_4)_2$ is established on *Lewatit H 236* slower than on *Dowex 50*, but much quicker than on *Amberlite IRC-50*.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.
