

Anionenaustausch — Selektivitätssequenzen in homologen Reihen hydrophober Ionen*

Von

G. E. Janauer

Aus dem Department of Chemistry, State University of New York
at Binghamton, Binghamton, NY 13901, U.S.A

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. April 1971)

Anion Exchange Selectivity Sequences in Homologous Series of Hydrophobic Ions

The equilibrium selectivity coefficients as a function of temperature were determined for the exchange of n-alkylsulfates $\text{ROSO}_3(\text{Na})$ with the chloride form of the strongly basic anion exchange resin AG-IX8. Selectivity coefficients and thermodynamic quantities (ΔG , ΔH , ΔS) were compared for the exchanges involving the homologous series of ROSO_3^- and RSO_3^- anions. The entropies of exchange increased with increasing chain length in a similar fashion for both families of ions and the existence of a general "hydrophobic selectivity effect" active for all ionic solutes containing saturated hydrocarbon chains was established.

Die Gleichgewichtsselektivitätskoeffizienten wurden als Funktion der Temperatur für den Austausch von n-Alkylsulfaten $\text{ROSO}_3(\text{Na})$ mit der Chloridform des stark basischen Anionenaustauscherharzes AG-IX8 bestimmt. Selektivitätskoeffizienten und thermodynamische Größen (ΔG , ΔH , ΔS) wurden für die Austausche in den homologen Reihen der Anionen ROSO_3^- und RSO_3^- verglichen. Die Austauschentropien nahmen mit zunehmender Kettenlänge für beide Ionenfamilien in ähnlicher Weise zu; das Bestehen eines allgemeinen „hydrophoben Selektivitätseffektes“ — wirksam für alle gelösten Ionen, die gesättigte Kohlenwasserstoffketten enthalten — wurde festgestellt.

Einleitung

Viele verschiedene Modelle der flüssigen Wasserstruktur sind vorgeschlagen worden, um die Thermodynamik wässriger Lösungen zu erklären, insbesondere die merkliche Abnahme der Entropie, welche

* Herrn Professor Dr. H. Nowotny gewidmet.

bekanntlich die Auflösung von Kohlenwasserstoffen begleitet¹⁻³. Für den Zweck der folgenden Diskussion sei ein „hydrophober“ gelöster Stoff als eine Species definiert, welche, bei ihrer Auflösung in Wasser, eine Verringerung der unitären Entropie verursacht. Solche Stoffe sind häufig als „struktur erzeugende Stoffe“ bezeichnet worden, ungeachtet des jeweiligen Modelles, oder physikalischen Bildes, welches für die mikroskopische Anordnung der Wassermoleküle und Wasserstoffbrücken um den gelösten Stoff in wäßrigen Lösungen als richtig angenommen wird.

Mögliche Auswirkungen auf Grund von sogenannten „struktur erzeugenden“ und „struktur brechenden“ Eigenschaften von (in Wasser gelösten) ionischen Stoffen auf deren Ionenaustauschverhalten wurden zuerst von *Holm*⁴ erwähnt, der *Gurneys* Vorstellungen⁵ auf die Ionenaustauschsituation anwendete. *Chu*, *Whitney* und *Diamond*⁶ wiesen darauf hin, daß Unterschiede zwischen Lösungsmittel—Lösungsmittel-Wechselwirkungen (lokaler Wasserstruktur) innerhalb des Ionenaustauscherharzes und der (äußeren) verdünnten wäßrigen Lösung, welche mit dem Austauscher im Gleichgewicht steht, eine Hauptquelle experimentell beobachteter Unterschiede im Ionenaustauschverhalten von Gegenionen gleicher Ladung, aber unterschiedlicher Größe, darstellen können. Diesem Modell einer „Wasserstruktur-induzierten Selektivität“ gelang es, die meisten, bisher beobachteten Ionenaustausch-Selektivitätsreihen qualitativ zu erklären⁶. Leider war gleichzeitig kein direkter experimenteller Beweis für diese Hypothese verfügbar. Es wurde jedoch durch *Diamonds* Ideen eine sehr wichtige, unbeantwortete Frage in den Blickpunkt gerückt:

Ist die Triebkraft für den Austausch großer, wenig hydratisierter Ionen gegen kleinere Ionen überwiegend enthalpischen oder entropischen Ursprunges?

Eine Studie der Temperaturabhängigkeit von Austauschgleichgewichten mit homologen Reihen großer, wenig hydratisierter oder — wie wir sie lieber bezeichneten — „hydrophober“ Ionen wurde im Laboratorium des Autors eingeleitet. Das Ionenaustauschverhalten homologer Reihen der aliphatischen Ionen RSO_3^- und ROSO_3^- sollte untersucht werden. Keine dieser Anionenfamilien war vorher systematisch studiert worden. Die Resultate sollten mit denen verglichen werden, welche früher von *Chu et al.*⁶ mit Alkancarboxylaten RCO_2^- bei Zimmertemperatur erhalten worden waren.

Während der erste Teil dieses Projektes noch im Gange war, veröffentlichten *Diamond* und *Whitney* eine Diskussion der Ionenaustauschselektivität⁷, in welcher eine „Verdichtung der Wasserstruktur“ angenommen und ein Entropieeffekt impliziert wurde, obwohl kein experimentelles Beweismaterial für Entropiekontrolle in solchen Austauschen

verfügbar war. Bald darauf wurde eine sorgfältige Studie der Thermodynamik des Ionenaustausches von Tetraalkylammoniumionen NR_4^+ an Dowex 50W-Harzen mittels kalorimetrischer Messungen von *Boyd* und *Larson*⁸ veröffentlicht. Es wurde gefunden, daß die Selektivitätsfolge der Tetraalkylammoniumionen NR_4^+ tatsächlich Entropie-dirigiert ist, was mit unseren eigenen, mit der n-Alkansulfonatreihe RSO_3^- erhaltenen Resultaten⁹ übereinstimmt.

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist es, bisher unveröffentlichte experimentelle Resultate, welche mit n-Alkylsulfaten ROSO_3^- erhalten wurden^{10, 11}, im Zusammenhang mit früheren dazu in Beziehung stehenden Forschungsergebnissen vorzulegen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Das p. a. reine Anionenaustauscherharz AG-IX8, 100—200 mesh, Chloridform, wurde von Bio-Rad Laboratories, Richmond, California, bezogen. Natriumalkansulfonate (RSO_3Na) und Natriumalkansulfate (ROSO_3Na) wurden beide von Distillation Products Industries, Rochester, New York, bestellt. Einige dieser Materialien mußten von der Firma auf Bestellung synthetisiert werden; alle waren zumindestens 99% rein (Trockengewicht). Die anderen Chemikalien waren p. a. Qualität, die organischen Lösungsmittel Fisher Certified ACS.

Die Gleichgewichtsaustauschquotienten $K_{\text{Cl}}^{\text{RX}}$ ($X = \text{RSO}_3^-$ oder ROSO_3^-) für die aliphatischen Anionen RSO_3^- und ROSO_3^- gegen Chloridion wurden bei konstanter Ionenstärke und verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Arbeitsvorschriften, inklusive jener, die bei den Studien der Temperaturabhängigkeit verwendet wurden, waren gleich oder ähnlich denen, welche in unserer ersten zusammenfassenden Untersuchung der n-Alkansulfonate angewendet worden waren⁹. Die Ionenstärke war wieder $I = 0,04$ in allen Experimenten, außer in gemischten wäßrig-organischen Lösungsmittelsystemen ($I = 0,02$), so daß die Resultate, welche in der vorliegenden Arbeit erhalten wurden, mit allen früher bekanntgegebenen Daten direkt verglichen werden konnten. Die Durchschnittsgenauigkeit in der Bestimmung von Selektivitätskoeffizienten betrug $\pm 4\%$, nur geringfügig weniger als in der früheren Arbeit.

Es wurde schon früher gezeigt⁹, daß die Näherung für die thermodynamische Selektivitätskonstante $K_A^B \approx [K'_A/B]_{\bar{X}=0,5}$ für die Reihe der Alkansulfonate recht gut ist und daß die „Korrekturfaktoren“ ($\gamma^\pm\text{-NaCl}/\gamma^\pm\text{-RSO}_3\text{Na}$)² für die experimentellen Werte von $K_{\text{Cl}}^{\text{RSO}_3}$ bei der, in unseren Experimenten beibehaltenen Ionenstärke ($I = 0,04$) sehr nahe bei Eins lagen. Das gleiche gilt für die analoge Situation im Fall der Alkansulfatreihe.

Gleichgewichtsselektivitätskoeffizienten $K_{\text{Cl}}^{\text{ROSO}_3}$ wurden im „batch“-Verfahren für die Austauschereaktion $\text{Cl}^- + \text{ROSO}_3^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{ROSO}_3^-$ (Querstrich zeigt, wie üblich, die Harzphase an) als Funktion der Harzbeladung bestimmt (\bar{X}_{ROSO_3}). Die Werte für $K_{0,5}$ (bei halber Austauscherbeladung, $X = 0,50$) wurden direkt oder durch Interpolieren zwischen Punkten

bestimmt, die bei etwas niedrigeren oder etwas höheren Molenbrüchen lagen als 0,50.

Tabelle 1. Selektivitätskoeffizienten für den Ionenaustausch aliphatischer Anionen mit Chloridion bei 25 °C

Hydrophobe Kette, R	$K_{Cl^-}^{RCO_3^-}$ ^a	$K_{Cl^-}^{RSO_3^-}$ ^b	$K_{Cl^-}^{ROSO_3^-}$ ^b
CH ₃	0,10	0,35	1,37
CH ₃ CH ₂	—	0,36	1,39
CH ₃ (CH ₂) ₂	0,23	0,55	3,5
CH ₃ (CH ₂) ₃	0,45	0,77	7,3
CH ₃ (CH ₂) ₄	0,68	1,77	12
CH ₃ (CH ₂) ₅	—	4,32	20
CH ₃ (CH ₂) ₆	—	15,1	26
CH ₃ (CH ₂) ₇	—	29	37

^a *Chu, Whitney und Diamond*⁶; Dowex-1X10, $\bar{X} = 0,5$, $I =$ variabel.

^b AG-1X8 Harz, $\bar{X} = 0,5$, $I = 0,04$.

Dieses Verfahren war identisch mit dem, welches wir früher benutzt hatten¹⁸, und die Gleichgewichtskoeffizienten in Tab. 1 und Abb. 1—3 können als gute Annäherungswerte der entsprechenden Gleichgewichtskonstanten $K_{Cl}^{ROSO_3}$ gelten. Die freien Energien ΔG , die in Tab. 2 angeführt sind, wurden auf dieser Basis berechnet und wir glauben daher, daß sie die freien Energien des Austausches von 1 Mol der Alkansulfonate mit 1 Mol Chlorid ziemlich gut approximieren (reine Resinate der Aktivität Eins im Gleichgewicht mit verd. Lösungen der entsprechenden Elektrolyte der Aktivität Eins). ΔH -Werte bei 25° wurden aus der Steigung der Geraden (Methode der kleinsten Quadrate) in Abb. 3 berechnet und sollten vernünftige Näherungswerte der Standard-Austauschenthalpien darstellen. Austauschentropien wurden einfach aus diesen ΔG - und ΔH -Werten mittels der Beziehung $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ berechnet.

Es ist klar, daß, infolge der Fehlerfortpflanzung, die so erhaltenen ΔS -Werte weniger genau sind als die ΔG - und ΔH -Werte. Allerdings waren die geschätzten Fehlergrenzen vergleichbar mit denen, welche in unserer früheren Arbeit gefunden wurden⁹. Daher kann gesagt werden, daß die angegebenen ΔS -Werte eine Ungenauigkeit von ± 10 bis $\pm 30\%$ aufweisen und daß die Trends sicherlich signifikant sind.

Gleichgewichtsselektivitätskoeffizienten in gemischten Lösungsmittelsystemen, die bei einer Zusammensetzung von 50 Molprozent der organischen Komponente erhalten wurden, sind in Tab. 3 nur gezeigt, um große Effekte zu illustrieren. Die Faktoren, welche die Selektivität in gemischten Lösungsmittelsystemen beeinflussen, sind Gegenstand einer anderen Serie von Veröffentlichungen¹²⁻¹⁵.

Diskussion der Resultate

Viel von dem neuen Beweismaterial, welches in dieser Arbeit erbracht wurde, unterstützt noch weitergehend die Schlüsse, welche in

einer vorangehenden Veröffentlichung gezogen worden waren⁹. Die stetige Zunahme der Vorliebe für hydrophobe Anionen zunehmender Kettenlänge (Tab. 1, Abb. 1), welche das stark basische Austauscherharz AG-IX8 zeigt, erweist sich als sehr ähnlich für alle diese (RSO_3^- , ROSO_3^- und RCO_2^-) Familien, wenngleich die Daten für die RCO_2^- -Familie⁶

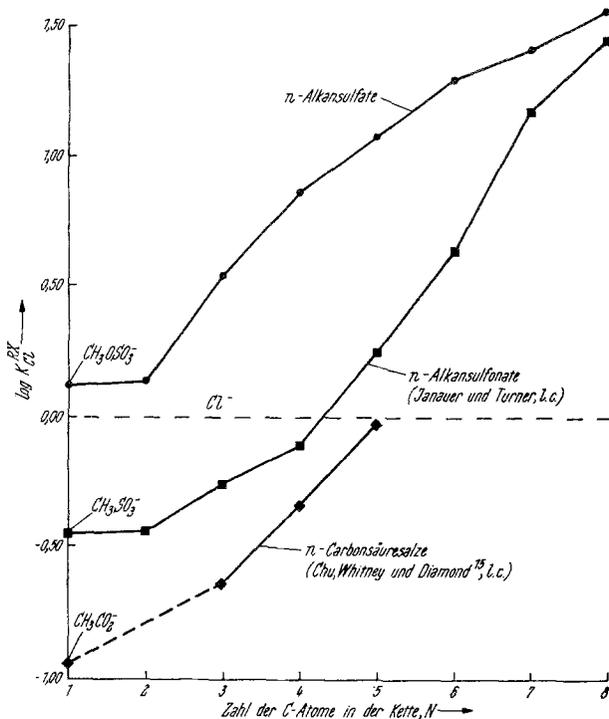


Abb. 1. Selektivität für aliphatische Anionen RX^- als Funktion der Kettenlänge; 25° , $I = 0,04$, $X = 0,5$, AG-IX8 Harz

nicht so vollständig sind wie für die beiden anderen. Der offensichtliche Trend für die Selektivitäten aller RX^- -Anionen zu konvergieren, sobald der Kohlenwasserstoffschwanz eine Kettenlänge von 5 überschritten hat, wurde bereits vorausgesagt⁹ und wird der Tatsache zugeschrieben, daß der spezifische Anteil an der Selektivität jeder Kopfgruppe sich nur wenig ändert, während der hydrophobe Anteil kontinuierlich mit der zunehmenden Zahl der Kettenglieder anwächst. NMR-Resultate in wäßrigen Lösungen von n-Alkylsulfaten, über die von Clifford und Pethica berichtet wurde¹⁶ und NMR-Spektren, welche mit AG-1-Harzen in verschiedenen Ionenformen (inklusive RSO_3^- und ROSO_3^-) erhalten wurden¹⁷, unterstützen diese Ansicht.

Ein Vergleich der thermodynamischen Größen für die Austausche der aliphatischen Sulfonate und Sulfate gegen Chlorid (Tab. 2) zeigt sowohl interessante Ähnlichkeiten als auch Unterschiede auf. In beiden Ionenfamilien nimmt die Austauschentropie mit zunehmender Kettenlänge der hydrophoben Einheiten kontinuierlich zu. Sollte dies einem

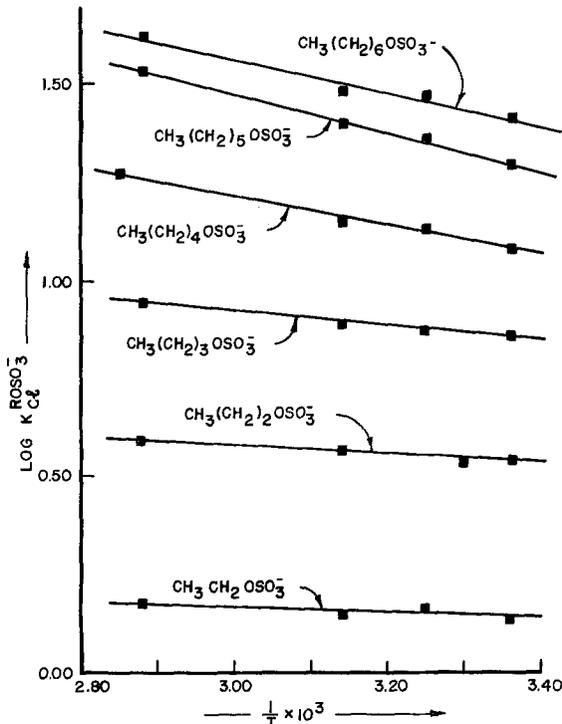


Abb. 2. Selektivität des AG-IX8 Harzes für n-Alkylsulfate als Funktion von

$$\left(\frac{1}{T}\right) \cdot I = 0,04$$

allgemeinen „hydrophoben Effekt“ zuzuschreiben sein, dann müßte erwartungsgemäß ΔH gleichzeitig stärker positiv werden. ΔH steigt nun allerdings anfänglich mit zunehmender Kettenlänge an, läuft aber in beiden Anionenfamilien durch einen Maximalwert (bei Kettenlängen von 4 bzw. 6) und beginnt dann abzunehmen. Die durchschnittlichen Inkremente von ΔS für die beiden Ionenreihen haben verschiedene Größe (etwa 1,8 bzw. 2,6 e. u. pro CH_2 -Gruppe, die in die Harzphase transferiert wird), sind aber beide innerhalb des Bereiches der Transferentropien, die früher von *Schneider et al.*¹⁸ für die Adsorption aliphatischer Alkohole aus wäßrigen Lösungen an einer Polystyrol-DVB-Polymermatrix gefunden worden waren. Der ziemlich große Unterschied

zwischen den Austauschenthalpien der RSO_3^- - und ROSO_3^- -Ionen hängt wahrscheinlich mit der Anwesenheit verschiedener Kopfgruppen zusammen. Eine spezifische Erklärung für das Plateau und den Abfall der Austauschenthalpie ΔH bei höheren Kettenlängen ist derzeit außerhalb unserer Reichweite. Micellenbildung der RSO_3^- - und ROSO_3^- -Species in

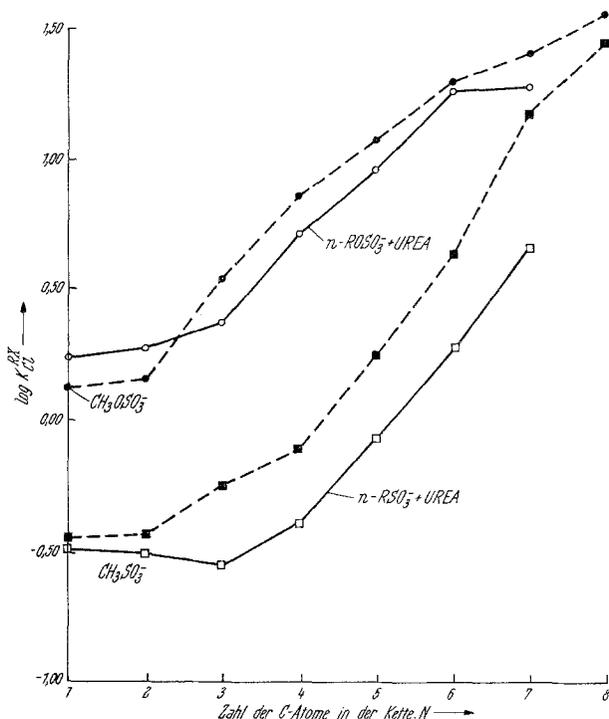
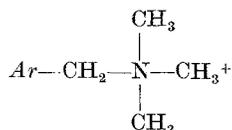


Abb. 3. Der Effekt von 6 M-Harnstoff auf die Harzselektivität AG-1X8,
 $I = 0,04$, $\bar{X} = 0,5$, 25°C
 (Urea = Harnstoff)

der Außenlösung ($I = 0,04$) ist für Ketten mit weniger als 9 Gliedern vernachlässigbar¹⁹, doch könnte Kettendimerisierung an benachbarten Austauscherguppen bei Harzbeladungen von $\bar{X} \geq 0,5$ wichtig werden. Die Möglichkeit von „internen Micellen“ ist von anderen Autoren vorgeschlagen worden²⁰, konnte aber nicht belegt werden. Die hohe Konzentration hydrophober Elektrolyte — Gegenionen RSO_3^- oder ROSO_3^- , und Festionen



in der Harzphase — ist sicherlich solchen Wechselwirkungen förderlich, wenn auch die Idee der „nichtelektrostatischen Ionenpaarbildung“ von *Lindenbaum* widerlegt wurde²¹.

Die möglichen Effekte des Harnstoffes auf die Wasserstruktur und auf „hydrophobe Bindungen“ sind von vielen Autoren^{22–24} diskutiert worden, doch wurde keine Übereinstimmung erzielt, außer daß die Wasserstruktur irgendwie aufgebrochen oder verändert wird. Daher sollte jeder Effekt, der in einer spezifischen Wasserstruktur seinen Ursprung hat, in Gegenwart von Harnstoff verkleinert werden⁹. Resultate, welche früher mit der RSO_3 -Reihe erhalten wurden, sind mit dieser Ansicht verträglich, jedoch ist andererseits der Effekt auf die ROSO_3 -Familie sehr klein (Abb. 3), und eine Erklärung für diesen Unterschied zwischen den beiden Familien hydrophober Anionen benötigte mehr Information über die Wechselwirkungen in wäßrigen Harnstofflösungen als derzeit verfügbar ist.

In bezug auf die Effekte organischer Lösungsmittel in wäßrigen Lösungen herrscht allgemeine Übereinstimmung über den Punkt, daß jegliche lokale Wasserstruktur im mittleren Bereich der Lösungsmittelmischungsverhältnisse ($X_{\text{org}} > 0,2$) in wäßrig-organischen Systemen fast völlig zerrissen sein muß. Die in Tab. 3 angegebenen Selektivitätsquotienten zeigen einen merklichen Abfall, wenn man von wäßrigen zu gemischten, wäßrig-organischen Medien übergeht. Eine Zerreißung der geordneten Wasserstruktur würde natürlich Unterschiede in den Wechselwirkungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel, die aus einer solchen Struktur entstehen, aufheben. Die beobachteten Änderungen im Ionenaustauschverhalten sowohl der RSO_3^- - als auch der ROSO_3^- -Reihen unterstützen, wie man sieht, die Existenz eines solchen Effektes. Es sollte jedoch gesagt werden (und wurde auch schon früher klar gemacht⁹), daß die Lösungsmittelselektivität des Ionenaustauscherharzes (für die wäßrige Komponente) in Rechnung gestellt werden muß. Die Interpretation von Ionenaustauschselektivitätseffekten in binären Lösungsmittelsystemen ist ziemlich schwierig und es ist wünschenswert, Kombinationen von Lösungsmitteln und Harzen zu studieren, bei denen die selektive Aufnahme von Lösungsmitteln auf ein Minimum beschränkt ist, so daß die Identifizierung anderer Faktoren womöglich einfacher wird^{12–15}.

Zum Abschluß kann gesagt werden, daß die Austauschentropie für den Austausch aliphatischer Gegenionen an Polystyrol-Austauscherharzen mit wachsender Kettenlänge kontinuierlich zunimmt, und daß ΔS des Austausches bestimmt die Hauptquelle der Selektivitätsunterschiede innerhalb jeder — bisher studierten — Familie von hydrophoben Ionen darstellt. Da dieser allgemeine „hydrophobe Selektivitätseffekt“ nun feststeht, können zukünftige Arbeiten sich mit spezifischen Effekten

befassen, die durch die Gegenwart verschiedener Endgruppen, Kettenverzweigungen und alicyclischer Ringsysteme²⁵ entstehen.

Literatur

- ¹ H. S. Frank und M. W. Evans, J. Chem. Phys. **13**, 507 (1945).
- ² G. Nemethy und H. A. Scheraga, J. Chem. Phys. **36**, 3382, 3401 (1962).
- ³ M. S. Jhon, J. Gosh, T. Ree und H. Eyring, J. Chem. Phys. **44**, 1465 (1966).
- ⁴ L. W. Holm, Arkiv Kemi **10**, 401 (1956).
- ⁵ R. W. Gurney, Ionic Processes in Solution. New York: McGraw-Hill. 1953.
- ⁶ B. Chu, D. C. Whitney und R. M. Diamond, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1405 (1962).
- ⁷ R. M. Diamond und D. C. Whitney, in: Ion Exchange, Vol. I, Kap. 8 (J. A. Marinsky, Hrsg.). New York: Marcel Dekker. 1966.
- ⁸ G. E. Boyd und Q. V. Larson, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 6038 (1967).
- ⁹ G. E. Janauer und I. M. Turner, J. Phys. Chem. **73**, 2194 (1969).
- ¹⁰ G. E. Janauer und I. M. Turner, vorgetragen vor der Division of Physical Chemistry, 1st Northeast Regional Meeting of the American Chemical Society, Boston (Mass.), Oktober 1968.
- ¹¹ G. E. Janauer, N. Krassikoff und I. M. Turner, unveröffentl. Resultate.
- ¹² G. E. Janauer, H. E. Van Wart und J. T. Carrano, Anal. Chem. **42**, 215 (1970).
- ¹³ H. E. Van Wart und G. E. Janauer, im Druck.
- ¹⁴ G. E. Janauer, N. R. Holtschmidt und H. E. Van Wart, in Vorbereitung.
- ¹⁵ G. E. Janauer, R. C. Johnston und H. E. Van Wart, The Role of the Solvent in Ion-Exchange. Eastern Analytical Symposium, New York. 1970.
- ¹⁶ J. Clifford und B. A. Pethica, Trans. Faraday Soc. **60**, 1483 (1964).
- ¹⁷ G. E. Janauer, I. M. Turner und D. Kibler, unveröffentl. Resultate.
- ¹⁸ H. Schneider, G. C. Kresheck und H. A. Scheraga, J. Phys. Chem. **69**, 1310 (1965).
- ¹⁹ E. L. McBain, W. B. Dye und S. A. Johnston, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3210 (1939).
- ²⁰ H. Small und D. N. Bremer, Ind. Engng. Chem., Fundam. **3**, 361 (1964).
- ²¹ S. Lindenbaum, J. Phys. Chem. **74**, 3027 (1970).
- ²² M. J. Schick, J. Phys. Chem. **68**, 3585 (1964).
- ²³ M. F. Emerson und A. Holtzer, *ibid.* **71**, 3320 (1967).
- ²⁴ J. M. Corkill, J. F. Goodman, S. P. Harrold und J. R. Tate, Trans. Faraday Soc. **63**, 240 (1967).
- ²⁵ G. E. Janauer und M. S. Weingarten, in Arbeit.