

**Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten des
Zwischenphasen-Anionenaustausches in Aminsalzsystemen**

Austausch zwischen Methyltrioctylammoniumchlorid und
Nitrationen

Von

G. Kassabov, L. Genov, I. Dukov und W. Pamuktschiewa

Abteilung für Anorganische Chemie, Chemisch-technologisches Institut,
Sofia, Bulgarien

(Eingegangen am 6. Oktober 1976)

*Determination of the Equilibrium Constants of the Interphase
Anion Exchange in Amine Salt Systems. Exchange Between
Methyltrioctyl-ammonium Chloride and Nitrate Ions*

It has been shown that in particular cases the ion exchange constants, $\beta_{x, x-i, i}$, of the reactions $(QA)_x + iB \rightleftharpoons Q_xA_{x-i}B_i$ may be calculated from the value of the constant β_{101} referring to the equilibrium $QA + B \rightleftharpoons QB + A$. The method proposed has been applied in investigating the exchange between methyltrioctyl-ammonium chloride and nitrate ions.

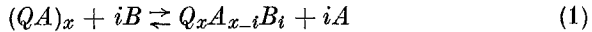
I. Theoretische Begründung

Die Salze höherer Amine besitzen ein stark ausgeprägtes Vermögen, Metallanionenkomplexe aus wäßrigen Lösungen zu extrahieren. Diese Fähigkeit ist nicht nur den Aminchloriden eigen, sondern auch den Nitraten, Rhodaniden, Perchloraten u. a. m., welche in der Regel aus den Chloriden mittels Zwischenphasen-Anionenaustausches erhalten werden.

Um die bei den Extraktionsprozessen beobachteten Erscheinungen deuten zu können, müßte man die Konstanten des Austausches zwischen den entsprechenden Anionen kennen. Die Ergebnisse einer Reihe von Untersuchungen¹ weisen auf eine lineare Abhängigkeit zwischen den Werten der Anionenaustauschkonstante und der Hydratationsenergie der betreffenden Anionen hin. Einen Einfluß auf die Austauschkonstante haben weiterhin auch der Typ des Lösungsmittels, die Struktur und die Konzentration des Aminsalzes, sowie die Tatsache, daß Aminsalze in organischen Lösungsmitteln polymerisiert werden². Dies

alles erschwert in größtem Maße die Untersuchung der Zwischenphasen-Ionenaustauschprozesses, besonders weil man die Anwesenheit von Assoziaten berücksichtigen muß.

Es wird in der vorliegenden Arbeit gezeigt, daß die Ionenaustauschkonstanten $\beta_{x, x-i, i}$ der Reaktionen



aus den Werten der Austauschkonstante der Reaktion $QA + B \rightleftharpoons QB + A$; ($x = i = 1$) berechnet werden können.

Es ist bekannt, daß die bei der Extraktion der Metallsalze mit Salzen von Aminen beobachteten Gesetzmäßigkeiten befriedigend erklärt werden können, wenn man annimmt, daß bei Bildung der extrahierten Verbindungen der Assoziationsgrad der Extrahentenmoleküle unverändert bleibt³. Diese Annahme, die aus der Tatsache folgt⁴, daß innerhalb des Assoziatsmoleküls jedes Anion imstande ist, mit einem anderen Anion zu reagieren (ganz abgesehen von den restlichen Anionen), kann auch bei den Prozessen des Zwischenphasen-Ionenaustausches angewandt werden. Außerdem liegen manchmal die Werte der Assoziationskonstanten der Verbindungen $(QA)_x$ und $(QB)_x$ so nahe aneinander, daß sie praktisch gleich sind:

$$K_{xx} = \frac{[(QA)_x]}{[QA]^x} = \frac{[(QB)_x]}{[QB]^x} \quad (2)$$

Offensichtlich ist aber Beziehung (2) nicht allgemein gültig, sondern gilt nur dann, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

1. Radien der Anionen A und B weisen genügend nahe Werte auf. Dies folgt unmittelbar aus der Bjerrumschen Gleichung:

$$2KT = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\epsilon r_{\min}}$$

worin K die Dissoziationskonstante des aus zwei Teilchen (elektrische Ladungen Z_1 und Z_2) gebildeten Assoziats bezeichnet; T ist die Temperatur und e die elektrische Ladung des Elektrons; ϵ bedeutet die Dielektrizitätskonstante und r_{\min} den minimalen Radius derjenigen Sphäre, innerhalb derer die Energie der Zwischenwirkung der elektrischen Ladungen Z_1 und Z_2 gleich groß oder größer ist als die Energie der thermischen Bewegung. Es wird klar, daß, wenn die Teilchen Q^+ und A' ein Assoziat QA bilden, die Stabilität des letzteren mit der Stabilität des Assoziats QB nur dann übereinstimmt, wenn die Radien A und B sich voneinander nicht bedeutend unterscheiden. Dies wird auch von den in ⁵ angeführten Daten bestätigt.

2. Die Moleküle des Assoziats sind nicht auf der Basis von chemischen

oder Wasserstoffbindungen aufgebaut³, sondern mittels verhältnismäßig schwacher Dipol—Dipol-Einwirkungen. Eigentlich ist diese Bedingung bei allen Alkylammoniumsalzen — mit Ausnahme der primären und teilweise der sekundären — erfüllt.

3. Der Assoziationsgrad soll nicht allzu hoch sein³, denn im entgegengesetzten Falle werden sterische Hinderungen die Ursache sein, daß nicht jedes Anion imstande sein wird zu reagieren, abgesehen von allen anderen Bauteilchen des Assoziats.

Wenn die oben aufgezählten Bedingungen erfüllt sind, werden folgende Betrachtungen gerechtfertigt sein:

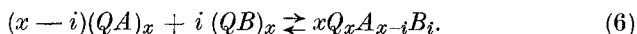
Der Anionenaustauschprozeß bei der Monomerform QA wird durch die Stabilitätskonstante

$$\beta_{101} = \frac{[QB][A]}{[QA][B]} \quad (4)$$

charakterisiert, während die Stabilitätskonstanten für die Verbindungen $Q_xA_{x-i}B_i$ folgende sind:

$$\beta_{x, x-i, i} = \frac{[Q_xA_{x-i}B_i][A]^i}{[(QA)_x][B]^i} \quad (5)$$

Die Verbindungen $Q_xA_{x-i}B_i$ können aber nicht nur als auf dem Wege des Austausches zwischen den Ionen A und B erhalten betrachtet werden, sondern auch als Produkte der zwischen den Molekülen $(QA)_x$ und $(QB)_x$ ablaufenden Reaktionen der Co-proportionierung:



Die Co-proportionierungskonstanten der Gleichgewichte (6) sind:

$$G_{x, x-i, i} = \frac{[Q_xA_{x-i}B_i]^x}{(QA)_x^{x-i} (QB)_x^i} \quad (7)$$

Wenn als Vorbedingung der Assoziationsgrad im reagierenden System unverändert bleibt, wird klar, daß im Gang der Co-proportionierungsprozesse das thermodynamische Potential einzig nur auf Rechnung der Entropiezunahme abnimmt, während die Enthalpie konstant bleibt. In diesem Fall (da die Entropie eine Funktion der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit darstellt) können bei dem betrachteten Gleichgewichte (6) die Methoden der statistischen Thermodynamik angewandt werden, wodurch die Beziehung (7) folgende Form erhält:

$$G_{x, x-i, i} = \frac{[Q_xA_{x-i}B_i]^x}{[(QA)_x]^{x-i} [(QB)_x]^i} = \frac{[x!]^x}{[(x-i)!]^x [i!]^x} \quad (8)$$

Der Wert von $[Q_xA_{x-i}B_i]$ aus Gleichung (8) wird in (5) eingeführt

und wenn man auch Beziehungen (2) und (4) in Betracht nimmt, bekommt man schließlich für die Ionenaustauschkonstanten

$$\beta_{x, x-i, i} = \frac{x!}{(x-i)! i!} \beta_{101}^i \quad (9)$$

Wenn $x = i$, d. h. der Nenner für die Verbindungen $(QB)_x$ den Wert $x!$ annimmt, dann ist

$$\beta_{x, 0, x} = \beta_{101}^x \quad (10)$$

In dieser Weise wird es ermöglicht, daß man jede beliebige Ionenaustauschkonstante (5) mittels der mit genügender Präzision experimentell gemessenen Konstante β_{101} (die das Gleichgewicht $QA + B \rightleftharpoons QB + A$ betrifft, woran nur Monomermoleküle des Aminalsalzes beteiligt sind), berechnen kann. Eine ähnliche experimentelle Untersuchung ist im Prinzip immer erzielbar, da man genügend kleine Konzentrationen des Aminalsalzes wählen kann, bei denen praktisch keine Assoziationsprozesse stattfinden. Jedoch nimmt — beim Arbeiten mit niedrigen Konzentrationen — die Genauigkeit der analytischen Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen $[A]$ und $[B]$, die in (4) auftreten, ab, und der bei der Berechnung der Konstante β_{101} gemachten Fehler wird beim Benutzen von Beziehungen (9) und (10) mehrmals vergrößert. Demzufolge soll man die Konstante β_{101} vorzugsweise bei vom analytischen Standpunkt aus zweckmäßigen Konzentrationen des Aminalsalzes bestimmen, abgesehen davon, daß dabei Assoziationsprozesse stattfinden können. Dies ist vollkommen möglich, da, wenn Beziehung (2) gültig ist, für jede beliebige Konzentration des Aminalsalzes die Beziehung gilt:

$$\frac{[A] (L_B - l_B)}{[B] (L_A - l_A)} = \frac{[A] \sum_{x=1}^m \sum_{l=1}^x i [Q_x A_{x-i} B_i]}{[B] \sum_{x=1}^m \sum_{i=0}^{x-1} (x-i) [Q_x A_{x-i} B_i]} \quad (11)$$

In (11) bezeichnen L und l entsprechend den Indices die Gesamt- bzw. die Gleichgewichtskonzentration von B und A im reagierenden System.

Durch Einführen von (5), (9), (10) und (2) und weil $\beta_{101}^x [B]^x / [A]^x = \frac{[QB_x]}{[QA_x]}$, verwandelt sich Beziehung (11) in

$$\beta_{101} \left(\sum_{x=1}^m x K_{xx} [QB]^{x-1} + \sum_{x=2}^m \sum_{i=1}^{x-1} i \frac{x!}{(x-i)! i!} K_{xx} [QA]^{x-i} [QB]^{i-1} \right) \frac{1}{\sum_{x=1}^m x K_{xx} [QB]^{x-1} + \sum_{x=2}^m \sum_{i=1}^{x-1} (x-i) \frac{x!}{(x-i)! i!} K_{xx} [QA]^{x-i-1} [QB]^i} = M \quad (12)$$

Die Grenzen, innerhalb deren bezüglich x und i summiert wird,

wie auch die entsprechenden Exponenten, weisen darauf hin, daß — abgesehen von der Art, in welcher die Verbindungen $Q_x A_{x-i} B_i$ bezüglich der x -Werte kombiniert sind — immer die Beziehung (11) bestätigt wird, d. h. $M = \text{const} = \beta_{101}$, wenn nur in jeder im System enthaltenen Gruppe der Verbindungen $Q_p A_{p-i} B_i$ ($x = p$) Vertreter mit absolut allen sukzessiven i -Werten von 0 bis p vorhanden sind.

Daraus folgt es, daß die Konstante β_{101} zweckmäßigerweise mit Hilfe der Beziehung (11) berechnet werden soll, beim Beachten folgender Bedingungen:

1. Beim Verlauf der Ionenaustauschprozesse muß die Konzentration des Aminalsalzes eine solche sein, welche eine vollkommen befriedigende Genauigkeit bei der analytischen Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen der Ionen A und B sichern wird.

2. Das Intervall aus Konzentrationsverhältnissen der Ionen A und B muß breit genug sein, um die nötige Anzahl von statistischen Daten zu liefern und damit denjenigen Teil davon auszeichnen, wo $M = \text{const}$. Die extrem-großen Werte von $L_A - l_A$ und $L_B - l_B$, bei denen sich die Zusammensetzung des Systems den Verbindungen $(QA)_x$ und $(QB)_x$ nähert, müssen eliminiert werden.

Die Beziehung (11) ermöglicht nicht nur die experimentelle Bestimmung von β_{101} — bei solchen Konzentrationen des Aminalsalzes, bei denen die Genauigkeit der analytischen Bestimmungen befriedigend ist — sondern kann auch als Kriterium dienen, wodurch man schätzen könnte, ob die oben erwähnten Begrenzungen bezüglich der Gültigkeit von Gl. (2) vorhanden sind. Die Beziehung (2) und alle daraus abgeleiteten Beziehungen (8), (9) und (10) sind gültig und anwendbar in denjenigen Fällen, wo die experimentellen Ergebnisse Beziehung (11) befriedigen, d. h. der Wert von β_{101} konstant ist. Weiterhin sind alle bisher abgeleiteten Beziehungen auf die Annahme begründet, daß die Assoziationsprozesse der Aminalsalze dem Massenwirkungsgesetz folgen. *Suchotin* bemerkt aber⁶, daß dieses Gesetz nur für Systeme anwendbar ist, bei denen eine Potentialbarriere zwischen zwei Gleichgewichtszuständen existiert. Da diese Bedingung beim Verlauf von chemischen Reaktionen erfüllt ist — nicht aber bei einer elektrostatischen Umwandlung — haben einige Autoren⁷ Beweise zur Anwesenheit von chemischen Bindungen beim Aufbau der Assoziate gesucht; außerdem bleibt die Frage der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes offen. Da bei den Beweisen der Gültigkeit von Gl. (11) außer Beziehungen (5), (9) und (10) auch die Beziehung (2) benutzt wurde, welche die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes voraussetzt, ist es klar, daß, wenn die experimentellen Untersuchungen des gegebenen Aminalsalzes Beziehung (11) bestätigt haben, auch das Massenwirkungsgesetz auf die Assoziationsprozesse anwendbar ist.

Experimentelles

Verwendete Reagentien

Methyl-trialkyl-ammoniumchlorid (Aliquat 336 der Firma General Mills USA, Durchschnittsmolekulargewicht 442) wurde folgenderweise gereinigt: zunächst mit CHCl_3 im Verhältnis 1 : 1 verdünnt; je zweimal mit gleichen Volumina 1proz. NaOH-Lösung, dann mit 4proz. HCl-Lösung, 5proz. NaCl-Lösung und zum Schluß destill. Wasser gewaschen; anschließend CHCl_3 durch Vakuumdestillation entfernt.

Alle sonst benutzten Reagentien waren mit Qualität p. a.

Arbeitsweise

Die Konzentration von Aliquat 336 wurde bei jeder Versuchsserie konstant gehalten, während die mit NaNO_3 eingestellte Nitrationenkonzentration innerhalb bestimmter Grenzen variiert wurde. Die Ionenstärke wurde bei allen untersuchten Serien mit Hilfe von NaCl konstant (2*M*) gehalten.

Je 20 ml der wäbr. ($\text{NaCl}-\text{NaNO}_3-\text{H}_2\text{O}$) und der org. (Aliquat 336 — Toluol) Phase wurden 30 Min. homogenisiert. Nach 1stdg. Stehen wurden die Phasen getrennt und die Konzentration der Chloridionen ($L_{\text{Cl}} - l_{\text{Cl}}$) in der org. Phase bestimmt. Zu diesem Zweck wurden 10 ml davon mit dem gleichen Volumen einer 3*M*- NaNO_3 -Lösung umextrahiert, wobei (wie zuvor nachgewiesen) die Chlorionen vollkommen ausgetauscht werden und in die wäbr. Phase übergehen, wo sie mit Diphenylcarbazon⁸ nachgewiesen werden.

Die Differenz

$$L_{\text{Cl}} - l_{\text{Cl}} = \sum_{x=1}^m \sum_{i=0}^{x-1} (x-i) [Q_x \text{Cl}_{x-i} (\text{NO}_3)_i]$$

kann in zwei Gruppen von Summanden gegliedert werden:

$$L_{\text{Cl}} - l_{\text{Cl}} = \sum_{x=1}^m \sum_{i=0}^{x-1} x [Q_x \text{Cl}_{x-i} (\text{NO}_3)_i] - \sum_{x=1}^m \sum_{i=1}^{x-1} i [Q_x \text{Cl}_{x-i} (\text{NO}_3)_i].$$

Es ist leicht einzusehen, daß

$$\sum_{x=1}^m \sum_{i=0}^{x-1} x [Q_x \text{Cl}_{x-i} (\text{NO}_3)_i] = B_Q - \sum_{x=1}^m x [(Q \text{NO}_3)_x]$$

In diesem Fall ist

$$L_{\text{Cl}} - l_{\text{Cl}} = B_Q - (L_{\text{NO}_3} - l_{\text{NO}_3}). \quad (13)$$

Da die Experimente bei konstanter Ionenstärke ($\mu = 2M$) durchgeführt werden, sind offensichtlich folgende Abhängigkeiten gültig:

$$l_{\text{NO}_3} = [\text{NO}_3'] = [\text{NO}_3']^0 - (L_{\text{NO}_3}' - l_{\text{NO}_3}') \quad (14)$$

$$l_{\text{Cl}} = [\text{Cl}'] = \mu - l_{\text{NO}_3} \quad (15)$$

In (14) bedeutet $[\text{NO}_3']^0$ die Ausgangs- (im System eingeführte) Konzentration des NO_3' .

In dieser Weise kann man — nach der experimentellen Bestimmung der Differenz $L_{\text{Cl}} - l_{\text{Cl}}$ und durch Benutzen der Abhängigkeiten (13), (14) und (15) — alle in (11) auftretenden Parameter berechnen.

Experimentelle Ergebnisse

In Tab. 1 sind die $L_{Cl} - l_{Cl}$ -Werte (gIon/l), sowie der M -Werte als Funktion von $[NO_3]^0$ (gIon/l) für verschiedene B_Q -Konzentrationen des Aliquat 336 angegeben.

Man ersieht, daß M innerhalb des experimentellen Fehlers um einen Mittelwert variiert. Die Assoziation des Aliquat 336 folgt also dem Massenwirkungsgesetz, die Assoziationskonstanten der Verbindungen $(QCl)_x$ und

Tabelle 1

B_Q	$[NO_3]^0$	$L_{Cl} - l_{Cl}$	M	B_Q	$[NO_3]^0$	$L_{Cl} - l_{Cl}$	M
0,27	0,10	0,19	31,8	0,54	0,32	0,29	24,3
	0,12	0,18	29,5		0,40	0,23	27,8
	0,16	0,16	25,6		0,48	0,19	27,4
	0,20	0,14	25,3		0,52	0,17	27,4
	0,24	0,12	27,7		0,56	0,14	30,8
	0,28	0,10	27,5		0,60	0,13	29,5
0,36	0,10	0,28	28,6	0,63	0,40	0,30	27,8
	0,12	0,27	23,8		0,48	0,25	28,8
	0,14	0,25	27,9		0,56	0,20	28,8
	0,16	0,24	27,4		0,64	0,16	29,7
	0,20	0,21	28,3		0,72	0,40	0,38
	0,24	0,18	28,8	0,48		0,32	28,0
	0,28	0,18	20,6	0,56		0,27	29,8
	0,32	0,14	27,9	0,72		0,18	31,2
	0,36	0,12	28,3	0,80		0,15	30,3

$(QNO_3)_x$ sind praktisch einander gleich; die Konstante β_{101} stimmt mit M überein, d. h. ihr richtiger Wert muß als arithmetisches Mittel aus den in Tab. 1 angeführten M -Werten bestimmt werden:

$$\beta_{101} = \frac{\sum_{j=1}^N M_j}{N} = 28 \pm 2 \quad (16)$$

Die auf diese Weise erhaltene Konstante β_{101} [Gl. (4)] ermöglicht die Berechnung der Konstanten (5) durch unmittelbare Anwendung von Beziehungen (9) und (10).

Literatur

- ¹ I. M. Iwanov, L. M. Gindin und G. N. Tschitschagov, Isw. Sib. Otd. AN UdSSR, Ser. Chim. Nauk Nr. 7, **3**, 100 (1967); Nr. 4, **2**, 58 (1973); Nr. 7, **3**, 48 (1974); G. Scibona, Inorg. Nucl. Chem. **28**, 1701 (1966); G. Scibona, Solvent Extraction Chemistry, S. 398, Amsterdam: North Holland, 1967; O. E. Swjagintzev, N. M. Sinitz'in und W. N. Pitschkov, J. Neorg. Khim. **11**, 198 (1966), (UdSSR).

- ² *W. S. Schmidt*, Extraktzija aminami, Atomisdat-Moskau, 1970; *Y. Marcus* und *A. S. Kertes*, Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. New York: Wiley, 1969.
- ³ *W. S. Schmidt*, *E. A. Meschov* und *W. N. Schesterikov*, *J. Neorg. Chimii* **11**, 2780 (1966), (UdSSR).
- ⁴ *A. Wanselow*, *Soil Sci.* **33**, 95 (1932); *K. Allen*, *J. Phys. Chem.* **60**, 239, 943 (1956); *K. Allen*, *S. McDowel* und *C. Baes*, *J. Phys. Chem.* **65**, 1358 (1961).
- ⁵ *C. A. Kraus*, *J. Phys. Chem.* **60**, 129 (1956).
- ⁶ *A. M. Suchotin*, *Wopros' i teorii rastworow elektrolitow w sredach s niskoj dielektritscheskoj pronitzaemost'ju*. Moskau: Goschimisdat, 1959.
- ⁷ *F. Baroncelly*, *G. Scibona* und *M. Zifferero*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 405 (1962); *G. Scibona*, *B. Scuppa* und *M. Zifferero*, *Energia Nucl.* **12**, 85 (1965); *W. E. Keder* und *A. S. Wilson*, *Nucl. Sci. Eng.* **17**, 287 (1963); *Ju. G. Frolow* und *W. W. Sergiewskii*, *Trud'i Mosk. Chim. Techn. Inst. im. D. I. Mendeleewa* **54**, 148 (1967); *F. K. Broomme* und *H. J. Harwood*, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 3257 (1950); *A. S. Kertes*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 209 (1965); *T. A. Dem'janowa*, *A. A. Lipowskii*, *J. Neorg. Chim.* **10**, 2801 (1965), (UdSSR); *W. S. Schmidt*, *W. N. Schesterikov* und *E. A. Meschov*, *Usp. Chimii* **36**, 2167 (1967), (UdSSR).
- ⁸ *G. Charlot*, *Les méthodes de la chimie analytique* (Russ. Übersetzung, 1966, S. 894).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. L. Genov
Abteilung für Anorganische Chemie
Chemisch-technologisches Institut
BG-1156 Sofia
Bulgarien