

Ionenaustauschgleichgewichte der Schwefelsäure in gemischten Lösungsmittelsystemen

M. ŠIMEK

*Lehrstuhl für Analytische Chemie an der J. E. Purkyně-Universität,
611 37 Brno*

Eingegangen am 16. Januar 1973

Es wurde der Einfluß eines gemischten Mediums auf die Verteilungsgleichgewichte im System: stark saurer Kationenaustauscher—Schwefelsäure—Nichtelektrolyt—Wasser studiert. Die Verteilung der Schwefelsäure, des Äthanol und der Essigsäure zwischen Ionenaustauscherphase und Außenlösung wird einerseits durch Faktoren bestimmt, die die Verteilung des starken, des schwachen Elektrolyten und des Nichtelektrolyten beeinflussen, andererseits durch gegenseitige Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Bestandteilen in der Lösung.

The influence of a mixed medium upon the distribution equilibria in the system: strongly acidic cation-exchange resin—sulfuric acid—nonelectrolyte—water has been examined. In the distribution of sulfuric acid, ethanol, and acetic acid between the ion-exchange phase and the external solution, in addition to factors affecting the distribution of the strong and weak electrolyte and nonelectrolyte, also interactions among individual components in the solution are important.

Bei der Chromatographie von Metallionen mit komplexbildenden Reagenzien (z. B. starke Säuren) muß auch die Verteilung des Reagens zwischen Ionenaustauscher und wäßriger Phase in Betracht gezogen werden. Dies gilt besonders bei der Durchführung der Trennung in konzentrierten Lösungen. Der Sorption eines Elektrolyten in verdünnten wäßrigen Lösungen am Kationen- (Katex) [1–4] oder Anionenaustauscher (Anex) [3] und der Verteilung des Wassers und der organischen Lösungsmittel [5, 6] wurde ebenfalls Aufmerksamkeit gewidmet. Es ist bekannt, daß einige Ionen nur aus konzentrierter Perchlor- (Ca^{2+} , Sc^{3+}) oder Chlorwasserstoffsäure (in Form von FeCl_4^- , SbCl_5^- [7]) am Katex stärker sorbiert werden.

Experimenteller Teil

Ionenaustauscher

Alle Versuche wurden mit einem stark sauren Katex durchgeführt (Ostion KSX8, Kapazität des trockenen Katexes in H-Form 5,15 mVal/g, Korngröße in gequollenem Zustande 0,3–0,8 mm). Reinigung und Beladung wurden in gewohnter Weise durchgeführt und der Katex in H-Form darauf bei Laboratoriumstemperatur bis zum konstanten Gewicht getrocknet und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Gleichzeitig mit der Kapazität wurde der Wassergehalt im Vorratsmuster des bei Laboratoriumstemperatur getrockneten Ionenaustauschers (Ionexes) bestimmt.

Durchführung der Versuche [8]

Die Einwaage von 0,6 g des Katexes in H-Form wurde 16 Stunden lang bei der Temperatur von $22 \pm 1^\circ\text{C}$ mit 50 ml der Lösung des Säurengemisches geschüttelt. Nach Gleichgewichtseinstellung wird der Ionex in einen Polyäthylenstöpsel mit Öffnungen überführt, 40 Minuten lang bei 2000 U/min zentrifugiert und gewogen. Der sorbierte Elektrolyt und Nichtelektrolyt werden aus dem Ionex durch Schütteln mit Wasser im Meßkolben ausgewaschen und der Gehalt an Säuren durch potentiometrische Titration mit 0,2 N-NaOH bestimmt. Der Äthanolgehalt wird bichromatometrisch bestimmt. Der Gewichtsunterschied des gequollenen und trockenen Ionexes entspricht der sorbierten Menge an Schwefelsäure, Äthanol oder Essigsäure und Wasser. Der Wassergehalt im Katex wird durch Trocknen bei $105-110^\circ\text{C}$ bis zum konstanten Gewicht bestimmt.

Es wurde eine Korrektur in bezug auf die auch nach dem Zentrifugieren an den Körnchen des Ionexes haftende Lösung durchgeführt [9–11].

Die Lösungen der Schwefelsäure in 0, 20, 40, 60 und 80% (Gew. %) Äthanol oder Essigsäure (mit bekanntem Wassergehalt) wurden aus einer 10 M- H_2SO_4 -Stammlösung durch Zugabe der errechneten Menge Äthanol oder Essigsäure bereitet.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Sorption der Schwefelsäure machen sich elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den gebundenen Ionen des Ionexes (RSO_3^-) und den Gegenionen (H^+) geltend, deren Ergebnis die Einstellung des Donnan-Gleichgewichtes ist [12]. Die Sorption der Schwefelsäure am stark sauren Katex in H-Form aus gemischtem Medium wurde in Lösungen von 0, 20, 40 und 60% Äthanol und Essigsäure verfolgt. Abb. 1 zeigt die

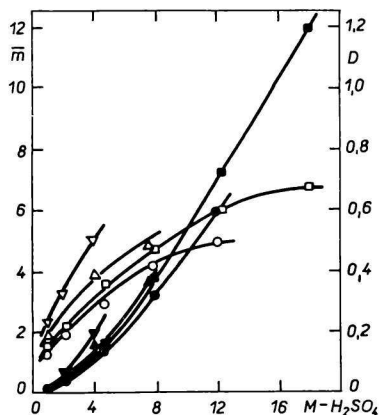


Abb. 1. Verteilungskoeffizienten und Molalität der Schwefelsäure in der Ionexphase.

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten (D) und der Molalität ($\bar{m}$) von der Schwefelsäurekonzentration in der Lösung.

D : $\square$ 0%; $\circ$ 20%; $\triangle$ 40%; ∇ 60%.

$\bar{m}$: $\blacksquare$ 0%; $\bullet$ 20%; $\blacktriangle$ 40%; $\blacktriangledown$ 60%.

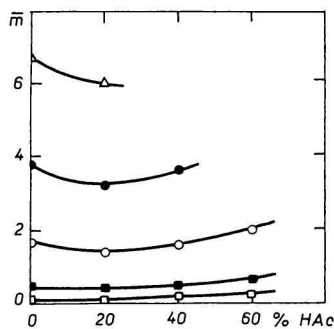


Abb. Molalität der Schwefelsäure der Ionexphase.

Abhängigkeit der Molalität ($\bar{m}$) von der Essigsäurekonzentration in der Lösung.

$\square$ 1 M; $\blacksquare$ 2 M; $\circ$ 4 M; $\bullet$ 6 M; $\blacktriangle$ 8 M- H_2SO_4 .

Tabelle 1

Sorptions des Wassers und Aktivität des Wassers

$m\text{-H}_2\text{SO}_4$	Mol H ₂ O	$a_{\text{H}_2\text{O}}$
	Val HR	
0	13,70	1,00
1,04	12,25	0,96
2,17	10,90	0,90
4,75	8,27	0,72
7,98	6,60	0,48
12,2	5,04	0,26
17,8	3,84	0,11

Veränderung der Molalität der Schwefelsäure in der Ionexphase in Abhängigkeit von der Schwefel- und Essigsäurekonzentration in der Außenlösung. Eine ausdrucksvollere Schwefelsäuresorption durch den Ionex aus konzentrierten Lösungen befindet sich in Übereinstimmung mit dem Absinken des Donnansehen Potentials, das ein Auscheiden des Elektrolyten bedingt. Z. B. beträgt für 17,8 $m\text{-H}_2\text{SO}_4$ die Molalität der Schwefelsäure in der Ionexphase $\bar{m} = 11,9$ und $D = 0,67$.

Die Anwesenheit des organischen Bestandteiles in der Außenlösung übt einen interessanten Einfluß auf die Verteilung der Schwefelsäure zwischen der Ionexphase und der wäßrigen Phase aus. So sinkt die Molalität der sorbierten Schwefelsäure mit zunehmender Äthanol- oder Essigsäuremenge in der wäßrigen Phase zunächst ab, wächst dann wieder an und erreicht in Lösungen von 40–60% Essigsäure Werte, die rein wäßrigen Lösungen

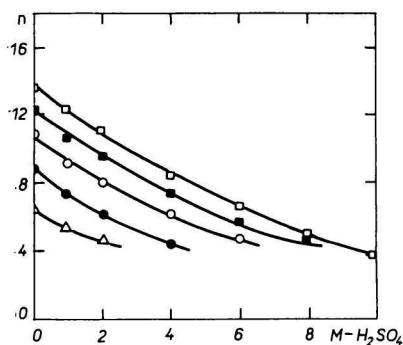


Abb. 3. Quellung des Katexes.

Abhängigkeit der Wassersorption (n ist die Zahl der mMol H_2O pro 1 mVal Katex) von der Schwefelsäurekonzentration in der Lösung.

□ 0% ■ 20%; ○ 40%; ● 60%; △ 80% HAc.

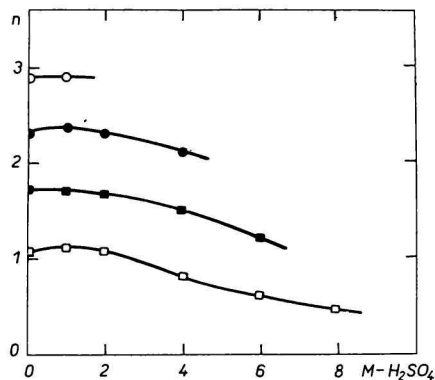


Abb. 4. Quellung des Katexes.

Abhängigkeit der Äthanol sorption (n ist die Zahl der mMol Äthanol pro 1 mVal Katex) von der Schwefelsäurekonzentration in der Lösung.

□ 20%; ■ 40%; ● 60%; ○ 80% Äthanol.

entsprechen (Abb. 2). Dieser Effekt ist deutlicher bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen. In 1–2 M-Schwefelsäurelösungen ist die Molalität der sorbierten Säure praktisch von der Äthanol- und Essigsäurekonzentration in der Lösung unabhängig.

Die Molalitätsveränderungen des sorbierten Elektrolyten stehen mit den Veränderungen der Quellung des Ionexes im Zusammenhang. Die Mehrheit der experimentellen Angaben zeigt, daß Ionexe in polaren Lösungsmitteln stärker quellen als in weniger polaren [1–6]. Es wurden aber einige Abweichungen gefunden; so quillt ein stark saurer Katex in H- und Li-Form stärker in einem Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante von 40–60 als in reinem Wasser.

Das Verhalten des Katexes in 20–40% Äthanol- oder Essigsäurelösungen (Abb. 1 und 2) läßt sich damit erklären, daß in Lösungen von mittleren Dielektrizitätskonstanten die stärkere elektrostatische Abstoßung benachbart gebundener ionisierter Gruppen des Ionexes eine stärkere Quellung in den Fällen bewirkt, wenn die Dielektrizitätskonstante noch genügend hoch ist, um eine vollkommene Dissoziation der Gegenionen und der gebundenen Ionen zu ermöglichen.

Das Solvatationsvermögen der Ionen sinkt mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels. Dagegen sind elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Ionen entgegengesetzter Ladung stärker, je niedriger die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist, und damit steht dann die Bildung von Ionenpaaren und Assoziation im Zusammenhang. Gleichzeitig nimmt die osmotische Aktivität der Ionen im Ionex ab, und diese Einflüsse haben ein Absinken der Quellung des Ionexes zur Folge. Die elektrostatische Abstoßung der am Ionex gebundenen Ionen bei niedriger Dielektrizitätskonstante vergrößert sich bis zu dem Augenblick, an dem es zur Neutralisation der Ladung durch Assoziation mit den Gegenionen kommt. Dieser Einfluß bewirkt die Quellungszunahme des Ionexes. In Anbetracht der entgegengesetzten Wirkung dieser Einflüsse ist die Abhängigkeit der Quellung des Ionexes von der Polarität und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels sehr kompliziert.

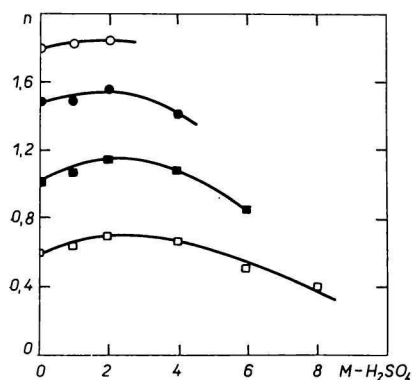


Abb. 5. Quellung des Katexes. Abhängigkeit der Essigsäuresorption (n ist die Zahl der mMol HAc pro 1 mVal Katex) von der Schwefelsäurekonzentration in der Lösung.

□ 20% ■ 40% ● 60% ○ 80% HAc.

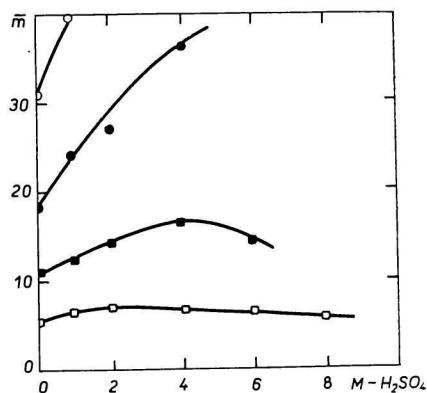


Abb. 6. Molalität des Äthanol der Ionexphase.

Abhängigkeit der Molalität ($\bar{m}$) von der Schwefelsäurekonzentration in der Lösung.

□ 20% ■ 40% ● 60% ○ 80% Äthanol.

Die Quellung des Katexes im System $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH--H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HAc--H}_2\text{O}$ zeigt Abb. 3. Auf die Sorption des Wassers hat sowohl die Schwefelsäure als auch das organische Lösungsmittel Einfluß. Ihre Anwesenheit in der Lösung bewirkt ein deutliches Absinken des Wassergehaltes im Ionex. So sinkt bei einer wäßrigen Phase, die 10 M- H_2SO_4 oder 4 M- H_2SO_4 in 60% HAc enthält, der Wassergehalt im Katex von 13,7 mMol H_2O auf 3,84 und 4,44 mMol H_2O auf 1 mVal Katex ab. Das Absinken der Wassersorption durch den Katex aus wäßrigen Schwefelsäurelösungen ist mit dem Absinken der Aktivität des Wassers in der gleichen Lösung zu vergleichen (Tabelle 1).

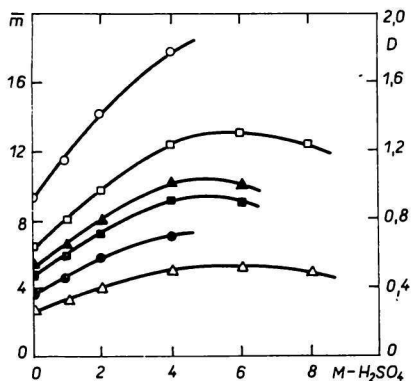


Abb. 7. Verteilungskoeffizienten und Molalität der Essigsäure in der Ionexphase. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten (D) und der Molalität ($\bar{m}$) von der Schwefelsäurekonzentration in der Lösung.

D : □ 20%; ■ 40%; ● 60% HAc.

$\bar{m}$: △ 20% ▲ 40%; ○ 60% HAc.

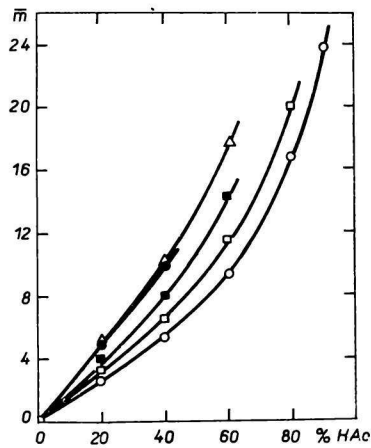


Abb. 8. Molalität der Essigsäure in der Ionexphase.

Abhängigkeit der Molalität ($\bar{m}$) von der Essigsäurekonzentration in der Lösung.

○ 0 M; □ 1 M; ■ 2 M; △ 4 M; ● 6 M.

Die Konzentration des Nichteletkrolyten in der Ionexphase kann geringer oder größer sein als in der wäßrigen Phase. Im ersten Falle überwiegt die Aussalzung des Nichteletkrolyten aus der Ionexphase, im zweiten Falle die Wechselwirkung des Nichteletkrolyten mit den funktionellen Gruppen des Ionexes und des Ionexskelettes.

Die Menge des sorbierten Nichteletkrolyten (Zahl der Milimole des Nichteletkrolyten pro 1 g Ionex) erreicht Maxima, wenn sich die Schwefelsäurekonzentration in der Lösung im Bereich 1–2 M (Äthanol) und 2–3 M (Essigsäure) bewegt (Abb. 4 und 5). Diese Maxima sind deutlicher bei einem niedrigeren Gehalt der organischen Komponente im gemischten Medium.

Ein übersichtlicheres Bild der Verteilungsgleichgewichte des Nichteletkrolyten im System: Katex– H_2SO_4 –Nichteletkrolyt–Wasser geben die Sorptionskurven, die die Abhängigkeit der Molalität ($\bar{m}$) des organischen Lösungsmittels im Ionex und seines Verteilungskoeffizienten (D) von der Konzentration des Elektrolyten und Nichteletkrolyten in der wäßrigen Phase wiedergeben (Abb. 6 und 7). Die Molalität der sorbierten

Essigsäure und des Äthanols erreicht ebenfalls im Konzentrationsbereich 4–6 M-H₂SO₄ Maxima. Das anfänglich stärkere Anwachsen der Sorption des organischen Lösungsmittels kann mit stärkeren Wechselbeziehungen der Essigsäure und des Äthanols mit dem Ionex und mit der Unterdrückung der Aussalzung des Nichtelektrolyten in Zusammenhang gebracht werden. Es wurde beobachtet, daß Wechselwirkung des Katexes mit organischen Säuren und Alkoholen die Sorption erhöhen kann, besonders in verdünnten Lösungen [13]. Es kann ebenfalls in Erwägung gezogen werden, daß es in stark sauren Lösungen zur Protonierung der Essigsäure und des Äthanols kommt und zu einer Beteiligung der Kationen CH₃COOH₂⁺ und CH₃CH₂OH₂⁺ am normalen Austauschgleichgewicht. Mit wachsender Konzentration der Schwefelsäure in Lösung wächst ebenfalls die Schwefelsäurekonzentration in der Ionexphase und bei der Verteilung des organischen Lösungsmittels beginnt sich der Aussalzeffekt geltend zu machen, der in Lösungen von höheren Konzentrationen als 4–6 M-H₂SO₄ deutlich festzustellen ist (Abb. 6–8).

Ionexe sorbieren gewöhnlich vorzugsweise den polaren Bestandteil (Wasser) aus dem gemischten Lösungsmittelsystem [14–16] und in der Lösung erhöht sich der Gehalt an organischem Lösungsmittel. Diese Erscheinung wächst mit abnehmender Dielektrizitätskonstante des organischen Lösungsmittels [14] und ist besonders deutlich bei Ionexen mit hoher Ionenkonzentration in der Ionexphase und bei Lösungen mit niedrigem Wassergehalt. Das Absinken der Verteilungskoeffizienten der Essigsäure bei Erhöhung der Essigsäurekonzentration in der Außenlösung (20–60%) ist also bedingt durch eine größere Affinität des Ionexes zum stärker polaren Bestandteil des gemischten Lösungsmittels (Abb. 6 und 8).

Die Verteilungskoeffizienten der Essigsäure sind deutlich abhängig von der Konzentration des starken Elektrolyten in der Essigsäurelösung. Die Werte der Verteilungskoeffizienten in 20% Essigsäure sind für Schwefelsäurekonzentrationen höher als 2 M größer als eins und erreichen in 5–6 M-H₂SO₄ Maxima. Einen ähnlichen Sorptionsverlauf des Nichtelektrolyten finden wir auch bei der Verteilung des Äthanols.

Literatur

1. Gregor, H. P. und Gottlieb, M. H., *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 3539 (1953).
2. Kraus, K. A. und Moore, G. E., *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 1457 (1953).
3. Nelson, F. und Kraus, K. A., *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 4154 (1958).
4. Freeman, D. H. und Buchanan, N., *J. Phys. Chem.* **69**, 1477 (1965).
5. Boyd, G. E. und Bunzl, K., *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1476 (1967).
6. Šimek, M., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **35**, 2275 (1970).
7. Nelson, F. und Kraus, K. A., *J. Chromatogr.* **13**, 503 (1964).
8. Šimek, M., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, im Druck.
9. Gregor, H. P., *J. Colloid Sci.* **6**, 245 (1951).
10. Paper, K. W., *J. Chem. Soc.* **1952**, 3139.
11. Scatchard, G., *J. Phys. Chem.* **65**, 1536 (1961).
12. Donnan, F., G., *J. Phys. Chem.* **168**, 369 (1934).
13. Reichenberg, N., *J. Chem. Soc.* **1956**, 3364.
14. Bonner, O. D. und Moorenfield, J. C., *J. Phys. Chem.* **58**, 555 (1954).
15. Davies, C. V. und Narebska, A., *J. Chem. Soc.* **1964**, 4169.
16. Dinius, R. H. und Chopin, G. R., *J. Phys. Chem.* **66**, 268 (1962).

Übersetzt von A. Muchová