

Analytische Untersuchungen am Anionenaustauscher WOFATIT SBW. I

**Bestimmung der relativen Affinitäten
einiger ein-, zwei- und dreiwertiger Anionen
zum WOFATIT SBW**

Von H. HOLZAPFEL und O. GÜRTLER

Mit 1 Abbildung

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Um einen Überblick über Möglichkeiten analytischer Trennungen einiger Anionen zu gewinnen, wurden die relativen Affinitäten folgender 22 Anionen zum stark basischen Anionenaustauscher WOFATIT SBW bestimmt: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; SCN^- ; J^- > NO_3^- > Br^- > HSO_4^- > CN^- > NO_2^- > Cl^- > H_2PO_4^- > SO_3^- > $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ > HPO_4^{2-} > SO_4^{2-} > N_3O_2^- > N_2O_3^- > HCO_3^- > Acetat $^-$ > PO_4^{3-} > F^- > OH^- .

Die Zahlenwerte der relativen Affinitäten wurden aus zwei Meßreihen (Austauscher in der Hydroxid- bzw. in der Nitrat-Form) erhalten. Für die Gewinnung der wahren relativen Affinität des Hydrogensulfats wurde eine graphische Methode verwandt. Es wird die Ansicht gewonnen, daß für die Größe der Affinität eines Ions zum Ionenaustauscher die Größe der Deformationswirkung der Kationen bzw. die Deformierbarkeit der Anionen von entscheidender Bedeutung sind.

Als Grundlage zur Abschätzung von Trenneffekten beim Ionenaustausch dient die unterschiedliche Affinität der zu trennenden Ionen zum verwendeten Austauscher. Es ist deshalb auch beim Anionenaustausch von Vorteil, vor den eigentlichen Trennversuchen die relativen Affinitäten der zu trennenden Anionen zu ermitteln.

Da die Affinitätswerte von uns nach dem für unsere Zwecke etwas abgewandelten Säulenverfahren von WICKBOLD¹⁾ erhalten wurden, handelt es sich um relative Affinitäten. Deren Werte sind von den Bedingungen bei der Behandlung, wie Korngröße des Harzes, Temperatur, Konzentration der Lösung und Filtriergeschwindigkeit besonders stark abhängig, weshalb diese Bedingungen genau eingehalten werden müssen.

¹⁾ R. WICKBOLD, Z. analyt. Chem. 132, 401 (1951).

Von den in der Literatur erschienenen Arbeiten über Affinitätsbestimmungen von Anionen an Anionenaustauschern auf Kunstharzbasis, die sich im Vergleich zu den zahlreichen Veröffentlichungen über Affinitätsbestimmungen von Kationen an Kationenaustauschern recht spärlich ausnehmen, seien die von KUNIN und MYERS²⁾, TAKIURA und TAKINO³⁾, sowie von WHEATON und BAUMAN⁴⁾ erwähnt. Diese Arbeiten wurden fast ausschließlich an stark basischen Anionenaustauschern auf Polystyrolbasis durchgeführt.

Die „relative Affinität“ definieren wir als der nach der Elution auf dem Harz verbliebene Anteil eines Ions, ausgedrückt in Prozent der vor der Elution auf dem Harz vorhandenen Menge. Die erhaltenen Zahlenwerte gelten nur für die gegebenen Bedingungen.

Versuchsergebnisse

Es wurde der vom VEB Farbenfabrik Wolfen produzierte Kunstharzaustauscher WOFATIT SBW in analysenreiner, handelsüblicher Form verwendet. Es wurde je eine Versuchsreihe mit dem Harz in der Hydroxid- und in der Nitrat-Form durchgeführt. Die angeführten Affinitätswerte sind Mittelwerte aus vier bis sechs Einzelwerten, die zum Teil nach zwei Analysenmethoden durchgeführt wurden. Die günstigsten Versuchsbedingungen (Konzentration und Menge des Elutionsmittels) wurden durch Vorversuche ermittelt. Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe sind in Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1

Säulendimension: $0,78 \text{ cm}^2 \times 26 \text{ cm}$; Harzmenge: 15 ml WOFATIT SBW in OH-Form, 4% vernetzt; Fließgeschwindigkeit: 1 ml/Min.; Temperatur: 18–20 °C; Elutionsmittel: 30 ml 3 n NaOH

Anion:	F^-	PO_4^{3-}	Ac^-	HCO_3^-	$\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$	SO_4^{2-}	HPO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Aff. %:	9,5	10,5	13,0	16,0	18,5	19,5	25,0	30,0	31,5
Anion:	SO_4^{2-}	H_2PO_4	Cl^-	NO_2^-	CN^-	HSO_4	Br^-	NO_3^-	$\text{J}^- \text{ SCN}^- \text{ Hexacyano-ferrat (II u. III)}$
Aff. %:	33,0	34,0	75,0	83,0	91,0	96,0	97,0	98,5	100, d. h. keine Elution mehr

Der Wert des Hydrogensulfats wurde graphisch ermittelt, da das verwendete Natriumhydrogensulfat unter den angeführten Bedingungen teilweise als Sulfat gebunden wird.

²⁾ R. KUNIN u. J. R. MYERS, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2874 (1947).

³⁾ TAKIURA u. TAKINO, Japan Analyst **10**, 483 (1961).

⁴⁾ R. M. WHEATON u. W. C. BAUMAN, Ind. Engng. Chem. **43**, 1088 (1952).

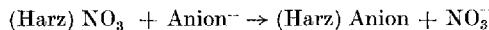
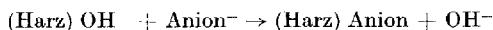
Zur Überprüfung der mit Hilfe der Hydroxid-Form gefundenen relativen Affinitäten und zur Gewinnung der relativen Affinität des Hydroxylions zum Harz wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt, bei der das Harz in der Nitrat-Form vorlag. Hierbei konnten die relativen Affinitäten von Hyponitrit und Nitrohydroxylaminat wegen deren Zersetzung nicht gemessen werden. Die Ergebnisse der zweiten Versuchsserie werden in Tab. 2 gegeben.

Tabelle 2

Säulendimension: $0,78 \text{ cm}^2 \times 35 \text{ cm}$; Harzmenge 25 ml WOFATIT SBW in NO_3^- -Form, 4% vernetzt; Fließgeschwindigkeit: 1 ml/min.; Temperatur: 18–20°C; Elutionsmittel: 15 ml 0,5 n NaNO_3

Anion:	OH^-	F^-	PO_4^{3-}	Ac^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	HPO_4^{2-}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	SO_3^{2-}
Aff. %:	14,0	14,0	15,0	16,0	24,0	37,5	38,5	41,0	44,0
Anion:	H_2PO_4^-	Cl^-	NO_2^-	CN^-	HSO_4^-	Br^-	J^- , SCN^- , Hexacyanoferrat (II) u. (III))		
Aff. %:	45,0	78,0	86,5	93,0	96,0	98,0	100,0 d. h. keine Elution mehr		

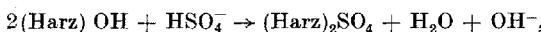
Auch bei dieser Affinitätsreihe wurde der Wert für Hydrogensulfat durch graphische Extrapolation, auf welche Methode noch näher eingegangen wird, erhalten. Die sich auf die Austauschvorgänge



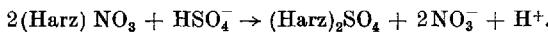
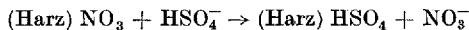
beziehenden Affinitätsbestimmungen beider Versuchsreihen zeigen bei gleichen Elutionsbedingungen und Elutionsmittelmengen eine durchschnittliche Abweichung von $\pm 2\%$ ihres Mittelwertes. Eine Ausnahme bilden die Werte des Hydrogensulfats, die in einem Fehlerbereich von $\pm 10\%$ streuen.

Wir vermuten, daß dies darauf zurückzuführen ist, daß Hydrogensulfation zum Teil auch als Sulfation gebunden wird, und daß das Verhältnis der beiden Dissoziationsstufen auf dem Harz sehr stark von geringen, unbeabsichtigten Änderungen der Belegungsbedingungen abhängt.

Während bei der Verwendung von Harz in der OH-Form gleiche Mengen Hydrogensulfat im Eluat gleiche Mengen Hydroxid ergeben, unabhängig davon, ob Hydrogensulfat oder Sulfat gebunden wird:



entsteht bei Verwendung von Harz in der Nitratform nur bei Bindung von Sulfation eine der angewandten Menge Hydrogensulfat äquivalente Menge Wasserstoffion:



Wir belegten also WOFATIT SBW in der Nitratform unter den Bedingungen der Tab. 2 mit Hydrogensulfat und titrierten im Durchlauf die Menge an Salpetersäure. Tab. 3 enthält die Ergebnisse und die berechneten Mengen gebundenen Hydrogensulfats bzw. Sulfats.

Tabelle 3

HSO_4^- aufgegeben (mMol)	H^+ , im Eluat gefunden (mVal)	HSO_4^- am Harz gebunden (mMol)	SO ₄ ²⁻ am Harz gebunden (mMol)	Scheinbare relative Affinität des Hydrogensulfats
2,0	1,40	0,60	1,40	55,0%
2,0	1,47	0,53	1,47	52,5%
2,0	1,52	0,48	1,52	51,0%
2,0	1,57	0,43	1,57	49,5%
2,0	1,72	0,28	1,72	45,0%

Außerdem sind die scheinbaren Werte der relativen Affinität des „Hydrogensulfats“ verzeichnet. Trägt man letztere Werte in einem Diagramm als Funktion der Menge am Harz gebundenen Hydrogensulfats (bzw. Sulfats) auf, so erhält man eine Gerade, die beim Sulfat-Wert 2,0 mMol den bereits direkt gefundenen Wert für die relative Affinität des Sulfats und beim Wert 2,0 mMol Hydrogensulfat den Wert für die wahre relative Affinität des Hydrogensulfats (96%) ergibt. Die Abbildung zeigt das Diagramm:

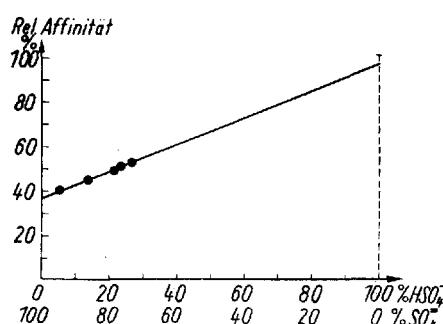
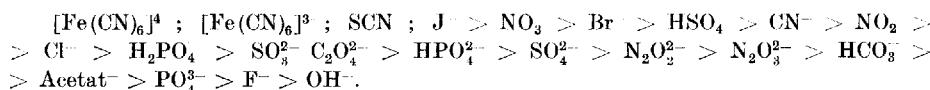


Abb. 1. Graphische Bestimmung der relativen Affinität des HSO_4^- zum WOFATIT SBW

Der genannte Zahlenwert für die wahre relative Affinität des Hydrogensulfations darf selbstverständlich nur als grobe Schätzung angesehen werden, wird dieser Wert doch durch

Extrapolation von Werten scheinbarer relativer Affinitäten gewonnen, die Belegungen von 14 bis maximal nur 30% Hydrogensulfatgehalt entsprechen. Die naheliegende Absicht, mittels Gemischen von Hydrogensulfatlösungen mit verdünnter Schwefelsäure Belegungen mit höherem Gehalt an Hydrogensulfat zu erhalten, wurde durch sehr starke Quellungserscheinungen des Harzes erschwert. Wir beabsichtigen aber, die Anteile der Dissoziationsstufen auf dem Harz bei der Belegung mit mehrwertigen Anionen zu bestimmen und ihre Abhängigkeit von den Belegungsbedingungen zu studieren.

Als Ergebnis beider Meßreihen einschließlich des durch Extrapolation erhaltenen Hydrogensulfatwertes wurde die folgende Anionen-Affinitätsreihe am WOFATIT SBW gefunden:



Diskussion der Ergebnisse

Die gewonnene Affinitätsreihe einiger Anionen sollte lediglich dazu dienen, einen Überblick über Möglichkeiten analytischer Trennungen zu erhalten. Sie gestattet uns aber auch Aussagen über die Gründe, die große Affinitätswerte bewirken. Zunächst fällt auf, daß einwertige Anionen vom Harz sehr viel stärker gebunden werden als mehrwertige (Ausnahme: komplexe Anionen). Dies scheint im Gegensatz zu stehen zu der Affinität von Kationen zum Kationenaustauscher, wo mehrwertige Kationen stärker gebunden werden als einwertige. In engem Zusammenhang zum Einfluß der Ladung scheint beim Anionenaustausch auch die Hydratation nicht die große Rolle zu spielen, die man beim Kationenaustausch zuweist.

Insbesondere die große Affinität des Iodidions, des Thiocyanats und der Hexacyanoferrate weist auf die Größe der Anionen bzw. ihre leichte Deformierbarkeit als Gründe für die feste Bindung an den Anionenaustauscher hin. Diese Auffassung kann man auch auf Kationenaustauscher erweitern:

Die Größe der Deformationswirkung der Kationen bzw. der Deformierbarkeit der Anionen entscheidet vor allem über die Größe der Affinität eines Ions zum Ionenaustauscher.

Hinsichtlich der Halogenide äußerten einige Autoren⁵⁾⁶⁾⁷⁾ bereits die Ansicht, daß diese Anionen mit den Ankergruppen homöopolare Bindungen einzugehen vermögen, die um so fester sind, je größer die Polarisierbarkeit der Anionen ist.

Da für genauere Untersuchungen die relativen Affinitäten nicht genügen, beabsichtigen wir, Affinitätsbestimmungen nach dem batch-Verfahren durchzuführen, um einen Vergleich der Affinitätswerte mit den Polarisierbarkeiten vornehmen zu können.

Unsere Affinitätsreihe befindet sich in guter Übereinstimmung mit der von WHEATON und BAUMAN⁴⁾ an DOWEX 1 gefundenen Affinitätsreihe

⁵⁾ A. MARQUE, Bull. soc. chim. France 1822 (1961); 90 (1962).

⁶⁾ G. L. STAROBINETZ, T. L. DUBOWIK, Akad. Wiss. Beloruss. SSR, phys.-techn. Wiss. 48 (1963).

⁷⁾ K. H. LIESER, J. inorg. nucl. Chem. 26/9, 1573 (1964).

einwertiger Anionen. In einer folgenden Mitteilung⁸⁾ soll die Anwendbarkeit unserer Affinitätsreihe am Beispiel der Trennung der Halogenidionen demonstriert werden.

Experimenteller Teil

Bei der Belegung wurde die angegebene Menge WOFATIT SBW in analysenreiner, handelsüblicher Form im Austauscherrohr mit genau 2 mMol des entsprechenden Anions beladen. In Vorversuchen war die Konzentration und Menge der Elutionslösung festgestellt worden, bei der das am festesten gebundene Anion der Reihe gerade noch in geringer Menge und das am lockersten gebundene noch nicht quantitativ eluiert wird. Für die Belegung wurden Lösungen folgender analysenreiner Salze verwendet: NaF, NaCl, NaBr, NaJ, KCN, NaNO₃, NaNO₂, Na₂N₂O₃, Na₂N₂O₂-Lösung, die durch 1,32 n NaOH stabilisiert war, Na₂SO₄ · 10H₂O, Na₂HPO₄ · 12H₂O, Na₂C₂O₄, CH₃COONa · 3H₂O, Na₂CO₃ · 10H₂O, NaH₂PO₄ · H₂O, NaHSO₄ · H₂O, Na₂SO₃, NaHCO₃, NaOH, KSCN, K₄[Fe(CN)₆], K₃[Fe(CN)₆].

Die bei der Belegung im Durchlauf befindlichen Hydroxid- bzw. Nitratmengen wurden kontrolliert. Nach der jeweiligen Belegung wurde mit gleichen Anteilen Wasser gewaschen (4 × 16 ml).

Die Bestimmung des eluierten Anteils für die Affinitätsmessungen erfolgte aus der Differenz der im Eluat gefundenen und der eingesetzten Mengen an Hydroxid bzw. Nitrat. Außerdem wurden direkte Bestimmungen der eluierten Anionen vorgenommen. Die in den Tabellen gegebenen Werte sind Mittelwerte der direkten und indirekten Bestimmungen. Für die direkten Bestimmungen der eluierten Anionenanteile wurden folgende Methoden angewandt:

Fluorid volumetrisch nach R. GEYER⁹⁾,
 Hyponitrit und Nitrohydroxylaminat nach THUM¹⁰⁾,
 Chlorid, Bromid, Jodid, Cyanid und Thiocyanat argentometrisch,
 Nitrit und Oxalat manganometrisch,
 Carbonat und Hydrogencarbonat alkalimetrisch,
 Acetat acidimetrisch nach Wasserdampfdestillation,
 Sulfit und Hexacyanoferrat(III) jodometrisch,
 Nitrat volumetrisch mit Eisen(II)sulfat, Kaliumdichromat und Ferroin als Indikator,
 Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Sulfat und Hydrogensulfat gravimetrisch, die beiden letzteren auch indirekt volumetrisch mit AEDTA und
 Hexacyanoferrat(II) cerimetrisch mit Ferroin als Indikator.

⁸⁾ J. prakt. Chem., im Druck.

⁹⁾ R. GEYER, Z. anorg. allg. Chem. **252**, 42 (1944).

¹⁰⁾ A. THUM, Mh. Chem. **14**, 294 (1893).

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1966.