

Ionentauscher

Eine direkte Bestimmung mancher Ionen ist oft schwierig und umständlich. Wenn man diese Ionen jedoch quantitativ durch andere ersetzt (H^+ für Kationen bzw. OH^- für Anionen), genügt eine nachfolgende Neutralisationstiteration um auf die Konzentration des gesuchten Ions rückrechnen zu können.

Prinzip:

Ionentauscher sind Feststoffe, die aus Lösungen positiv oder negativ geladene Ionen aufnehmen und dafür andere Kationen oder Anionen an die Lösung abgeben. Zu diesem Zweck sind ionische oder ionisierbare Gruppen an eine Polymermatrix – meist Kunstharz – gebunden.



Man gibt die zu analysierende Lösung auf eine mit dem Ionentauscherharz befüllte Chromatographiesäule. Die Lösung fließt dabei von oben nach unten durch den Ionentauscher, wobei die entsprechenden Ionen ausgetauscht werden (siehe Abb.). Da in einem Kationentauscher die Kationen durch Protonen ersetzt werden, erhält man eine Säure. Bei einem Anionentauscher werden Hydroxidionen freigesetzt und man erhält entsprechend eine Base.

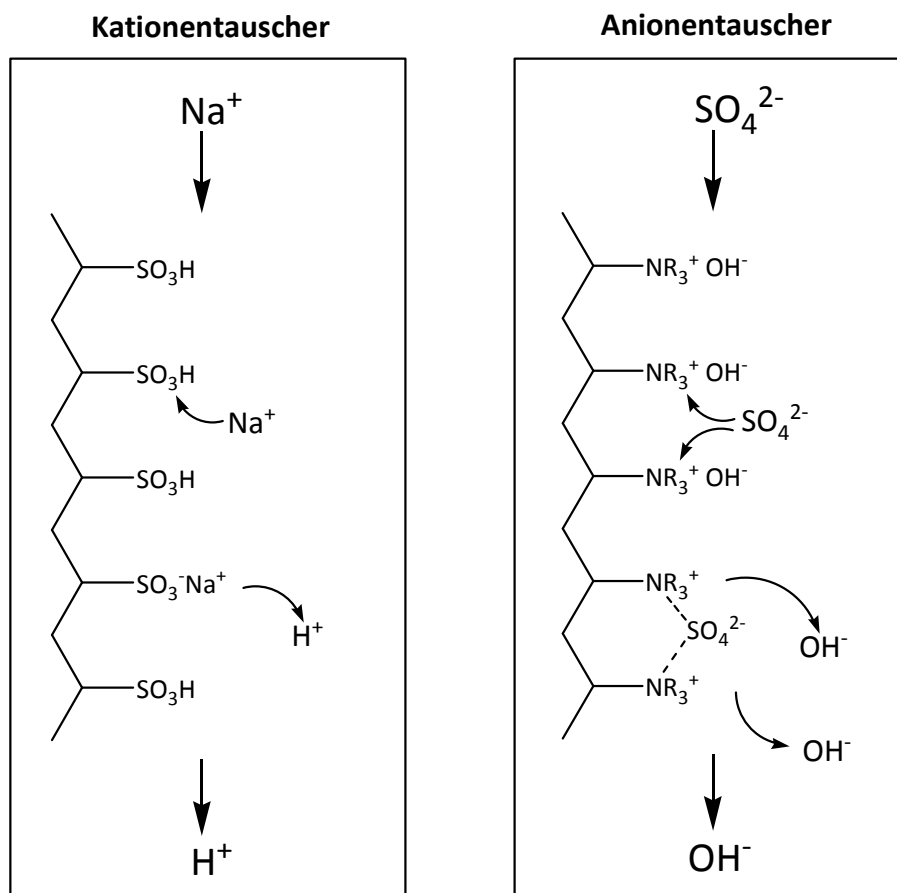


Abb.: Darstellung der aktiven Gruppen eines Kationen- und Anionentauschers, die mit einer Natriumsulfatlösung befüllt werden.

Als aktive (= reagierende) Gruppen in Kationentauschern werden Sulfonsäuregruppen $-\text{SO}_3\text{H}$ verwendet, in Anionentauschern quartäre Ammoniumhydroxide $-\text{CH}_2-\text{NR}_3\text{OH}$.



Bei der Probelösung handelt es sich um eine verdünnte wässrige Lösung. Deshalb liegen die Ionen des Ionentauschers in einem hohen Überschuss zu den Ionen der Lösung vor und es kommt zu einem quantitativen Austausch der Ionen. Dies gilt aber nur, wenn der Ionentauscher nicht mit zu konzentrierten Lösungen oder zu viel Probelösung befüllt wird. Hier kommt das Prinzip des kleinsten Zwangs zur Anwendung (vergleiche 1. Klasse), der große Überschuss an Ionen des Ionentauschers führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts der Austauschreaktion.

Die Herstellung von Deionat funktioniert auf diese Weise, wobei in einem Kationentauscher zuerst alle Kationen (z.B. Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...) mit H^+ und in einem nachfolgenden Anionentauscher alle Anionen (HCO_3^- , SO_4^{2-} , ...) mit OH^- ersetzt werden. Protonen und Hydroxidionen reagieren dabei zu H_2O . Es ist wichtig zuerst die Kationen zu tauschen, da sonst schwer lösliche Metallhydroxide entstehen können und diese als Feststoff zwischen dem Kunstharz ausfallen.

Die Kapazität („Tauschvolumen“) eines Ionentauschers ist nicht unbegrenzt. Zur Überprüfung verwendet man entweder Farbindikatoren bei den Kunstharzkügelchen, die die Farbe verändern oder man misst die Leitfähigkeit des unten ausfließenden Deionats. Wasser ist bei seiner Leitfähigkeit für elektrischen Strom auf die gelösten Ionen angewiesen, Deionat hat dementsprechend eine sehr geringe Leitfähigkeit (vgl. Übung Konduktometrie – Leitfähigkeitsmessung). Wenn die Kapazität eines Ionentauschers erschöpft ist, muss dieser regeneriert werden, die aktiven Gruppen des Harzes müssen also wieder mit H^+ bzw. OH^- Ionen besetzt werden.

Arbeitsvorschrift für das Arbeiten mit einem Kationentauscher:

Packen der Säule + Regeneration des Kationentauschers

- Das Kunstharz des Ionentauschers wird vorsichtig in ein großes Becherglas geleert und die Chromatographiesäule mit Deionat ausgespült. Eventuell vorhandene Wattereste werden entsorgt.
- Ein Stück Glaswolle oder Watte wird unten in den Ionentauscher mit einer Pinzette gebracht (damit bei der Neubefüllung das Ionentauscherharz nicht durchfällt). Dieser Schritt entfällt, wenn die Chromatographiesäule unten eine Glasfritte (poröses Material wie in einer Nutsche) besitzt!
- In das Becherglas mit dem Kunstharz werden ca. 50 mL Salzsäure ($c \sim 2 \text{ mol/L}$) für die Regeneration des Ionentauschers gefüllt. Die oben angegebene Reaktion läuft nun von rechts nach links ab, alle etwaigen Metallkationen am Ionentauscher werden durch den H^+ -Überschuss verdrängt.

- Die Kunstharzkügelchen werden vorsichtig zusammen mit der wässrigen Lösung in die Chromatographiesäule überführt. Man spült mit Deionat das Becherglas aus, bis sich das Kunstharz wieder quantitativ in der Säule befindet.
Es dürfen sich keine Luftblasen in der Säule befinden, da dies das Durchfließen der Lösungen behindert!
- Ein Stück Glaswolle oder Watte wird über das Kunstharz gelegt, damit das Harz später nicht aufgewirbelt wird.
- Durch den Ionentauscher lässt man weitere 50 mL Salzsäure ($c \sim 2 \text{ mol/L}$) laufen, wobei die Geschwindigkeit so zu bemessen ist, dass man die Tropfen bequem mitzählen kann. Durch die zweite Reaktion mit Salzsäure erreicht man eine bessere Regeneration.
- Es wird mit Deionat neutralgewaschen (Kontrolle unten mittels pH-Papier).

WICHTIG: Die Säule darf niemals trockenlaufen!

Die entstehenden Luftblasen verhindern den Durchfluss der Lösungen und müssen wieder entfernt werden. Dies gelingt entweder durch Rühren mit einem Glasstab oder durch ein erneutes Entleeren und Packen der Säule.

Analyse der Probe

- 25 mL bzw. 50 mL Probelösung werden in die Ionentauschersäule gebracht. Man darf nicht zu viel Probelösung aufbringen, da sonst keine vollständige Umsetzung im Ionentauscher erfolgt! Man kann eventuell mit 2 verschiedenen Probenvolumina arbeiten um das zu überprüfen.
- Unter die Säule wird ein Titrierkolben gestellt
- Man lässt die Probelösung „einsickern“, d.h. man lässt so lange Lösung abtropfen, bis sich über dem Harz kaum noch Lösung befindet.
- Man spült mit Deionat nach, bis die entstandene Säure vollständig aus der Säule heraus gewaschen worden ist. Man dies auch ELUIEREN. Nach ca. 100 mL kontrolliert man dies mit pH-Papier (pH sollte neutral sein).
- Im Titrierkolben sollten sich nun etwa 125-150 mL der gebildeten Säure befinden. Diese wird mit gestellter NaOH-Maßlösung ($c \sim 0,1 \text{ mol/L}$) titriert. Als Indikator kann (je nach Säure) Phenolphthalein oder Tashiro verwendet werden.

Mehrmaliges Verwenden des Ionentauschers:

Je nach Probenkonzentration und verwendetem Aliquot MUSS die Säule nach ein oder zwei Durchgängen regeneriert werden, bevor sie wieder verwendet werden kann. Zu diesem Zweck lässt man wieder ca. 50 mL Salzsäure ($c \sim 2 \text{ mol/L}$) durch die Säule laufen, wobei die Geschwindigkeit so zu bemessen ist, dass man die Tropfen bequem mitzählen kann. Anschließend wird mit Deionat neutralgewaschen (Kontrolle unten mittels pH-Papier).

Berechnung

Natriumsulfat Na_2SO_4 : Es ist zu beachten, dass 2 H^+ bei der Neutralisationsreaktionen für jedes Sulfation umgesetzt werden! $M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 142,0 \text{ g/mol}$

Natriumnitrat NaNO_3 : Keine Besonderheit bei der Berechnung. $M(\text{NaNO}_3) = 85,0 \text{ g/mol}$