

Ionentauscher

Eine direkte Bestimmung mancher Ionen ist oft schwierig und umständlich. Werden 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.



Die zu analysierende Lösung wird auf eine mit dem Ionentauscherharz befüllte Chromatographiesäule aufgetragen. 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, entstehen die entsprechenden Säuren. Bei einem Anionentauscher werden Hydroxidionen und damit die entsprechenden Basen freigesetzt.

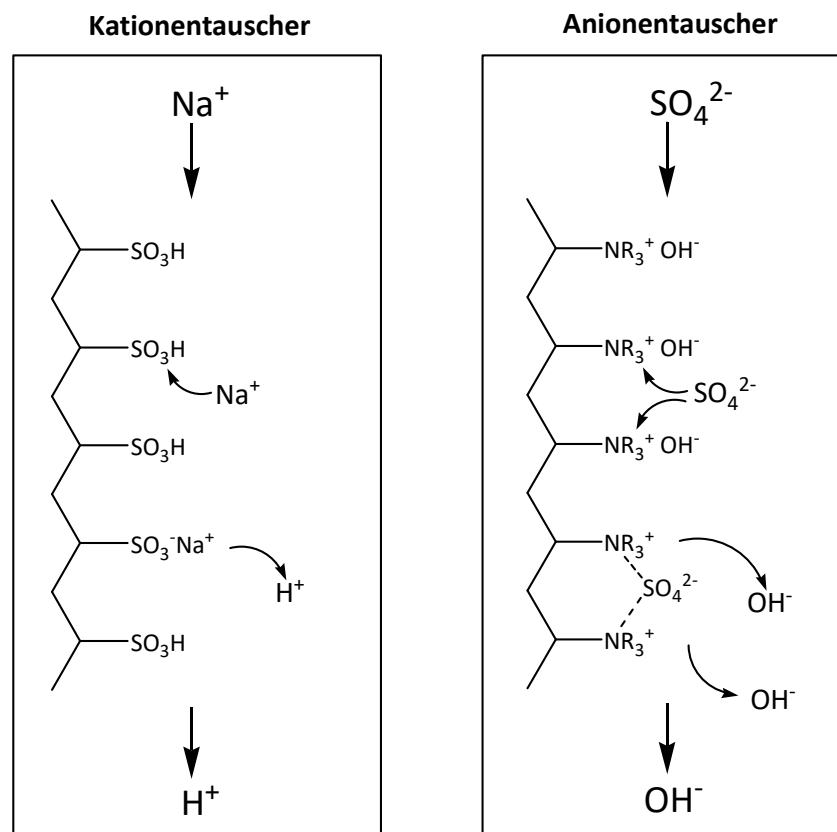
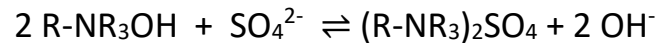
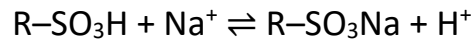


Abb.: Darstellung der aktiven Gruppen eines Kationen- und Anionentauschers, die mit einer Natriumsulfatlösung reagieren.

Als aktive (= reagierende) Gruppen in Kationentauschern werden Sulfonsäuregruppen $-SO_3H$ verwendet, in Anionentauschern quartäre Ammoniumhydroxide $-CH_2-NR_3OH$.



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. Dies gilt aber nur, wenn der Ionentauscher nicht mit zu konzentrierten Lösungen oder zu viel Probenlösung befüllt wird. Hier kommt das Prinzip des kleinsten Zwangs zur Anwendung (vergleiche 1. Klasse: Prinzip von Le Chatelier), 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. Es entsteht folglich reines H_2O . Es ist wichtig zuerst die Kationen zu tauschen, da sonst schwer lösliche Metallhydroxide entstehen würden 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 ausfließenden Deionats. Die Leitfähigkeit von Wasser ist von der Menge an gelösten Ionen abhängig. 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 regeneriert werden.

Arbeitsvorschrift für das Arbeiten mit einem Kationentauscher:

Packen der Säule (nur notwendig, wenn die Säule trockengelaufen ist!)

- 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 das Ionentauscherharz nicht durchfällt). Dieser Schritt entfällt, wenn die Chromatographiesäule unten eine Glasfritte (poröses Material ähnlich 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. Es wird mit Deionat nachgespült, 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.

Regeneration des Kationentauschers

- Durch den Ionentauscher werden 50 mL Salzsäure ($c \sim 2 \text{ mol/L}$) geschickt, wobei die Geschwindigkeit so zu bemessen ist, dass die Tropfen bequem mitgezählt werden können. Dieser Schritt stellt eine vollständige Regeneration sicher.
- Es wird mit Deionat neutralgewaschen (Kontrolle mittels pH-Papier).

WICHTIG: Die Säule darf niemals trockenlaufen!

Die entstehenden Luftblasen verhindern den Kontakt der Lösung mit dem Ionentauscher 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

Variante 1:

- 25 mL bzw. 50 mL Probelösung werden in die Ionentauschersäule gebracht. Dieser Schritt darf aufgrund der Kapazität des Ionentauschert nicht zu oft wiederholt werden. Weicht ein Ergebnis bei der folgenden Titration stark ab, muss das Harz regeneriert werden.
- Unter die Säule wird ein Titrierkolben gestellt.
- Die Probelösung soll so weit einsickern, dass sich kaum noch Lösung über dem Harz befindet.
- Anschließend wird mit Deionat nachgespült, bis die entstandene Säure vollständig aus der Säule herausgewaschen ist. Nach ca. 100 mL kontrolliert man dies mit pH-Papier (pH sollte neutral sein).
- Im Titrierkolben sollten sich nun etwa 125-150 mL Flüssigkeit 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.

Variante 2:

- Es werden direkt 100 mL Probe auf die Säule aufgetragen (es empfiehlt sich 100 mL mit Vollpipette in ein Becherglas zu überführen und dieses quantitativ nach und nach auf die Säule aufzutragen).
- Die entstandene Säure wird in einem 500 mL Messkolben aufgefangen.
- Vor dem Auffüllen des Messkolbens muss die Säule mit reichlich Deionat gespült werden (in den Messkolben).
- Als Aliquot für die Titration müssen aufgrund der Verdünnung größere Volumina (50 oder 100 mL herangezogen werden).
- Die Titration erfolgt gemäß Variante 1.

Mehrmaliges Verwenden des Ionentauschers:

Je nach Probenkonzentration und verwendetem Aliquot MUSS die Säule nach ein oder zwei Durchgängen regeneriert werden (bei Variante 2 nach jedem Durchgang!), bevor sie wiederverwendet werden kann. Zu diesem Zweck werden wieder 50 mL Salzsäure ($c \sim 2 \text{ mol/L}$) durch die Säule geschickt, wobei die Geschwindigkeit so zu bemessen ist, dass die Tropfen bequem mitgezählt werden können. Anschließend wird erneut mit Deionat neutralgewaschen (Kontrolle 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. $M(\text{NaNO}_3) = 85,0 \text{ g/mol}$