

## Die Verteilung von Äthylalkohol und Wasser bei Ionenaustauschern auf Harzbasis

HEINZ RÜCKERT und OLOF SAMUELSON

*Institut für Technische Chemie, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, Schweden*

Die Verteilung von Äthylalkohol und Wasser wurde für Kationenaustauscher und Anionenaustauscher in verschiedenen Ionenformen bestimmt. Die Alkoholkonzentration der Harzphase ist im allgemeinen kleiner als in der Aussenlösung (Aussalzen). Je höher die Ionenkonzentration der Austauscherphase ist (kleine Quellung), umso mehr wird der Alkohol ausgesalzt. Unter gewissen Umständen kann man aber auch ein Einsalzen erhalten. Die Quellung der Austauscher nimmt, je nach Beladungszustand und Vernetzungsgrad, entweder mit steigender Alkoholkonzentration kontinuierlich ab oder durchläuft ein Maximum.

Es ist bekannt, dass sich organische Moleküle in wässriger Lösung ungleichmässig zwischen einem Ionenaustauscher und der ihn umgebenden Lösung (Aussenlösung) verteilen. Das System Äthylalkohol-Wasser ist früher von Gregor und Mitarbeitern<sup>1</sup> untersucht worden und diese Untersuchungen zeigten, dass der Alkoholgehalt der Harzphase (Innenlösung) niedriger ist als in der Aussenlösung.

In einer früheren Arbeit<sup>2</sup> wurde gezeigt, dass Ionenaustauscher zur Adsorption von Zuckerarten aus Mischungen von Wasser und Alkohol verwendet werden können und dass diese Adsorption von der Art der Gegenionen stark abhängig ist. Um die Grundlagen einer Diskussion über die Zuckeradsorption zu schaffen, wird in der vorliegenden Arbeit über die Verteilung von Wasser und Äthylalkohol berichtet und zwar für Austauscher in denselben Ionenformen, wie sie bei den Zuckeruntersuchungen verwendet wurden.

### EXPERIMENTELLER TEIL

*Prinzip der Versuche.* Um die Verteilung von Alkohol und Wasser zwischen den beiden Phasen zu studieren, wird eine bestimmte Austauschermenge mit einer Alkohol-Wasserlösung bis zur Erreichung des Gleichgewichtes geschüttelt. Die Zusammensetzung der Innenlösung kann auf zwei verschiedene Arten bestimmt werden. Entweder berechnet man aus der Konzentrationsänderung der Aussenlösung die Zusammensetzung der Innenlösung, oder jede Phase wird für sich analysiert. Die erste Methode führt schneller zum

Resultat, jedoch auf Kosten der Genauigkeit und bei sehr kleinen Konzentrationsänderungen ist diese Methode unbrauchbar. Daher wurde bei allen Versuchen sowohl die Innenlösung als auch die Aussenlösung auf ihre Zusammensetzung analysiert. Die beiden Phasen wurden durch Abzentrifugieren der Aussenlösung von einander getrennt. Diese Methode ist für wässrige Lösungen von Gregor<sup>3</sup> und Pepper<sup>4</sup> eingehend studiert worden. Durch das Zentrifugieren erhielt man das feuchte Gewicht des Austauschers. Das Gewicht der Innenlösung konnte somit durch Subtrahieren des Trockengewichtes ermittelt werden. Um die Zusammensetzung der Innenlösung festzustellen, wurde diese entweder mit Wasser oder Methylalkohol verdrängt. Der Wassergehalt wurde im allgemeinen aus der Differenz zwischen dem Gewicht der Innenlösung und dem titrimetrisch bestimmten Gewicht des Alkohols berechnet. Bei Alkoholgehalten von über 50 Mol % liess sich die Zusammensetzung der Innenlösung genauer durch Bestimmung des Wassergehaltes ermitteln. Für den Kationenaustauscher ergaben beide Methoden übereinstimmende Werte. Beim Anionenaustauscher hingegen erhielt man mit der Wasserbestimmungsmethode stets einen höheren Alkoholgehalt in der Innenlösung als bei jenen Versuchen, wo der Alkohol direkt bestimmt wurde. In den Tabellen ist das arithmetische Mittel von den nach beiden Methoden bestimmten Werten angegeben.

*Die verwendeten Ionenaustauscher.* Als Ionenaustauscher dienten der Kationenaustauscher Dowex 50 und der Anionenaustauscher Dowex 2. Aus den handelsüblichen Produkten wurde im lufttrockenen Zustand eine Fraktion von 0,2–0,4 mm Korndurchmesser herausgesiebt. Für die Untersuchungen mit schwach vernetzten Austauschern (1 % Divinylbenzen) wurden die vom Hersteller mit 0,15–0,30 mm Korndurchmesser gelieferten Austauscher Dowex 50 X1 und Dowex 2 X1 ohne weiteres Sieben verwendet. Alle Austauscher wurden in der üblichen Weise konditioniert<sup>5</sup> und in die entsprechenden Ionenformen übergeführt, an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet, und in diesem Zustand in dicht verschlossenen Gefässen verwahrt. Die Feuchtigkeit wurde durch Trocknen im Vakuum über Magnesiumperchlorat bei 50–60° C ermittelt. Konstantes Gewicht stellte sich nach drei bis vier Tagen ein. Die Kapazität der Austauscher wurde auf folgende Weise bestimmt. 1 g des Austauschers wurde in Wasser gequollen und in eine Austauschersäule von etwa 4 ml gefüllt. Durch 50 ml 3 M Salzsäure (für ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anionenaustauscher 100 ml) wurde der Austauscher in die H<sup>+</sup>- bzw. Cl<sup>-</sup>-Form übergeführt. Nach Auswaschen mit entionisiertem Wasser wurden die Wasserstoffionen des Kationenaustauschers mit 25 ml 1 M Natriumchloridlösung aus der Säule verdrängt und das Eluat mit 0,1 N Natronlauge titriert. Der in die Chloridform übergeführte Anionenaustauscher wurde mittels 3 M Natronlauge mit Hydroxyionen beladen und die letzteren nach Auswaschen mit entionisiertem Wasser mit einem Überschuss an 0,1 N Salzsäure aus der Säule verdrängt. Der Säureüberschuss im Eluat wurde dann mit 0,1 N Natronlauge zurücktitriert. In Tabelle 1 sind die gefundenen Werte für die Kapazität zusammengestellt, ausgedrückt in Milliäq. pro g Trockensubstanz in der entsprechenden Ionenform.

Tabelle 1. Kapazität der verwendeten Ionenaustauscher.

| Austauscherharz | Kapazität                     |      |
|-----------------|-------------------------------|------|
|                 | Milliäq.<br>g Trockensubstanz |      |
| Dowex 50        | Li <sup>+</sup>               | 4,91 |
|                 | Na <sup>+</sup>               | 4,50 |
|                 | K <sup>+</sup>                | 4,34 |
| Dowex 50 X1     | Li <sup>+</sup>               | 5,00 |
|                 | K <sup>+</sup>                | 4,41 |
| Dowex 2         | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 2,27 |
|                 | Cl <sup>-</sup>               | 2,71 |
|                 | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 2,60 |
| Dowex 2 X1      | ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 3,03 |
|                 | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 3,58 |

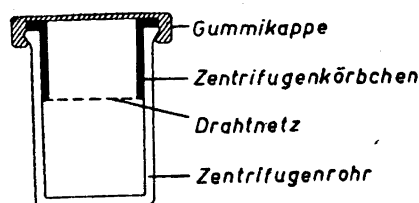


Abb. 1. Zentrifugenkörbchen im Zentrifugenrohr.

*Einstellung des Gleichgewichtes.* Etwa 1 g des an der Luft getrockneten Austauschharzes samt 40 ml der alkoholischen Lösung wurden in ein 50 ml Reagenzglas eingeführt. Das Reagenzglas wurde dann mit einem Glasstopfen verschlossen und an einer sich langsam drehenden Scheibe befestigt. Ein Luftthermostat sorgte für die Konstanthaltung der Temperatur auf  $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ . Alle Verteilungsversuche liefen mindestens 3 Tage. Innerhalb dieser Zeit stellte sich für alle Alkoholkonzentrationen das Gleichgewicht ein.

*Die Abtrennung des Austauschers.* Nach Einstellung des Gleichgewichtes wurde das Reagenzglas von der Scheibe abgenommen und das Austauscherharz durch ein siebartiges Zentrifugenkörbchen aus rostfreiem Stahl (Abb. 1) von der Aussenlösung abfiltriert. Das Zentrifugenkörbchen befand sich dabei in einem kleinen Trichter, durch den die Aussenlösung in einen verschliessbaren Messkolben rann. Die Entleerung des Reagenzglases geschah mit einer besonderen Vorrichtung, um Konzentrationsänderungen wegen der Hygroskopizität bzw. Flüchtigkeit des Alkohols möglichst zu vermeiden. Das eine Ansatzrohr eines grossen Einweghahnes war mit einem Normalschliff versehen, sodass der Hahn anstelle des Glasstopfens auf das Reagenzglas aufgesetzt werden konnte. Der Innendurchmesser der Ansatzrohre betrug 1 cm. Das Reagenzglas mit aufgesetztem Hahn wurde nun umgedreht und senkrecht mit dem freien Ansatzrohr in das Zentrifugenkörbchen hineingehalten und der Hahn geöffnet. Auf diese Weise konnte der Austauscher in kürzester Zeit und beinahe quantitativ im Zentrifugenkörbchen aufgesammelt werden.

Als nächstes wurde die am Austauscher haftende Aussenlösung bei einer Umdrehungszahl entsprechend 600 g während 40 Min. abzentrifugiert. Abb. 1 zeigt das Körbchen im Zentrifugenrohr. Eine dichtschiessende Gummikappe verhinderte das Verdunsten des Alkohols. Um das Erwärmen der Zentrifuge zu vermeiden, blieb der Deckel während des Zentrifugierens offen. Die Temperaturerhöhung betrug dadurch nur  $1^\circ \text{C}$ . Nach dem Zentrifugieren wurde das Körbchen zum Wiegen in ein Wägegglas mit eingeschlifffnem Stopfen gestellt. Der vom Austauscher verdunstende Alkohol kondensierte an den Glaswänden des Wägeglasses und konnte nachher abgespült werden und ging somit der Analyse nicht verloren.

Die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte für das Gewicht der Austauscherphase war zufriedenstellend. Bei 4 parallelen Zentrifugierungen betrug der mittlere Fehler 0,4 %.

In Vorversuchen wurde der Einfluss der Zentrifugierungszeit und der Umdrehungsgeschwindigkeit studiert. Ein in 73 Mol% Äthylalkohol gequollener Austauscher wurde verschieden lange bei bestimmten Umdrehungsgeschwindigkeiten zentrifugiert. Bei allen Umdrehungsgeschwindigkeiten fiel das Gewicht der Austauscherphase innerhalb der ersten 5 Min. stark ab. Bis zu 40 Min. wurde die Abnahme schwächer und über 40 Min. war diese proportional der Zentrifugierungszeit (1 % für die darauffolgende Stunde). Die letzte Gewichtsabnahme kann auf der langsamen Erwärmung der Zentrifuge beruhen. Als Zentrifugierungszeit wurden daher 40 Min. gewählt. Die Änderung der Umdrehungsgeschwindigkeit zeigte, dass das Gewicht der Innenlösung innerhalb des untersuchten Umdrehungsbereiches (300–1 000 g) mit der relativen Zentrifugalkraft linear abnahm. Die Gewichtsabnahme der Austauscherphase betrug 1 % zwischen 600 und 800 g.

*Bestimmung des Äthylalkohols in der Innenlösung.* Zur Bestimmung des Alkohols in der Innenlösung wurde der Austauscher mit destilliertem Wasser aus dem Zentrifugenkörbchen in einen Messkolben hineingespült und bis zur Marke aufgefüllt. Das Volumen des Messkolbens richtete sich nach der aufgenommenen Alkoholmenge und variierte zwischen 100 und 5 000 ml. Eine Verdünnung der Aussenlösung auf 100 ml kann schon

als genügend betrachtet werden. Unter diesen Bedingungen ist der Fehler, der von der ungleichmässigen Verteilung des Alkohols herrührt, sehr klein.

In dieser Lösung wurde der Äthylalkohol durch Oxydation mit schwefelsaurer Bichromatlösung bestimmt. Danach wurde das Austauscherharz quantitativ in einen gewogenen Glasfiltrertiegel übergeführt und im Vakuum bei 50–60° C über Magnesiumperchlorat bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Oxydation wurde nach den Methoden von Neish <sup>6</sup> und Nogare <sup>7</sup> mit kleinen Änderungen ausgeführt. In einen 200 ml Erlenmeyerkolben wurden 20 ml 0,04 N  $K_2Cr_2O_7$ , gelöst in 18 N  $H_2SO_4$ , und 10 ml der Probelösung eingeführt. Der Kolben wurde mit einem Gummistopfen schnell verschlossen und mehrere Male kräftig geschüttelt. Die Oxydation war nach 30 Min. beendet und der Inhalt des Kolbens wurde mit 100 ml destilliertem Wasser und 10 ml Kaliumjodidlösung (300 g/l) versetzt und schliesslich mit 0,05 N  $Na_2S_2O_3$  aus einer 10 ml Bürette, die durch eine aufgeschmolzene 10 ml Pipette verlängert war, titriert. Ein Blindversuch unter denselben Bedingungen nur mit Wasser anstelle der Probelösung wurde ausgeführt. Aus der Differenz des Thiosulfatverbrauches errechnete sich der Alkoholgehalt unter Berücksichtigung, dass einem Mol Äthylalkohol vier Äquivalente  $K_2Cr_2O_7$  entsprechen.

*Bestimmung des Wassers.* Die Bestimmung des Wassergehaltes der Aussenlösung erfolgte mit dem Reagenz nach Karl Fischer. In einem 25 ml Messkolben wurde eine bestimmte Menge der Aussenlösung entsprechend 75–150 mg Wasser eingewogen und mit wasserfreiem Methylalkohol bis zur Marke aufgefüllt. Davon gelangten 5 ml zu der von Johansson <sup>8</sup> modifizierten Wassergehaltsbestimmung.

Wie schon oben erwähnt, wurde bei hohen Alkoholgehalten die Innenlösung auf ihren Wassergehalt analysiert. Zu diesem Zwecke wurde nach dem Zentrifugieren das Zentrifugenkörbchen in einen besonders konstruierten Extraktor gestellt, der Austauscher unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit mit 25 ml wasserfreiem Methylalkohol eine Stunde extrahiert und darin das Wasser nach obiger Methode bestimmt.

## RESULTATE UND DISKUSSION

Das ganze Versuchsmaterial ist in Tabelle 2 und Tabelle 3 zusammengestellt. Für jede Alkoholkonzentration der Aussenlösung, ausgedrückt durch den Molenbruch ( $x$ ), sind die entsprechenden Werte der Innenlösung angegeben. Bei der Berechnung des Molenbruches der Innenlösung ( $x_i$ ) wurde der Austauscher nicht berücksichtigt sondern nur Wasser und Alkohol. Ferner sind in den Tabellen die Quellung der Austauscher, ausgedrückt in g Innenlösung pro Äquivalent Austauscher, und die absoluten Mengen an Wasser bzw. Äthylalkohol in der Innenlösung, ausgedrückt in Mol pro Äquivalent Austauscher, wiedergegeben.

Die Quellung der Austauscher kann sowohl als Funktion der Alkoholkonzentration der Aussenlösung als auch der Innenlösung studiert werden. Um Zusammenhänge zwischen der Alkoholkonzentration und der Quellung näher zu betrachten, ist es zweckmässiger, die Alkoholkonzentration der Innenlösung als Vergleichsbasis zu wählen. Dies ermöglicht einen leichten Vergleich der Quellung bei verschiedenen Gegenionen, denn das Volumen der Innenlösung ist bei gleicher Alkoholkonzentration dem Gewicht proportional, wenn man von etwaigen Änderungen der partiellen Molvolumina durch die Gegenwart der betreffenden Ionen absieht.

Wie man aus Tabelle 2 sieht, nimmt für den normal vernetzten Kationenaustauscher das Gewicht der Innenlösung mit steigender Alkoholkonzentration ab. Die individuellen Eigenschaften der Gegenionen haben einen starken Einfluss auf die Quellung. Unabhängig davon, ob man die Quellung durch das Gewicht oder Volumen ausdrückt, nimmt diese mit dem Gegenion nach folgender Reihe ab:  $Li^+ > Na^+ > K^+$ .

Tabelle 2. Alkohol-Wasserverteilung und Quellung bei dem Kationenaustauscher Dowex 50.

| Austauscherharz          | $x$    | $x_r$  | Quellung | Mol H <sub>2</sub> O | Mol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH |
|--------------------------|--------|--------|----------|----------------------|--------------------------------------|
|                          |        |        | Gramm    | Äq. Aus-tauscher     | Äq. Aus-tauscher                     |
| Dowex 50 Li <sup>+</sup> | 0,000  | 0,000  | 213      | 11,82                | 0,00                                 |
|                          | 0,0152 | 0,0135 | 210      | 11,27                | 0,15                                 |
|                          | 0,320  | 0,145  | 191      | 7,41                 | 1,25                                 |
|                          | 0,483  | 0,191  | 177      | 6,12                 | 1,44                                 |
|                          | 0,642  | 0,265  | 157      | 4,51                 | 1,63                                 |
|                          | 0,732  | 0,347  | 140      | 3,29                 | 1,75                                 |
|                          | 0,842  | 0,506  | 127      | 1,94                 | 1,99                                 |
|                          | 0,901  | 0,640  | 122      | 1,23                 | 2,19                                 |
|                          | 0,977  | 0,905  | 123      | 0,27                 | 2,56                                 |
|                          | 1,000  | 1,000  | 196      | 10,86                | 0,00                                 |
| Dowex 50 Na <sup>+</sup> | 0,0152 | 0,0110 | 191      | 10,33                | 0,12                                 |
|                          | 0,333  | 0,123  | 157      | 6,40                 | 0,90                                 |
|                          | 0,557  | 0,174  | 122      | 4,40                 | 0,92                                 |
|                          | 0,730  | 0,259  | 90       | 2,63                 | 0,92                                 |
|                          | 0,841  | 0,384  | 74       | 1,58                 | 0,99                                 |
|                          | 0,000  | 0,000  | 163      | 9,05                 | 0,00                                 |
|                          | 0,0152 | 0,0109 | 161      | 8,70                 | 0,10                                 |
| 0,317                    | 0,130  | 122    | 4,92     | 0,73                 |                                      |
| 0,481                    | 0,165  | 103    | 3,80     | 0,75                 |                                      |
| 0,639                    | 0,221  | 82     | 2,64     | 0,75                 |                                      |
| 0,731                    | 0,273  | 74     | 2,09     | 0,78                 |                                      |
| 0,841                    | 0,385  | 63     | 1,34     | 0,84                 |                                      |
| 0,904                    | 0,495  | 59     | 0,93     | 0,91                 |                                      |
| 0,983                    | 0,740  | 49     | 0,33     | 0,93                 |                                      |

Die Quellung des normal vernetzten Anionenaustauschers weist für alle untersuchten Ionenformen ein Maximum auf (vgl.<sup>1</sup>). Dies ist besonders auffallend für die ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Form, die auch, verglichen mit anderen Ionenformen, sehr wenig Lösung absorbiert. Bei niedriger Alkoholkonzentration ist die Quellung für die SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Form grösser als für die Cl<sup>-</sup>-Form. Bei höherer Alkoholkonzentration ergeben die Gegenionen bezüglich der Quellung folgende Reihe: Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Für den Anionenaustauscher mit geringem Vernetzungsgrad zeigt die ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Form sowohl in Wasser als auch in Alkohol eine geringere Quellung. Bei steigender Alkoholkonzentration durchläuft die Quellungskurve ebenfalls ein Maximum. Die SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Form desselben Austauschers quillt in Wasser mehr als der normal vernetzte. Mit steigender Alkoholkonzentration gleicht sich für Sulfat die Verschiedenheit in der Quellung aus, und bei höherer Alkoholkonzentration ist die Quellung auch hier kleiner als beim Anionenaustauscher mit normaler Vernetzung.

Als allgemeine Regel hat man bekanntlich gefunden, dass schwach vernetzte Austauscher mehr quellen als Austauscher mit dichter Vernetzung<sup>5</sup>. Dies wurde dadurch erklärt, dass die Querbindungen die fortschreitende Quellung hindern. Aus den Versuchen mit Anionenaustauschern geht hervor,

Tabelle 3. Alkohol-Wasserverteilung und Quellung bei den Anionenaustauschern Dowex 2 und Dowex 2 X1

| Austauscherharz                          | $x$    | $x_T$  | Quellung<br>Gramm<br>Äq. Aus-<br>tauscher | Mol H <sub>2</sub> O<br>Äq. Aus-<br>tauscher | Mol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH<br>Äq. Aus-<br>tauscher |
|--|--------|--------|---|--|--|
| Dowex 2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>    | 0,000  | 0,000  | 92  | 5,10   | 0,00   |
|  | 0,0152 | 0,0331 | 100                                       | 5,12   | 0,18   |
|  | 0,171  | 0,222  | 125                                       | 4,02   | 1,15   |
|  | 0,314  | 0,309  | 131                                       | 3,39   | 1,52   |
|  | 0,477  | 0,396  | 123                                       | 2,55   | 1,67   |
|  | 0,547  | 0,430  | 120                                       | 2,28   | 1,71   |
|  | 0,636  | 0,478  | 112                                       | 1,87   | 1,71   |
|  | 0,729  | 0,542  | 103                                       | 1,42   | 1,68   |
|  | 0,844  | 0,684  | 93  | 0,79   | 1,71   |
|  | 0,987  | 0,952  | 85  | 0,088  | 1,80   |
| Dowex 2 Cl <sup>-</sup>                  | 0,000  | 0,000  | 239                                       | 13,26  | 0,00   |
|  | 0,0152 | 0,0218 | 246                                       | 12,90  | 0,29   |
|  | 0,097  | 0,105  | 260                                       | 11,10  | 1,30   |
|  | 0,189  | 0,176  | 273                                       | 9,81   | 2,09   |
|  | 0,331  | 0,239  | 260                                       | 8,01   | 2,52   |
|  | 0,556  | 0,336  | 232                                       | 5,62   | 2,84   |
|  | 0,731  | 0,460  | 198                                       | 3,46   | 2,94   |
|  | 0,844  | 0,600  | 180                                       | 2,06   | 3,09   |
|  |        |        |   |  |  |
| Dowex 2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>    | 0,000  | 0,000  | 273                                       | 15,15  | 0,00   |
|  | 0,0152 | 0,0177 | 276                                       | 14,62  | 0,26   |
|  | 0,097  | 0,084  | 275                                       | 12,36  | 1,13   |
|  | 0,192  | 0,144  | 271                                       | 10,50  | 1,77   |
|  | 0,314  | 0,196  | 265                                       | 9,07   | 2,21   |
|  | 0,481  | 0,251  | 244                                       | 7,29   | 2,44   |
|  | 0,637  | 0,315  | 211                                       | 5,38   | 2,48   |
|  | 0,729  | 0,377  | 193                                       | 4,20   | 2,54   |
|  | 0,842  | 0,531  | 168                                       | 2,39   | 2,71   |
|  | 0,901  | 0,680  | 161                                       | 1,39   | 2,96   |
| 0,980                                    | 0,922  | 157    | 0,28                                      | 3,29   |  |
| Dowex 2 X1 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0,000  | 0,000  | 77  | 4,30   | 0,00   |
|  | 0,082  | 0,095  | 94  | 4,13   | 0,44   |
|  | 0,174  | 0,185  | 121                                       | 4,23   | 0,96   |
|  | 0,318  | 0,262  | 129                                       | 3,76   | 1,33   |
|  | 0,552  | 0,356  | 93  | 2,15   | 1,18   |
|  | 0,729  | 0,428  | 70  | 1,33   | 1,00   |
|  | 0,839  | 0,540  | 55  | 0,77   | 0,90   |
| Dowex 2 X1 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0,000  | 0,000  | 427                                       | 23,67  | 0,00   |
|  | 0,084  | 0,064  | 360                                       | 16,99  | 1,16   |
|  | 0,172  | 0,110  | 308                                       | 12,99  | 1,61   |
|  | 0,320  | 0,144  | 271                                       | 10,53  | 1,77   |
|  | 0,555  | 0,197  | 203                                       | 6,93   | 1,70   |
|  | 0,729  | 0,279  | 154                                       | 4,28   | 1,66   |
|  | 0,837  | 0,382  | 129                                       | 2,77   | 1,71   |
|  |        |        |   |  |  |

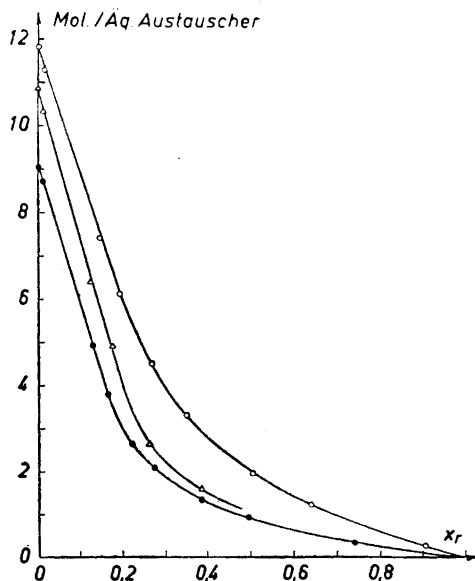


Abb. 2. Aufgenommene Wassermengen in Mol/Äq. Austauscher als Funktion des Molenbruches für Äthylalkohol der Innenlösung  $x_r$  für Dowex 50 in verschiedenen Ionenformen.

Ionenform: ○ Li<sup>+</sup> △ Na<sup>+</sup> ● K<sup>+</sup>

dass bei der  $\text{ClO}_4^-$ -Form entgegengesetzte Verhältnisse herrschen sowohl in Wasser als auch in Alkohol-Wasserslösungen. Auch die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Form nimmt eine Ausnahmestellung ein, aber nur bei höherer Alkoholkonzentration. In Systemen, bei denen das Quellungsvermögen niedrig ist, können die Querverbindungen im Harzskelett das Schrumpfen behindern. Den Molekülketten wird es somit erschwert, sich so dicht wie möglich zu packen. Weitere Versuche mit gut

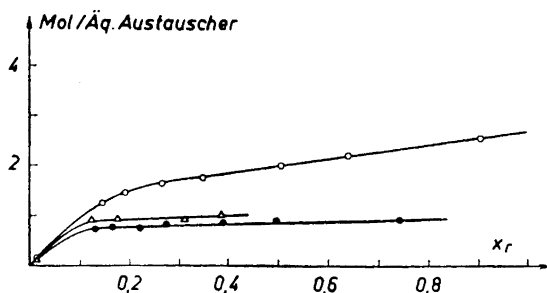


Abb. 3. Aufgenommene Äthylalkoholmengen in Mol/Äq. Austauscher als Funktion des Molenbruches für Äthylalkohol der Innenlösung  $x_r$  für Dowex 50 in verschiedenen Ionenformen.

Ionenform: ○ Li<sup>+</sup> △ Na<sup>+</sup> ● K<sup>+</sup>

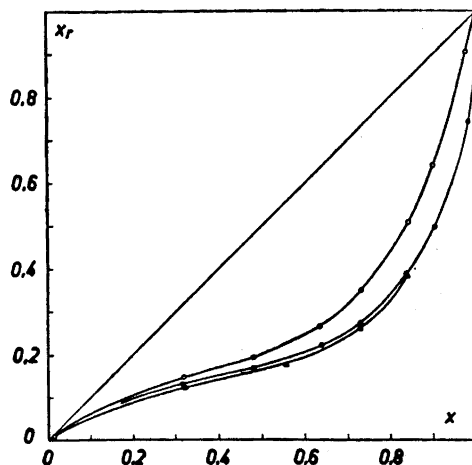


Abb. 4. Äthylalkohol-Wasserverteilungskurven für Dowex 50 in verschiedenen Ionenformen. Molenbruch des Äthylalkohols der Innenlösung  $x_r$  als Funktion des Molenbruches für Äthylalkohol der Aussenlösung  $x$ .  
Ionenform: ○  $\text{Li}^+$  △  $\text{Na}^+$  ●  $\text{K}^+$

definierten Ionenaustauschern und mit anderen Lösungsmittelsystemen sind wünschenswert, um die hierher gehörenden interessanten Erscheinungen näher zu klären.

In Abb. 2 und Abb. 3 sind die absoluten Mengen an Wasser bzw. Alkohol der Innenlösung, ausgedrückt in Mol pro Äquivalent Austauscher, gegen den Molenbruch des Alkohols der Innenlösung aufgetragen. Man erhält für jede Ionenform Kurven gleicher Art, wie es hier für den Kationenaustauscher gezeigt ist. Die Kurven für die Wassermengen fallen erst linear mit der Alkoholkonzentration ab, um dann langsam gegen Null abzuflachen. Für den Alkohol zeigen die Kurven einen umgekehrten Verlauf. Für die vom Austauscher aufgenommenen Wassermengen ergibt sich eine offensichtliche Parallelität mit der Hydratation der Gegenionen. Bei den Systemen Azeton-Wasser und Dioxan-Wasser erhielten Davies und Owen<sup>9</sup> den gleichen Kurventypus für die absorbierten Wassermengen. Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, dass bei diesen Systemen die Kurve einen markanten Knick aufweist, während bei Äthylalkohol-Wasser die beiden Kurventeile allmählich ineinander übergehen. Die erwähnte Parallelität zwischen der Hydratation und der Wasserabsorption scheint daher nicht für eine quantitative Bestimmung der Hydratation geeignet zu sein.

Die ungleichmäßige Verteilung des Alkohols zwischen Harzphase und Aussenlösung kommt am besten zum Ausdruck, wenn man die Versuchsergebnisse in Form von Verteilungskurven wiedergibt. Abb. 4 zeigt solche Verteilungskurven für den Kationenaustauscher in verschiedenen Ionenformen. Die Zusammensetzung ist durch den Molenbruch Äthylalkohol sowohl für die Aussenlösung ( $x$ ) als auch für die Innenlösung ( $x_r$ ) angegeben. Alle Kurven zeigen einen S-förmigen Verlauf und in allen Fällen ist der Alkoholgehalt in



der Harzphase kleiner als in der Aussenlösung. Die verschiedenen Gegenionen im Austauscher beeinflussen die Verteilung mehr oder weniger stark. Qualitativ können die erhaltenen Effekte durch einen Aussalzeffekt erklärt werden, d.h. die Ionen des Austauschers wirken auf den Alkohol aussalzend. Beim Kationenaustauscher nimmt der Aussalzeffekt in der Reihenfolge  $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$  zu. Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass sich ein grösserer Aussalzeffekt beim Natriumion bemerkbar macht im Vergleich zum Kaliumion, obwohl der Austauscher in der  $\text{Na}^+$ -Form mehr quillt als in der  $\text{K}^+$ -Form, oder mit anderen Worten, dass die Natriumionenkonzentration in der Harzphase kleiner ist. Zu dem geringen Aussalzeffekt bei Lithium trägt wahrscheinlich die Tatsache dazu bei, dass die Quellung hier grösser ist als bei Natrium und Kalium.

Versuche wurden auch ausgeführt mit dem schwach vernetzten Kationenaustauscher (Dowex 50 X1) in  $\text{Li}^+$ - und  $\text{K}^+$ -Form. Die Quellung war hier grösser als bei normalem Vernetzungsgrad und es zeigte sich auch eindeutig, dass der Aussalzeffekt kleiner war, was durch die niedrigere Ionenkonzentration in der Innenlösung erklärt werden kann. Da es sich als sehr schwierig erwies bei dem schwach vernetzten Kationenaustauscher reproduzierbare Resultate zu erhalten, wurden diese in den Tabellen nicht wiedergegeben.

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Aussalzeffekt bei den verschiedenen Kationen und der Hydratation liegt in diesem Falle nicht vor. Von anderen Systemen ist es jedoch auch bekannt, dass das Lithiumion eine Ausnahme von den Alkalimetallen macht und dass die Salzeffekte in derselben Reihenfolge zunehmen, wie sie hier beim Kationenaustauscher beobachtet wurden<sup>10</sup>.

In Abb. 5 sind die entsprechenden Kurven für den Anionenaustauscher in verschiedenen Ionenformen wiedergegeben. Die Kurven sind symmetrischer

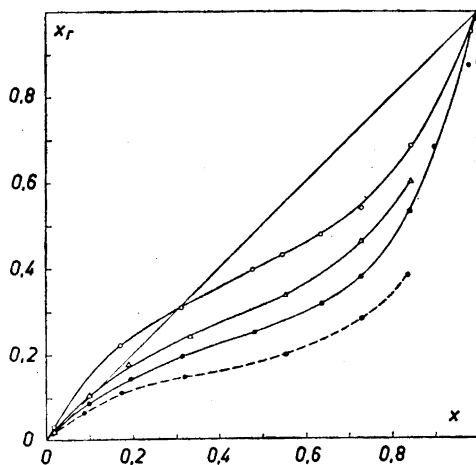


Abb. 5. Äthylalkohol-Wasserverteilungskurven für Dowex 2 (—) und Dowex 2 X1 (---) in verschiedenen Ionenformen. Molenbruch für Äthylalkohol der Innenlösung  $x_r$  als Funktion des Molenbruches für Äthylalkohol der Aussenlösung  $x$ . Ionenform:  $\circ$   $\text{ClO}_4^-$   $\triangle$   $\text{Cl}^-$   $\bullet$   $\text{SO}_4^{2-}$

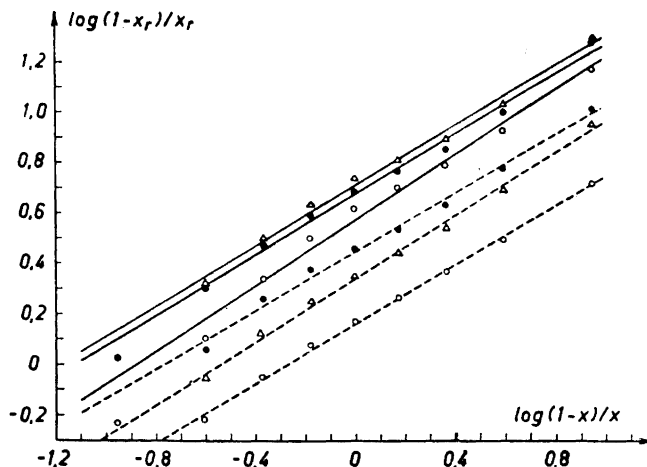


Abb. 6.  $\log(1-x_r)/x_r$  als Funktion von  $\log(1-x)/x$  für Dowex 50 (----) und Dowex 2 (—) in verschiedenen Ionenformen.

Ionenform:  $\circ$   $\text{Li}^+$   $\circ$   $\text{ClO}_4^-$   
 $\triangle$   $\text{Na}^+$   $\triangle$   $\text{Cl}^-$   
 $\bullet$   $\text{K}^+$   $\bullet$   $\text{SO}_4^{2-}$

als beim Kationenaustauscher und unterscheiden sich in einer wichtigen Beziehung von den Kurven des Kationenaustauschers. Bei niedrigen Alkoholkonzentrationen schneiden nämlich die Kurven die Diagonale. Dies bedeutet, dass man bei niedrigen Alkoholkonzentrationen ein Einsalzen des Alkohols erhält, d. h., der Alkoholgehalt in der Innenlösung ist grösser als in der Aussenlösung. Besonders deutlich tritt diese Erscheinung bei der  $\text{ClO}_4^-$ -Form zu Tage. Die Kurven für die verschiedenen Ionenformen schneiden einander nicht. Der Alkoholgehalt der Innenlösung nimmt im ganzen Konzentrationsbereich nach folgender Reihe ab:  $\text{ClO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ . Innerhalb des Bereiches, wo ein Aussalzen stattfindet, steigt dieses also in der Reihenfolge  $\text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$  an. In diesem Falle herrscht eine Parallelität zwischen der Alkohol-Wasserverteilung und der Hydratation der Ionen dahingehend, dass eine zunehmende Hydratation zu einer steigenden Wasserabsorption beiträgt (steigender Aussalzeffekt). Dies ist im allgemeinen der Fall, wenn es sich um das Aussalzen von Nichtelektrolyten handelt<sup>10</sup>, aber, wie schon oben erwähnt, gibt es auch Ausnahmen von dieser Regel.

Wenn die Ionenkonzentration in der Harzphase geändert wird, ergibt sich für den Anionenaustauscher eine analoge Änderung des Aussalzeffektes wie beim Kationenaustauscher. Dies zeigen die Versuche mit der  $\text{ClO}_4^-$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Form. Da schwach vernetzte Anionenaustauscher bei höherer Alkoholkonzentration weniger quellen als die normal vernetzten und folgedessen die Ionenkonzentration grösser ist, wirken schwach vernetzte Anionenaustauscher auch stärker aussalzend für Äthylalkohol.

Bei den Versuchen, wo die Alkohol-Wasserverteilungskurven die Diagonale schneiden, haben die Austauscher ihr Quellungsmaximum bei der gleichen Alkoholkonzentration. Diese Erscheinung kann mit der azeotropen Destillation verglichen werden.

Es wurde versucht, eine einfache empirische Gleichung zu finden, die die erhaltenen Resultate bezüglich der Verteilung von Alkohol und Wasser wiedergeben kann. Zu diesem Zwecke wurden aus den in Abb. 4 und Abb. 5 wiedergegebenen Verteilungskurven für bestimmte  $x$ -Werte die entsprechenden  $x_r$ -Werte entnommen. In Abb. 6 sind  $\log (1-x_r) / x_r$  gegen  $\log (1-x) / x$  aufgetragen. Man erhält bis zu  $x = 0,8$  eine lineare Beziehung. Somit gilt die Gleichung

$$\frac{1-x_r}{x_r} = k \left( \frac{1-x}{x} \right)^p \quad (1)$$

in der  $k$  und  $p$  Parameter bedeuten.

Die beste Gerade innerhalb dieses Konzentrationsbereiches wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate errechnet. In Tabelle 4 sind die gefundenen Parameter  $p$  und  $k$  zusammengestellt. Der Parameter  $p$  besitzt für alle Ionen fast den gleichen Wert. Als Mittelwert erhält man  $p = 0,6$ , welcher als charakteristischer Wert für das hier untersuchte System Äthylalkohol-Wasser angesehen werden kann. Daher wurde durch die aus den Verteilungskurven entnommenen Punkten für jede Ionenform die beste Gerade mit dem Winkelkoeffizienten 0,6 gelegt und der Parameter  $k$  berechnet. In Tabelle 4 sind auch die gefundenen Werte für  $k$  mit  $p = 0,6$  zusammengestellt. Mit Hilfe obiger empirischer Gleichung und den zuletzt genannten Parametern wurden die Äthylalkohol-Wasserverteilungskurven berechnet und mit den experimentellen erhaltenen Kurven verglichen. Es zeigte sich, dass bis zu einem Molenbruch von 0,8 Äthylalkohol in der Aussenlösung die experimentellen und berechneten Kurven sehr gut übereinstimmen. Auf Grund der hier gemachten Beobachtungen, dürfte also Gleichung (1) dazu geeignet sein, die ganze Alkohol-Wasserverteilungskurve aus wenigen experimentellen Punkten berechnen zu können. Will man nur durch einen einzigen Versuch die Verteilungskurve bestimmen, so nimmt man  $p = 0,6$  und für die Ermittlung des Parameters  $k$  wählt man am besten als Alkoholkonzentration der Aussenlösung  $x = 0,5$ .

Tabelle 4. Parameter für die Gleichung (1).

| Austauscher                           | $p$   | $k$  | $k$ für $p = 0,6$ |
|---------------------------------------|-------|------|-------------------|
| Dowex 50 Li <sup>+</sup>              | 0,647 | 3,68 | 3,89              |
| Na <sup>+</sup>                       | 0,596 | 5,08 | 5,20              |
| K <sup>+</sup>                        | 0,594 | 4,67 | 4,73              |
| Dowex 2 ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 0,582 | 1,44 | 1,44              |
| Cl <sup>-</sup>                       | 0,621 | 2,18 | 2,24              |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>         | 0,578 | 2,78 | 2,82              |

In diesem Punkte gibt dann der Bruch  $1-x_r/x_r$  direkt den Parameter  $k$  an. Gleichung (1) ist vom gleichen Typus, wie die Gleichung von Rothmund und Kornfeld<sup>11</sup>, die sich als sehr verwendungsfähig erwies, um Ionenaustauschergleichgewichte quantitativ wiederzugeben. Es sei jedoch an dieser Stelle hervorgehoben, dass der Austausch von Ionen in äquivalenten Mengen erfolgt, während dies bei der Verteilung von Nichtelektrolyten nicht der Fall ist.

Wir danken dem *Schwedischen Technischen Forschungsrat* für die Bereitstellung von Mitteln.

#### LITERATURVERZEICHNIS

1. Gregor, H. P., Nobel, D. und Gottlieb, M. H. *J. Phys. Chem.* **59** (1955) 10.
2. Rückert, H. und Samuelson, O. *Svensk Kem. Tidskr.* **66** (1954) 337.
3. Gregor, H. P., Held, K. M. und Bellin, J. *Anal. Chem.* **23** (1951) 620.
4. Pepper, K. W., Reichenberg, D. und Hale, D. K. *J. Chem. Soc.* **1952** 3129.
5. Samuelson, O. *Ion Exchangers in Analytical Chemistry*, Stockholm 1952 und New York 1953.
6. Neish, A. C. *Can. J. Chem.* **29** (1951) 552.
7. Nogare, S. D. *Anal. Chem.* **25** (1953) 1874.
8. Johansson, A. *Svensk Papperstidn.* **50** (1947) 124.
9. Davies, C. W. und Owen, B. D. R. *J. Chem. Soc.* **1956** 1676.
10. Long, F. A. und McDevit, W. F. *Chem. Revs.* **51** (1952) 119.
11. Rothmund, V. und Kornfeld, G. *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **103** (1918) 129.

Eingegangen am 6. November 1956.