

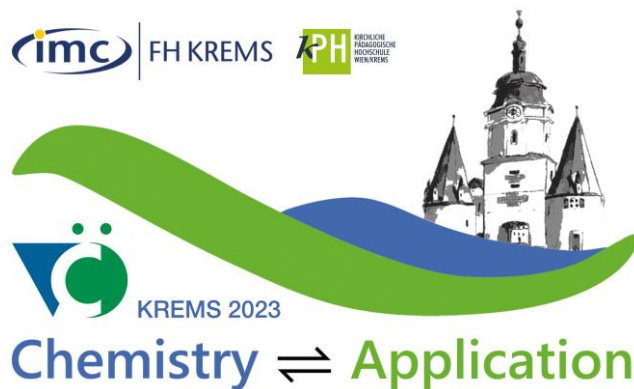


Verband der Chemielehrer*innen Österreichs

IONENAUSTAUSCHER-SET

Versuche zur qualitativen und quantitativen Wirkung von stark sauren Kationenaustauschern

Ionenaustauscher in Labor und Technik



Zusammengestellt von

Mag. Wolfgang Rottler
HTBLuVA-Salzburg, UNI-/PH-Salzburg

wolfgang.rottler@htl-salzburg.sbg.ac.at



IONENAUSTAUSCHER-SET

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung.....	3
2. Materialien.....	4
3. Vorbereitung des Austauschermaterials sowie der Austauschersäule	5
4. Qualitative Wirkung eines Kationenaustauschers	6
5. Kapazitätsbestimmung eines Kationenaustauschers (Dimensionierung einer Wasserenthärtungsanlage)	7
6. Neutralsalzbestimmung,	8
6.1. Bestimmung der Konzentration einer Kupfersulfat-Lösung	8
6.2. Bestimmung der Gesamtsalz-Konzentration einer (Meer-) wasserprobe	10





IONENAUSTAUSCHER-SET

1. Einführung

Was sind Ionenaustauscher?

Unter Ionenaustauschern (IA) versteht man alle natürlichen und synthetischen Stoffe, die in der Lage sind, die an sie gebundenen Ionen gegen äquivalente Mengen anderer Ionen gleichnamiger Ladung aus einer Lösung auszutauschen.

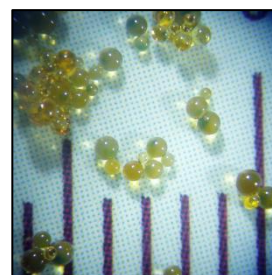
Der Austausch von Ionen kann dabei nur zwischen Ionen gleichsinniger Ladung erfolgen, Kationenaustauscher tauschen demnach nur Kationen, Anionenaustauscher nur Anionen aus.

Die ersten ionenaustauschenden Phänomene wurden erstmals im 2. Buch Mose 15/23-25 beschrieben (Es wurde beobachtet, dass in Salzwasser schwimmende Holzstücke daraus „süßes“ Wasser machen).

Heute werden vornehmlich synthetische IA auf Kunstharzbasis (Polystyrol) eingesetzt (s. Abb. 1).

Zu deren Einsatzbereichen zählen u.a.

- Wasserenthärtung (Geschirrspüler),
- Wasser(voll-)entsalzung (Deionisation),
- Rückgewinnung von Metallen aus Abwässern,
- Analytische Chemie (z.B. HPLC, Ionenchromatografie),
- Entsäuerung von Fruchtsäften



< 5 mm >

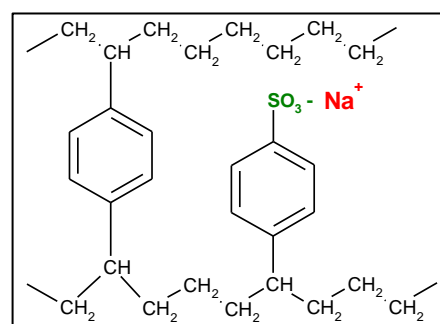
Abbildung: Stark saurer Kationenaustauscher I, Merck KGaA, Darmstadt

Aufbau

Synthetische IA auf Polystyrolbasis, wie der in diesem Set zum Einsatz kommende, bestehen aus drei „Bausteinen“:

- **Matrix** nicht reaktiver Teil (mit Divinylbenzen vernetztes Polystyren)
- **Festion** bindet das austauschfähige
- **Gegenion**

Das **Gegenion** kann dabei gegen andere Ionen *reversibel* ausgetauscht werden.



Eine für jeden IA bestehende *Selektivitätsreihenfolge* kann durch Wahl einer entsprechenden Konzentration beeinflusst werden (→Chemisches Gleichgewicht, Prinzip von Le Chateliér !)

Für stark sauren Kationen-Austauscher gilt: $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$

2. Materialien

Das Ionenaustauscher-Set enthält:

- 5 x 5 g Kationenaustauscher I (stark sauer) in PE-Weithals-Fläschchen, 30 mL
- Einwegspritze, 5 mL, Luer-Lock-Anschluss 5 Stk.
- 100 mL Spritze 1 Stk
- Kanüle 1,2 x 40 mm 1 Stk
- Gummistopfen 1,2-1,5 / 18 mm
- Dreiweghahn DISCOFIX®3SC 5 Stk.
- Einwegpipette, 3 mL, skaliert 5 Stk.
- Gesamthärte-Teststäbchen
- Glaswolle

Zusätzlich benötigt je Arbeitsplatz:

Materialien

- Stativ
- Bürettenklammer oder Dreifingerklemme mit Kreuzmuffe
- Spatel (-löffel), Pinzette
- Bürette (10 – 25 mL) od. Schnellbetriebsbürette (für 0,1 mol/L NaOH)
- WH-Erlenmeyerkolben (optimal 100 mL, oder auch 250 mL)
- 2 Bechergläser (100 – 150 mL)
- Messzylinder (10 - 25 mL)
- Messkolben 100 mL (für Versuch: Neutralsalzbestimmung)
- Voll- od. Messpipette 5 mL und Peläusball oder Kolbenhubpipette
- Waage (Ablesbarkeit 0,1 g bzw. 0,01 g) zur Bereitung der NaCl-Regenerierlösung bzw. zur Herstellung der Probelösung (für Versuch: Neutralsalzbestimmung)

Chemikalien

- Vollentsalztes Wasser („Deionat“)
- Natriumchlorid-Lösung 10% (aus NaCl p.A. oder Regeneriersalz)
- pH-Universalindikatorpapier
- Bromthymolblau-Indikatorlösung
- Natronlauge (0,1 mol/L)
- Salzsäure 3 mol/L (bzw. ~10%)



Wichtige Arbeitsregel bei die Verwendung von Ionenaustauschern:

*Die Säule mit dem Austauschere darf **nie trocken laufen** da die Bildung von **Strömungskanälen** im Austauscherebett **Kapazitätseinbußen** bewirken würde!*

3. Vorbereitung des Austauschermaterials sowie der Austauschersäule

Die benötigte Menge des trockenen, stark sauren Kationenaustauschers I (kurz: KA), muss vor Gebrauch einige Stunden in Wasser vorgequollen werden!

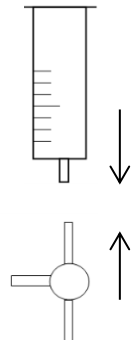
Vorgangsweise:

Dazu wird der KA mit einem Spatellöffel in das beigegefügte, verschließbare 100 mL PE-Fläschchen gegeben und mit einer mehrfachen Menge Deionat übergossen, kurz aufgeschlämmt und 1-2 Stunden stehen gelassen.

Da bei der erstmaligen Aufschlämmung farbige Begleitstoffe (von der Produktion) in das Deionat übergehen, wird die über dem KA überstehende gefärbte Lösung abgegossen, der KA noch einmal in frischem Deionat aufgeschlämmt. Dies wird einige Male wiederholt bis das überstehende Deionat keine Färbung mehr aufweist.

Der Austauscher ist nun gebrauchsfertig!

An die 5 mL Luer-Lock Einwegspritze wird der Dreiweghahn DISCOFIX®3SC angeschraubt und mittels Dreifinger- oder Bürettenklemme in das Stativ eingespannt.



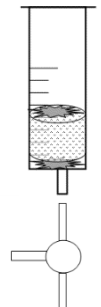
Einfüllen des Kationenaustauschers in die „Austauschersäule“ bzw. Einwegspritze:

Für die Versuche

- „Qualitative Wirkung eines Kationenaustauschers“ sowie für die
- „Bestimmung der Austauschkapazität“

wird **1 mL** des KA, wie folgt in die Einwegspritze gefüllt:

- Die Einwegspritze wird zu ca. 2/3 mit Deionat gefüllt.
- Um den Auslauf der Spritze abzudecken wird etwas Glaswolle, die zuvor in einem Becherglas mit Deionat mit einer Pinzette einige Male hin und her geschwenkt wird (um diese luftblasenfrei zu erhalten) auf den Boden der Spritze gedrückt.
- Mit der 3 mL PE-Einwegpipette wird nun das vorbereitete, aufgeschlämmte Austauschermaterial, wie nachfolgend beschrieben, aufgesaugt:



Um 1 mL KA in die Pipette zu bekommen, wird nach dem ersten Aufsaugen die Pipette gekippt (dabei sedimentiert der KA in der Pipette) und das über dem KA überstehende Wasser wird wieder herausgerückt. Anschließend wird erneut KA in die Pipette gesaugt, und dies so oft wiederholt, bis sich 1 mL KA in der Pipette befindet!

- Nun wird der KA aus der Einwegpipette vollständig in die 5 mL Einwegspritze gefüllt (unter Umständen unter mehrmaligem Aufsaugen bzw. Ausspülen mit Deionat)
- Abschließend wird auf den „Kopf“ des Ionenaustauscherbettes erneut, eine von Luftblasen befreite, Glaswolle aufgebracht (Dies soll verhindern, dass der KA beim Einfüllen der Proben „aufgewirbelt“ wird).

Die IA-Säule ist nun gebrauchsfertig!

4. Qualitative Wirkung eines Kationenaustauschers

Ziel: Erkennen des Enthärtungsvorganges eines Ionenaustauschers (wie bei einem Geschirrspüler)

Chemikalien: NaCl-Regenerierlösung (10%)

Versuchsdurchführung:

1. Regenerierung des Kationenaustauschers (KA) mit Natriumchlorid (Na⁺-Ionen)

- Der KA wird durch Aufgabe einer 10%igen NaCl-Lösung (am besten mittels Messzylinder) **in die Na⁺ Form** gebracht.
- Die Tropfgeschwindigkeit wird mit dem Dreiweghahn auf ca. 1 Tropfen/s. eingestellt.
- Die benötigte NaCl-Lösung sollte mind. das 10-fache des Austauschervolumens betragen!

• Waschen des Ionenaustauschers:

Nach dem Regeneriervorgang muss der Austauscher **mit Deionat gewaschen** werden bis alle freien, durch den Regeneriervorgang am KA nicht gebundenen, Na⁺-Ionen ausgewaschen sind. (Durchlaufgeschwindigkeit ebenfalls ca. 1 Tropfen/s). Die Na⁺-Ionen würden sonst, beim Beladen des KA mit der Probe, in Konkurrenz zu den Probeionen treten!

(Die Vollständigkeit des Auswaschprozesses der Na⁺-Ionen, könnte durch Flammenfärbung mittels Pt-Draht überprüft werden).

Um sich jedoch diese „Prozedur“ zu ersparen, kann als Faustregel angenommen werden, dass nach Waschen mit 10–15 mL mit Deionat (entspricht wiederum der 10-fachen Menge des Austauschervolumens), der Auslauf Na⁺-frei ist.

• Beladen des Ionenaustauschers (Enthärtungsvorgang)

Zunächst wird die Gesamt-Wasserhärte des zu enthärtenden Leitungswassers mit einem Teststäbchen getestet.

→ *Stäbchen 1 s eintauchen, 1 min warten, ablesen !*



Auswertungstabelle →

verfärbte (grün → rot) Testzonen	°d
1	>5
2	>10
3	>15
4	>20
5	>25

- Zur Demonstration der *qualitativen* Austauschwirkung eines KA, wird nun (am besten aus einem Becherglas) **Leitungswasser auf die Austauschersäule** aufgegeben und mittels des Dreiweghahns eine Durchflussgeschwindigkeit von ca. 1 Tropfen/s eingestellt.
- Nach dem Durchfluss einiger mL Leitungswasser, wird ein Gesamthärte-Teststäbchen so unter die tropfende Austauschersäule gehalten, dass die Tropfen von der obersten bis zur untersten Testzone fließen.
- Nach 1 Minute wird die entsprechende Gesamthärte (sollte bei einem voll regenerierten KA 0°d) betragen!

5. Kapazitätsbestimmung eines Kationenaustauschers (Dimensionierung einer Wasserenthärtungsanlage)

Ziel: Bei diesem Versuch wird die Austauschkapazität (*angegeben in mMol einwertige Metall-Kationen Me^+*) pro mL Kationenaustauscher (KA) bestimmt.

Eingesetzt werden **1 mL des Kationenaustauschers** (Bei einer anderen Menge KA muss dies bei der Berechnung der Austauschkapazität berücksichtigt werden!)

Die Säule wird, wie in Kapitel 3 („Vorbereitung des Austauschermaterials sowie der Austauschersäule“) beschrieben, befüllt.

Chemikalien:

- Salzsäure 3 mol/L bzw. 10%
- Natronlauge 0,1 mol/L (für Titration)
- Natriumchlorid-Lösung 10%
- pH-Papier (pH 1 - 14)
- Bromthymolblau-Lösung



Geräte:

- Becherglas (100 mL)
- Bürette (25–50 mL)
- Weithals-Erlenmeyer-Kolben (100 mL)

Versuchsdurchführung:

1. Regenerierung des Kationenaustauschers

Der KA wird dazu mit Salzsäure (ca.10% bzw. 3 mol/L) in die H^+ -Form gebracht. Dazu wird das benötigte HCl-Volumen (ca.10-15 mL) in mehreren „Portionen“ auf die Austauschersäule gebracht und tropfenweise (1 Tropfen/Sek) durchrinnen gelassen!

2. Waschen des Kationenaustauschers:

Der KA wird mit Deionat (Durchflussgeschwindigkeit ebenfalls 1 Tropfen/Sekunde) gewaschen.

Dies wird so lange durchgeführt, bis der Auslauf denselben pH-Wert wie das vollentsalzte Wasser erreicht (pH-Papier!).

3. Beladung mit Na^+ -Ionen

Auf den regenerierten und gewaschen KA werden nun (am besten aus einem Messzylinder) 15 mL einer 10%igen Natriumchlorid-Lösung aufgegeben. Die H^+ -Ionen des KA werden dabei vollständig gegen Na^+ -Ionen ausgetauscht und in den Erlenmeyerkolben eluiert.

4. Bestimmung der eluierten H^+ -Ionen:

Das Eluat im Erlenmeyerkolben wird nach Zugabe von 2 Tropfen Bromthymolblau-Lösung mit 0,1 mol/L Natronlauge titriert.

Berechnung: 1 mL NaOH (0,1 mol/L) = 0,1 mMol H^+ -Ionen

Dimensionierung einer Wasserenthärtungsanlage:

Nach der Bestimmung der Gesamt-Wasserhärte (am genauesten durch Titration mittels Titriplex[®] -Lösung B) und einem angenommenen Volumen des zu enthärtenden Wassers, kann nun die für eine Enthärtung notwendige Menge an KA berechnet werden.

6. Neutralsalzbestimmung,

6.1. Bestimmung der Konzentration einer Kupfersulfat-Lösung

Ziel: Mittels eines Kationenaustauschers (KA) kann die Menge bzw. Konzentration eines Neutralsalzes (Neutralsalzlösung) bestimmt werden.

Theorie:

Eine Neutralsalzlösung (z.B. NaCl, KNO₃, CuSO₄, ...) mit einem pH-Wert von ca. 7, wird auf einen Kationenaustauscher in H⁺-Form aufgegeben.

Dabei kommt es zum Austausch der Metallkationen der Probelösung gegen die H⁺-Ionen des KA

$$\text{Me}^{n+} \rightleftharpoons n \cdot \text{H}^+$$

Die beim Austauschvorgang frei werdenden H⁺-Ionen können durch Titration mit 0,1 mol/L Natronlauge bestimmt werden.

Daraus lässt sich die Konzentration des Neutralsalzes berechnen!

Durchführung:

Da für quantitative Bestimmungen eine möglichst vollständige Austauschwirkung (und somit ein möglichst geringer Ionenschlupf) sichergestellt sein muss, sollte ein größeres Austauschervolumen verwendet werden als bei den vorangegangenen Versuchen „Qualitative Wirkung eines Kationenaustauschers“ und „Kapazitätsbestimmung eines Kationen-austauschers“.

Somit werden in eine 5 mL Einweg-Spritze mindestens 2 mL KA (wie in Kapitel 3 beschrieben) gefüllt.

Regenerieren sie den Ionenaustauscher wie in Kapitel 5 beschrieben mit Salzsäure (3 mol/L bzw. 10%)

Zur Bestimmung der Cu²⁺ Konzentration eignen sich z.B. Kupfersulfat-Lösungen mit einer Konzentration von 0,2 bis 0,5 g CuCO₄·5H₂O pro 100 mL.

*Eine besondere Herausforderung für Schüler*innen könnte sein, die Kupfersulfatlösungen jeweils selbst (in einem Messkolben) herstellen zu lassen und diese Probe an andere Schüler*innen zur Konzentrationsbestimmung weiterzugeben („Wettbewerb“ - wer den genauesten Wert ermittelt?)¹*

*Zunächst wird von jeder*m teilnehmenden Schüler*in bzw. Schülergruppe (0,2 – 0,5 g) CuSO₄·5H₂O abgewogen, in einen 100 mL Messkolben eingefüllt und dieser bis zur Marke aufgefüllt.*

Weiters muss vor der Weitergabe der Probe an jene, welche die Bestimmung durchführen sollen, aus der eingewogenen Kupfersulfat Menge, die jeweilige Cu²⁺-Konzentration berechnet werden!

¹ In eigenen Versuchen konnte die Konzentration mit einer Abweichung von nur 1% bestimmt werden!

Vorgangsweise:

- Zunächst wird der KA mit Salzsäure (10 % bzw. 3 mol/L) (siehe Kapitel 5) regeneriert!
- Vor Aufgabe der Kupfersulfatlösung wird (zum Auffangen des Eluates) ein 100 mL Erlenmeyerkolben unter die Austauschersäule platziert.
- Nun werden 5 mL der Kupfersulfat-Lösung (mit Voll-, Mess- oder Kolbenhubpipette) aufgegeben.
(Je genauer das Volumen der Probelösung abgemessen werden kann, umso genauer ist auch das Ergebnis!)
- Die Kupfersulfatlösung wird mit einer Durchflussgeschwindigkeit von ca. 1 Tropfen/s durch den KA tropfengelassen.

Was läuft ab, was wird beobachtet?

Die am KA gebundenen H^+ -Ionen werden nun gegen die zugeführten Cu^{2+} -Ionen ausgetauscht und in den Erlenmeyerkolben eluiert.

Beim Austauschvorgang kann die Verfärbung des KA durch die nunmehr gebundenen Cu^{2+} - Ionen beobachtet werden.

(Daraus lässt sich visuell (wenn auch nur grob !) abschätzen wieviel Austauscher-Kapazität noch vorhanden bzw. bereits in Anspruch genommen worden ist!)

Nach der Aufgabe der Cu^{2+} -Lösung wird der KA noch mit einigen mL Deionat in den Erlenmeyerkolben nachgewaschen, um sicher zu stellen, dass die Kupfersulfatlösung vollständig durch den KA geflossen ist!

Bestimmung der Cu^{2+} -Menge:

Das im Erlenmeyerkolben aufgefangene saure Eluat wird mit einigen Tropfen Bromthymolblau-Lösung versetzt und anschließend mit 0,1 mol/L Natronlauge titriert! Bei der Berechnung muss berücksichtigt werden, dass ein (zweiwertiges) Cu^{2+} -Ion zwei (einwertige) H^+ -Ionen eluiert!

Berechnung: 1 mL NaOH (0,1 mol/L) = Kapazität von 1 mmol H^+ -Ionen = 0,5 mmol Cu^{2+}

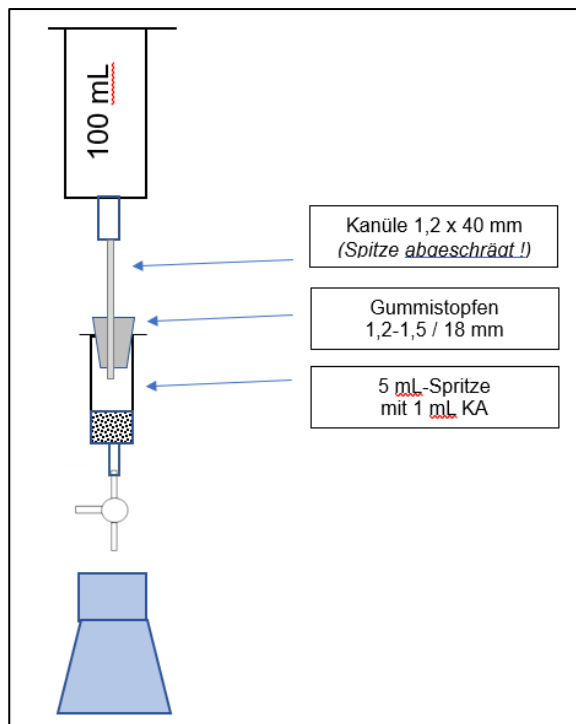
6.2. Bestimmung der Gesamtsalz-Konzentration einer (Meer-) wasserprobe

Mittels Kationenaustauscher (in H⁺-Form) kann der *Gesamtsalzgehalt* einer Wasserprobe bestimmt werden!

Für diese Bestimmung wird empfohlen:

- Austauschervolumen: 1 mL
- Probenvolumina:
 - Meerwasser (Mittelmeer ca 3%) 1 mL
 - Leitungswasser 50 - 100 mL

Um 100 mL Trinkwasserprobe komfortabel auf die „Austauschersäulenspritze“ aufzutragen empfiehlt sich folgender Aufbau:



Auf die 5mL-„Austauschersäulenspritze“ (mit 1 mL IA) wird (als „Vorratsbehälter“ für die Leitungswasserprobe) eine 100 mL-Spritze, mit einer durch einen Gummistopfen gesteckten Kanüle, aufgesetzt.

Anmerkung: Bei einer Tropfgeschwindigkeit von 1 Tr./s dauert der Durchlauf ca. 20-25 min !

Angabe des Gesamtsalzgehaltes: in mg bzw. g pro 1 Liter Wasserprobe.