Titrimetrische Analyse von Ionenaustauschgleichgewichten bei Unvollständigkeit der Titrationskurven

Titrimetric Analysis of Ion-Exchange Equilibria in the Case of Incomplete Titration Curves

Uwe Hilgers und Rüdiger Blume*

Fakultät für Chemie, Postfach 1001 31, D-W-4800 Bielefeld 1

Z. Naturforsch. **48b**, 471–477 (1993); eingegangen am 28. November 1992

Ion-Exchange Equilibria, Decomplexation, Formation Constants, Linearization

A method is described which allows the titrimetric determination of the pH of decomplexation and of the formation constant of chelating ion-exchangers, although the titration curve is not complete. Iterative linearization leads to the formation constants and allows the completion of the titration curves. The studied systems are of the type MeL and MeL_2 , where the metals Me are zinc, copper and manganese, and the ligand L is Eriochrome Black T. The method may also be used for the determination of the number of ligands in a complex of the type MeL_n .

1. Einführung

Ionenaustauscher mit Chelatbildnern als Ankergruppen auf einem polymeren Trägermaterial haben in der Regel eine hohe Selektivität für bestimmte Kationen, weshalb sie in der Umwelttechnologie eine zunehmende Rolle spielen.

Für die Beladung und Regeneration solcher Austauscher ist der pH-Wert des Eluierungsmittels von entscheidender Bedeutung: Im sauren Milieu werden die komplexierten Metallionen, die zuvor bei höherem pH-Wert gebunden wurden, wieder freigesetzt. Der pH-Wert, bei dem die Hälfte der Ankergruppen in komplexierter Form vorliegt, ist der Dekomplexierungs-pH (DpH). Der DpH ist als Maß für die Stabilität des gebildeten Komplexes eine charakteristische Größe für jeden chelatbildenden Ionenaustauscher. Zur Bestimmung des DpH titriert man den beladenen und gewaschenen Ionenaustauscher mit einer starken Mineralsäure und ermittelt jeweils die Konzentration der freigesetzten Metallionen. Der pH-Wert im Wendepunkt der so erhaltenen Kurve im Konzentrations-pH-Diagramm ist der DpH-Wert [1].

Zur Untersuchung des Gleichgewichts solcher Ionenaustauschreaktionen wurden zahlreiche allgemeine, vor allem titrimetrische Verfahren entwickelt (z. B. [2–4]). Problematisch ist die Auswertung, wenn die Dekomplexierung erst im stark

sauren Milieu erfolgt und nur der Anfang der Titrationskurve zugänglich ist. Dann ist die Festlegung des Wendepunktes experimentell nicht möglich.

Es wird ein Verfahren vorgestellt, das die Berechnung des DpH-Wertes und der Komplexbildungskonstanten auch bei Vorliegen einer unvollständigen Titrationskurve ermöglicht.

Als Beispiel wird ein Ionenaustauscher mit Eriochromschwarz T als Ankergruppe diskutiert. Dieser in Abb. 1 dargestellte Farbstoff vermag zahlreiche Metallionen wie Zn^{2+} , Cu^{2+} und Mn^{2+} über seine beiden phenolischen OH-Gruppen zu binden. Zink- und Kupferionen bilden einen 1:1-Komplex gemäß Gl. (1a); Manganionen reagieren hingegen nach Gl. (1b) (Bildung eines 2:1-Komplexes).

Abb. 1. Eriochromschwarz T.

Die entsprechenden Ionenaustauschgleichgewichte sind:

(L $\equiv$ Ankergruppe eines chelatbildenden Ionenaustauschers)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Blume.

Sie lassen sich zur Bestimmung des DpH-Wertes bzw. der Komplexbildungskonstanten relativ einfach mathematisch exakt behandeln.

2. Bestimmung des DpH-Wertes und der Komplexbildungskonstanten für Chelate des Typs [Me^{II}L]

Beispiele für Chelate des Typs [Me^{II}L] sind Komplexe zwischen Zink(II)- und Kupfer(II)-Ionen mit Eriochromschwarz T. Das Ergebnis der Titration, die Abhängigkeit der Konzentration der freigesetzten Metallionen vom pH-Wert des Milieus, zeigen die Abb. 2 und 3. Im Wendepunkt der sigmoiden Kurve ist pH = DpH. In den Fällen, in denen wie bei der Beladung mit Cu(II)-Ionen (Abb. 3) wegen extremer pH-Bereiche der Wendepunkt experimentell nicht ohne weiteres zugänglich ist, ist eine rechnerische Lösung möglich. Diese wird zunächst am Beispiel der vollständigen Titrationskurve des Zink-Chelats demonstriert.

Abb. 2. Meßergebnisse der Titration des mit Zinkionen beladenen Ionenaustauschers.

Abb. 3. Meßergebnisse der Titration des mit Kupferionen beladenen Ionenaustauschers.

Zur Berechnung der Titrationskurve $c(\text{Zn}^{2+}) = f(\text{pH})$ und ihres Wendepunktes wendet man das Massenwirkungsgesetz auf Gl. (1a) an. Für die Komplexbildungskonstante (K_B) ergibt sich folgende Beziehung:

$$K_B = \frac{c([\text{ZnL}]) \cdot 10^{-2\text{pH}}}{c(\text{LH}_2) \cdot c(\text{Zn}^{2+})} \quad (2)$$

Die Konstante K_B ist abhängig von der Ausgangskonzentration $c_0(\text{Zn}^{2+})$ des vollständig beladenen Ionenaustauschers. Diese Abhängigkeit wird sofort einsichtig, wenn man bedenkt, daß am DpH gilt: $c([\text{ZnL}]) = c(\text{LH}_2) = c(\text{Zn}^{2+}) = c_0(\text{Zn}^{2+})/2$. Für verschiedene Werte von $c_0(\text{Zn}^{2+})$ ergeben sich auch unterschiedliche Werte für K_B , da der DpH eine konstante Größe ist. Durch Multiplikation von K_B mit $c_0(\text{Zn}^{2+})/2$ ergibt sich die von der Ausgangskonzentration unabhängige Konstante K_B' (Gl. (3)), die in der Regel in der Literatur tabelliert wird:

$$K_B' = K_B \cdot \frac{c_0(\text{Zn}^{2+})}{2} \quad (3)$$

Die Größe $c_0(\text{Zn}^{2+})$ muß nicht bekannt sein. Sie ergibt sich – wie weiter unten gezeigt wird – aus der graphischen Ermittlung von K_B . Berücksichtigt man ferner die angeführten Konzentrationsverhältnisse am DpH-Wert, so resultiert eine relativ einfache Beziehung zwischen K_B' -Wert und DpH-Wert:

$$K_B' = 10^{-2\text{DpH}} \quad (4)$$

$$\text{bzw. } \text{p}K_B' = 2 \text{ DpH} \quad (4a)$$

Zur Bestimmung des K_B - bzw. K_B' -Wertes bei vollständigen Titrationsen ist es also nur erforderlich, den DpH-Wert zu ermitteln. Hierzu titriert man einen vollständig mit Zinkionen beladenen Ionenaustauscher mit verdünnter Mineralsäure und bestimmt graphisch den Wendepunkt der sigmoiden Kurve. Für die weitere Berechnung gelten noch zwei Randbedingungen:

1. Die Summe der Konzentrationen der freien Metallionen und der komplex gebundenen ist konstant (maximaler Beladungswert $c_0(\text{Zn}^{2+})$):

$$c(\text{Zn}^{2+}) + c([\text{ZnL}]) \equiv c_0(\text{Zn}^{2+}) \quad (5)$$

2. Die Konzentration des freien Metallions während der Titration entspricht der Konzentration des freien Eriochromschwarz T.

$$c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{LH}_2) \quad (6)$$

Durch Einsetzen dieser Randbedingungen in Gl. (2) ergibt sich:

$$K_B = \frac{(c_o(\text{Zn}^{2+}) - c(\text{Zn}^{2+})) \cdot 10^{-2\text{pH}}}{c^2(\text{Zn}^{2+})} \quad (7)$$

Die Umwandlung von (7) gibt den gewünschten Zusammenhang zwischen Zinkionenkonzentration im Eluat und pH-Wert (Abb. 4), was durch curve-fitting überprüft wurde:

$$c(\text{Zn}^{2+}) = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot (\sqrt{10^{-2\text{pH}} + 4 c_o(\text{Zn}^{2+}) \cdot K_B} - 10^{-\text{pH}})}{2 K_B} \quad (8)$$

Zur Ermittlung des DpH-Wertes ist noch der Wendepunkt der sigmoiden Kurve zu bestimmen. Hierzu bildet man die ersten beiden Ableitungen von Gl. (8). Die Ergebnisse sind in Abb. 4 berücksichtigt.

Die Bestimmung der Konstanten K_B und des maximalen Beladungswertes $c_o(\text{Zn}^{2+})$ aus den erhaltenen Meßwerten ist durch eine einfache Umformung von Gl. (7) möglich:

$$10^{2\text{pH}} \cdot c(\text{Zn}^{2+}) = \frac{c_o(\text{Zn}^{2+})}{K_B} \cdot \frac{1}{c(\text{Zn}^{2+})} - \frac{1}{K_B} \quad (9)$$

Trägt man $\{1/c(\text{Zn}^{2+})\}$ gegen $\{10^{2\text{pH}} \cdot c(\text{Zn}^{2+})\}$ auf, so ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $c_o(\text{Zn}^{2+})/K_B$ und dem Ordinatenabschnitt $-1/K_B$. Das Ergebnis der Linearisierung ist zusammen mit der Regressionsgeraden in Abb. 5 dargestellt. Tab. I zeigt die berechneten Konstanten für die Komplexierung von Zinkionen.

Mit dem Linearisierungsverfahren nach Gl. (9) können nun auch unvollständige Titrationskurven analysiert werden:

Titriert man beispielsweise den mit Cu^{2+} -Ionen beladenen und gewaschenen Austauscher mit starken Mineralsäuren, so beginnt die Dekomplexierung erst bei $\text{pH} < 1$, die erhaltene Titrationskurve muß unvollständig bleiben (Abb. 3). Dennoch reicht dieses Teilstück aus, um den Rest der Titrationskurve zu berechnen. Die resultierenden Funktionsgraphen (nach Gl. (8)) und die Ergebnisse der Linearisierung (nach Gl. (9)) zeigen Abb. 6 und 7. In Tab. II sind die berechneten Konstanten zu-

Abb. 4. Nach Gl. (8) berechnete Kurve für den mit Zinkionen beladenen Ionenaustauscher sowie 1. und 2. Ableitung.

Abb. 5. Linearisierung für die Titration des mit Zinkionen beladenen Ionenaustauschers.

$-1/K_B$ [l/mol]	$c_o(\text{Zn}^{2+})/K_B$	$c_o(\text{Zn}^{2+})$ [mol/l]	K_B [mol/l]	DpH	K_B' [mol ² /l ²]
-259,755	$5,187 \cdot 10^{-2}$	$1,997 \cdot 10^{-4}$	$3,85 \cdot 10^{-3}$	3,2	$3,84 \cdot 10^{-7}$

Tab. I. Ergebnisse der Auswertung der Titration des Zinkkomplexes.

$-1/K_B$ [l/mol]	$c_o(\text{Cu}^{2+})/K_B$	$c_o(\text{Cu}^{2+})$ [mol/l]	K_B [mol/l]	DpH	K_B' [mol ² /l ²]
$-7,042 \cdot 10^{-6}$	$1,918 \cdot 10^{-9}$	$2,724 \cdot 10^{-4}$	142003,68	-0,65	19,34

Tab. II. Ergebnisse der Auswertung der Titration des Kupferkomplexes.

Abb. 6. Nach Gl. (8) berechnete Kurve für den mit Kupferionen beladenen Ionenaustauscher sowie 1. und 2. Ableitung.

Abb. 7. Linearisierung für die Titration des mit Kupferionen beladenen Ionenaustauschers.

sammengefaßt. Auch hier erfolgte die Überprüfung der berechneten Titrationskurve mittels curve-fitting.

3. Bestimmung des DpH-Wertes und der Komplexbildungskonstanten für Chelate des Typs $[\text{Me}^{\text{II}}\text{L}_2]$

Das Komplexbildungsgleichgewicht von Mn^{2+} -Ionen mit Eriochromschwarz T ist:

Das Vorliegen eines 1:2-Komplexes wird durch die hier anzuwendende Linearisierungsvariante bei der Auswertung der Meßergebnisse belegt (vgl. Abschnitt 5). Außerdem liegt der DpH-Wert nicht bei ca. 4,1, wie es für einen 1:1-Komplex der Formel $[\text{MnL}]$ nach der Stabilitätskonstanten des nicht immobilisierten Eriochromschwarz-T-Mangankomplexes [5] zu erwarten wäre, sondern viel weiter im sauren Bereich.

Die Titration des mit Mn^{2+} -Ionen beladenen und gewaschenen Ionenaustauschers ergibt auch in diesem Fall eine sigmoide, wegen extremer pH-Werte aber nicht ganz vollständige Kurve (Abb. 8). Bei der mathematischen Behandlung ist im Vergleich zu Abschnitt 2 die veränderte Reaktionsgleichung (Gl. (1b)) zu berücksichtigen:

$$K_B = \frac{c([\text{MnL}_2]^{2-}) \cdot 10^{-4\text{pH}}}{c^2(\text{LH}_2) \cdot c(\text{Mn}^{2+})} \quad (11)$$

$$K_B' = K_B \cdot c_o^2(\text{Mn}^{2+}) \quad (12)$$

K_B' und DpH stehen in folgendem Zusammenhang:

$$K_B' = 10^{-4\text{DpH}} \quad (13)$$

$$\text{bzw. } \text{p}K_B' = 4 \text{ DpH} \quad (13a)$$

Abb. 8. Meßergebnisse der Titration des mit Manganionen beladenen Ionenaustauschers.

Als Randbedingungen ergeben sich in diesem Fall:

$c(\text{Mn}^{2+}) + c([\text{MnL}_2]^{2-}) = c_o(\text{Mn}^{2+}) \quad (14)$

$2 \cdot c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{LH}_2) \quad (15)$

Die Gleichgewichtskonstante ist:

$K_B = \frac{(c_o(\text{Mn}^{2+}) - c(\text{Mn}^{2+})) \cdot 10^{-4\text{pH}}}{4 \cdot c^3(\text{Mn}^{2+})} \quad (16)$

Nach der hier anzuwendenden Cardanischen Formel für kubische Gleichungen [6] ergibt sich als einzige reelle Lösung:

$$c(\text{Mn}^{2+}) = \sqrt[3]{10^{-4\text{pH}}/8 K_B} \cdot \left(\sqrt[3]{\sqrt{c_o(\text{Mn}^{2+}) + \sqrt{(27 c_o^2(\text{Mn}^{2+}) K_B + 10^{-4\text{pH}})/27 K_B}} + \sqrt[3]{\sqrt{c_o(\text{Mn}^{2+}) - \sqrt{(27 c_o^2(\text{Mn}^{2+}) K_B + 10^{-4\text{pH}})/27 K_B}}} \right) \quad (17)$$

Die graphische Darstellung dieser Beziehung führt auch hier wieder zu einer sigmoiden Kurve. Den berechneten und durch curve-fitting überprüften Graph der Gl. (17) zeigt Abb. 9. Der DpH-Wert liegt auch hier im Wendepunkt.

Abb. 9. Nach Gl. (17) berechnete Kurve für den mit Manganionen beladenen Ionenaustauscher sowie 1. Ableitung.

Durch Umformung wird die Gl. (16) zur Bestimmung der Konstanten $c_o(\text{Mn}^{2+})$ und K_B linearisiert:

$c^2(\text{Mn}^{2+}) \cdot 10^{4\text{pH}} = \frac{c_o(\text{Mn}^{2+})}{4 K_B} \cdot \frac{1}{c(\text{Mn}^{2+})} - \frac{1}{4 K_B} \quad (18)$

Die Auftragung von $\{1/c(\text{Mn}^{2+})\}$ gegen $\{c^2(\text{Mn}^{2+}) \cdot 10^{4\text{pH}}\}$ erhält man eine Gerade mit der Steigung $c_o(\text{Mn}^{2+})/4 K_B$ und dem Ordinatenabschnitt $-1/4 K_B$. Das Ergebnis der Linearisierung und Regression ist in Abb. 10 dargestellt. Tab. III enthält die Ergebnisse der Analyse. K_B' wurde nach Gl. (12) berechnet.

4. Ergebnisinterpretation

Aufschlußreich ist der Vergleich der DpH-Werte des immobilisierten Eriochromschwarz T (Tab. I–III) mit den DpH-Werten für das nicht immobilisierte Eriochromschwarz T, die sich aus den publizierten Stabilitätskonstanten (β), Zerfallskonstanten (K_D) und Komplexbildungskonstanten (K_B') berechnen lassen [5, 7]. Für den Zinkkomplex ergibt sich ein DpH-Wert von 2,77,

Abb. 10. Linearisierung für die Titration des mit Manganionen beladenen Ionenaustauschers.

$-1/4 K_B$ [l ² /mol ²]	$c_o(\text{Mn}^{2+})/4 K_B$ [l/mol]	$c_o(\text{Mn}^{2+})$ [mol/l]	K_B [mol ² /l ²]	DpH	K_B' [mol ⁴ /l ⁴]
$-1,10115 \cdot 10^{-5}$	$1,1375 \cdot 10^{-9}$	$1,033 \cdot 10^{-4}$	22703,59	0,90	$2,42 \cdot 10^{-4}$

Tab. III. Ergebnisse der Auswertung der Titration des Mangankomplexes.

für den Kupferkomplex $-1,77$. Für den immobilisierten Chelatbildner erhält man also eine Erhöhung des DpH -Wertes, insbesondere beim Kupferkomplex. Die Ursache mag z. T. darin zu suchen sein, daß das Säure-Base-Milieu innerhalb der Ionenaustauscherkugeln von dem pH-Wert in der Lösung etwas abweicht [8]. Auch systematische Fehler bei der Linearisierung können zu Abweichungen führen [9, 10]. Vor allen Dingen scheint sich aber die große Anzahl der positiv geladenen Gruppen des stark basischen Anionenaustauschers, auf dem das Eriochromschwarz T fixiert ist, destabilisierend auf den Schwermetallionenkomplex auszuwirken. Da im stark sauren Milieu durch Protonierung die Zahl der positiv geladenen Gruppen noch gesteigert wird, ist die Destabilisierung im Fall des Kupferkomplexes besonders groß. Diese Überlegung wird durch das Ergebnis der Titration des mit Mn^{2+} -Ionen beladenen Austauschers weiter gestützt.

Gegenüber dem DpH -Wert von 1,95 des nicht immobilisierten Mangankomplexes, der sich aus der publizierten Stabilitätskonstanten [5] berechnen läßt, ergibt sich hier eine zusätzliche Stabilisierung der Metall-Ligand-Bindung. Offenbar wird durch die Gegenwart der positiv geladenen Gruppen des stark basischen Trägermaterials der Zerfall des zweifach negativ geladenen Komplexions erschwert.

5. Bestimmung der Ligandenanzahl

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurden Komplexe des Typs $[\text{Me}^{\text{II}}\text{L}]$ und $[\text{Me}^{\text{II}}\text{L}_2]^{2-}$ behandelt. Wenn nicht bekannt ist, welcher Komplex im konkreten Fall vorliegt, läßt sich dieser aus den Meßergebnissen der Titration des chelatbildenden Ionenaustauschers bestimmen. Wendet man nämlich die für Komplexe des Typs $[\text{Me}^{\text{II}}\text{L}_2]^{2-}$ gültige Linearisierung (Gl. (18)) auf die Titration eines Komplexes der Zusammensetzung $[\text{Me}^{\text{II}}\text{L}]$ an, so ergibt sich bei Auftragung von $\{1/c(\text{Me}^{2+})\}$ gegen $\{c^2(\text{Me}^{2+}) \cdot 10^{4\text{pH}}\}$ eine deutlich gebogene Kurve, analog zum Ast einer stehenden Parabel. In Abb. 11 ist dies exemplarisch für die Ergebnisse der Titration des Zinkkomplexes von Eriochromschwarz T dargestellt. Umgekehrt erhält man eine deutlich gebogene Kurve, analog zum Ast einer liegenden Parabel, wenn man die für Komplexe des Typs $[\text{Me}^{\text{II}}\text{L}]$ gültige Linearisierung

Abb. 11. Anwendung des Linearisierungsverfahrens für Komplexe des Typs $[\text{MeL}_2]^{2-}$ auf die Titration des mit Zinkionen beladenen Ionenaustauschers.

(Gl. (9)) auf die Titration eines Komplexes der Formel $[\text{Me}^{\text{II}}\text{L}_2]^{2-}$ anwendet.

Eine Gerade erhält man also nur, wenn das zum Komplex typ zugehörige Linearisierungsverfahren verwendet wird.

Allgemein läßt sich daher auf diese Weise auch die Anzahl der Liganden in einem Komplex der Zusammensetzung $[\text{Me}^{\text{II}}\text{L}_n]^{(n-2)-}$ bestimmen. Das zugehörige Komplexgleichgewicht ist:

$$K_B = \frac{c([\text{MeL}_n]^{(n-2)-}) \cdot 10^{-2n\text{pH}}}{c(\text{Me}^{2+}) \cdot c^n(\text{LH}_2)} \quad (20)$$

Die Randbedingungen für die Titration des vollständig mit Metallionen beladenen Ionenaustauschers lauten allgemein:

$$c(\text{Me}^{2+}) + c([\text{MeL}_n]^{(n-2)-}) = c_0(\text{Me}^{2+}) \quad (21)$$

und

$$n \cdot c(\text{Me}^{2+}) = c(\text{LH}_2) \quad (22)$$

Hieraus ergibt sich durch Einsetzung in Gl. (18):

$$K_B = \frac{(c_0(\text{Me}^{2+}) - c(\text{Me}^{2+})) \cdot 10^{-2n\text{pH}}}{n \cdot c^{n+1}(\text{Me}^{2+})} \quad (23)$$

Die Umformung dieser Gleichung führt zur Linearisierung:

$$c^n(\text{Me}^{2+}) \cdot 10^{2n\text{pH}} = \frac{c_0(\text{Me}^{2+})}{K_B \cdot n^n} \cdot \frac{1}{c(\text{Me}^{2+})} - \frac{1}{K_B \cdot n^n} \quad (24)$$

Trägt man also $\{1/c(\text{Me}^{2+})\}$ gegen $\{c^n(\text{Me}^{2+}) \cdot 10^{2n\text{pH}}\}$ auf, so erhält man eine Gerade

mit der Steigung $c_0(\text{Me}^{2+})/(K_B \cdot n^n)$ und dem Ordinatenabschnitt $-1/(K_B \cdot n^n)$, bei korrekter Wahl von n . Wählt man n zu groß, so ergibt sich eine stehenden Parabel analoge Kurve; bei zu kleinem n handelt es sich um eine liegenden Parabel analogen Kurve.

6. Experimenteller Teil

Eriochromschwarz T läßt sich leicht an einem Polymer verankern. So bindet es im schwach alkalischen Milieu über eine Ionenbindung an einen stark basischen Anionenaustauscher. Im untersuchten sauren pH-Bereich löst sich Eriochromschwarz T nicht mehr von dem Polymer ab.

Zweiwertige Metallionen werden ebenfalls im schwach alkalischen Milieu von dem Farbstoff komplexiert. Der so beladene Ionenaustauscher kann dann mit Mineralsäure regeneriert werden. Die Konzentration des freigesetzten Metallions wird photometrisch bestimmt.

Versuchsvorschrift zur Darstellung des chelatbildenden Ionenaustauschers

0,5 g Eriochromschwarz T werden in 50 ml 0,1 M TRIS/HCl-Puffer (pH = 8,2) gelöst. Hierzu gibt man 10 g des stark basischen Anionenaustauschers Lewatit M 500 (C1-Form) und rührt 15 min bei R.T. Anschließend filtriert man und wäscht den dunkelblau gefärbten Ionenaustau-

scher mit destilliertem Wasser, bis das Filtrat farblos ist.

Zur Beladung des Ionenaustauschers mit Schwermetallionen versetzt man 10 g des so dargestellten Ionenaustauschers mit 30 ml einer Zink(II)-sulfat- bzw. Kupfer(II)-sulfat- bzw. Mangan(II)-nitratlösung der Konzentration $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l in 0,1 M TRIS/HCl-Puffer (pH = 7,4) und rührt 15 min bei R.T. Anschließend filtriert man und wäscht die nunmehr violett gefärbten Ionenaustauscherperlen mehrmals mit destilliertem Wasser.

Versuchsvorschrift zur Titration des chelatbildenden Ionenaustauschers

10 g des mit Schwermetallionen beladenen und gewaschenen chelatbildenden Ionenaustauschers werden in 100 ml destilliertem Wasser suspendiert. Unter Rühren titriert man nun mit Schwefelsäure. Um Verdünnungseffekte zu vermeiden, verwendet man je nach pH-Wert Schwefelsäure der Konzentration 0,05 mol/l, 0,5 mol/l bzw. konzentrierte Schwefelsäure. Während der Titration sorgt ein Wasserbad für Temperaturkonstanz ($T = 293 \text{ K}$).

Nach jeweils ca. 0,2 pH-Einheiten wird nach Absetzen der Ionenaustauschkugeln 1 ml des Überstandes entnommen und mittels des Zincon-Verfahrens [11] (für Zink) bzw. mit Spectroquant® (Firma Merck) für Kupfer und Mangan die Schwermetallionenkonzentration photometrisch bestimmt.

-
- [1] R. Hering, Chelatbildende Ionenaustauscher, S. 111ff., Akademie-Verlag, Berlin (1967).
 - [2] J. Schubert, J. Phys. Coll. Chem. **52**, 340 (1948).
 - [3] A. Lj. Ruvarac und D. M. Peković, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1988**, 2565.
 - [4] E. Högfeldt, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1990**, 1627.
 - [5] Z. Holzbecher, L. Divis, M. Kral, L. Sucha und F. Vlacil, Handbook of organic reagents in inorganic analysis, S. 304, Halsted Press, New York (1976).
 - [6] H. Netz, Formeln der Mathematik, S. 501, 6. Aufl., Hanser Verlag, München und Wien (1986).
 - [7] M. Kodama und H. Ebine, Bull. Chem. Soc. Jpn. **40**, 1857 (1967).
 - [8] F. Helfferich, Ionenaustauscher (Band I), S. 73ff., Verlag Chemie, Weinheim (1959).
 - [9] H. Rossotti, The study of ionic equilibria, S. 141ff., Longman Group Limited, London (1978).
 - [10] A. E. Martell und R. J. Motekaitis, Determination and Use of Stability Constants, S. 33ff., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988).
 - [11] J. Fries, Spurenanalyse, S. 174f., E. Merck, Darmstadt (1971).