

## Protokoll

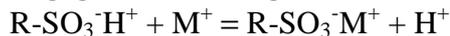
über

Versuch Nr. 14

Ionenaustauscher:  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

### Theorie:

Als Grundgerüst für Ionenaustauscher dienen Kondensations- oder Polymerisationsharze, in die funktionelle ionenaustauschende Gruppen, sogenannte Ankergruppen eingebaut sind. Funktionelle Gruppen sind bei stark sauren Kationenaustauschern meist  $\text{R-SO}_3^-$ , bei schwächer sauren  $\text{R-COO}^-$ . Stark basische Anionenaustauscher enthalten quartäre Ammoniumgruppen. An diesen Gruppen hängen Gegenionen, normalerweise  $\text{H}^+$ , die reversibel gegen andere ausgetauscht werden können:



Dies ist ein sogenanntes Zwei-Phasen-Gleichgewicht. Die Ankergruppen bilden zusammen mit dem Harz, an das sie gebunden sind die stationäre Phase, während die auszutauschenden Ionen in einer diffusen Ionenschicht die mobile Phase bilden. Für dieses Gleichgewicht gilt also nicht das Massenwirkungsgesetz sondern das Nernst'sche Verteilungsgesetz:

$$\frac{c_1(\text{Lösung})}{c_2(\text{Lösung})} = \frac{K_1}{K_2} = \alpha$$

Beim Vorliegen eines Gleichgewichts ist der Quotient der Konzentrationen eines sich zwischen zwei Lösemitteln verteilenden Stoffes bei gegebener Temperatur konstant. Die Konstante  $\alpha$  wird Verteilungskoeffizient genannt.

Die Selektivität von Ionenaustauschern richtet sich nach folgenden Kriterien: Ein Gegenion wird gegenüber einem anderen bevorzugt adsorbiert bei

- Höherer Ladung
- Kleinerem Volumen im solvatisierten Zustand
- Größerer Polarisierbarkeit

Um den Ionenaustauscher nach einem Austausch wieder zu regenerieren, also wieder mit  $\text{H}^+$ -Ionen zu beladen, muß auf das obige Gleichgewicht ein Druck ausgeübt werden; dies geschieht mit einem Überschuß an Säure. Durch die Tatsache, daß sich das Austauschermaterial in einer Säule befindet, werden die freien Ionen ständig entfernt und so das Gleichgewicht nach rechts verschoben. Durch die Anwendung einer Säule kann auch ein quantitativer Umsatz nach dem Nernst'schen Verteilungssatz gewährleistet werden, weil dadurch eine infinitesimale Anzahl an Mischungen der auszutauschenden Komponenten stattfindet.

Ionenaustauscher finden in der analytischen und präparativen Chemie Anwendung, z.B. zur Vollentsalzung von Wasser im Labor. Anorganische Ionenaustauscher - Zeolithe - werden in Waschmitteln zur Enthärtung des Wassers verwendet.

Bei der Darstellung von  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  verwendet man einen Ionenaustauscher, um Natriumperchlorat stöchiometrisch zu Perchlorsäure umzusetzen; Perchlorsäure zersetzt sich mit der Zeit und würde daher zur Synthese nicht stöchiometrisch vorliegen.

### Bestimmung der IAT-Kapazität:

Um einen stöchiometrischen Umsatz zu erzielen, muß die Kapazität des Austauschers bekannt sein. Sie gibt an, wieviel Mol Ionen ausgetauscht werden können. Zur Herstellung von Perchlorsäure wird ein Kationenaustauscher verwendet;  $\text{H}^+$  wird gegen  $\text{Na}^+$  ausgetauscht.

Der Ionenaustauscher wird mit 3M HCl regeneriert, alle Ankergruppen sind nun mit Protonen besetzt. Man prüft den pH-Wert des Eluats, um eine quantitative Besetzung festzustellen. Überschüssige Säure spült man danach mit Wasser aus und überprüft wieder den pH-Wert bis das Eluat neutral ist. Ziel ist es nun, alle Protonen wieder zu eluieren. Hierzu läßt man eine 2M NaCl-Lsg. durchlaufen. Aufgrund ihrer Größe verdrängen  $\text{Na}^+$ -Ionen die Protonen, es entsteht wieder HCl. Es wird solange mit NaCl-Lsg. gespült, bis das Eluat nicht mehr sauer ist, d.h. alle Protonen sich in der Vorlage befinden. Das Eluat titriert man sodann mit 1M NaOH und Phenolphthalein als Indikator. Die Menge an verbrauchter NaOH entspricht der Menge der Protonen und daher der Kapazität des Ionenaustauschers.

*Die Kapazität des Ionenaustauschers beträgt: 0,117 mol.*

### Darstellung:

Für die Darstellung von  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  geht man von einem 70%-igem Umsatz aus:

$$0,7 \cdot 0,117 \text{ mol} = 0,0819 \text{ mol}$$

Es werden also 0,0819 mol  $\text{NaClO}_4$  zu  $\text{HClO}_4$  umgesetzt. Die Lösung von  $\text{NaClO}_4$  soll 0,5 molar sein, d.h. 11,50 g (=0,0819 mol)  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden in ca. 170 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst.

Bevor die Lösung eingefüllt wird, muß der Ionenaustauscher noch einmal regeneriert werden. (s.o.) Die entstehende  $\text{HClO}_4$  tropft man direkt zu einer Suspension aus  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Nickelhydroxid stellt man sich zuvor aus  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  her. Laut Stöchiometrie benötigt man nur die Hälfte an Nickel, also 0,04095 mol (= 10,76 g). Dieses löst man in Wasser, fällt mit wenig NaOH im Überschuß das Hydroxid aus, wäscht und filtriert den Niederschlag ab. Beim Zutropfen von  $\text{HClO}_4$  aus dem Ionenaustauscher löst sich das  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  vollständig auf; es entsteht eine Lösung von  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ . Diese Lösung engt man auf dem Wasserbad bei max. 40°C ein (Explosionsgefahr!) und läßt sie auskristallisieren. Die Kristalle werden über  $\text{CaCl}_2$  im Exsikkator getrocknet.

### Ausbeuterechnung:

$$n(\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,04095 \text{ mol (theor.)}$$

$$M(\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 365,68 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,02778 \text{ mol (gef.)}$$

$$\Rightarrow 0,02778/0,04095 \cdot 100\% = \underline{67,8 \%}$$

### Eigenschaften des Präparats:

Grüne, sehr hygroskopische Kristalle.

### Toxikologie:

NaClO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	R 9	Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen
	R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
	S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
	S 13	Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermittel fernhalten
	S 22	Staub nicht einatmen
	S 27	Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
	R 40	Irreversibler Schaden möglich
	R 42/43	Sensibilisierung durch Einatmen und Hautkontakt möglich
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	S 2	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
	S 22	Staub nicht einatmen
	S 36/37	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen

### Literatur:

- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Nr. 57, Ni, B.2; 1966<sup>8</sup>; S. 596f
- Jander, Blasius; Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie; Stuttgart; S. Hirzel Verlag; 1995<sup>14</sup>; S.175ff
- Falbe J., Regitz M.; CD Römpp Chemie Lexikon; Stuttgart u.a.; Thieme; 1995<sup>9</sup>; Vers. 1.0