

KOPRÄZIPITATION VON YTTRIUMSPUREN MIT SEHR KLEINEN EISEN(III)-HYDROXIDQUANTEN

P. BENEŠ und E. VIDOVÁ

*Institut für Kernchemie,
Tschechische technische Hochschule, Prag 1*

Eingegangen am 27. Mai 1970

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Interaktion von Spurenelementen in wäßrigen Lösungen¹ tauchte die Frage auf, inwieweit sich die Kenntnisse hinsichtlich der bei der für Makroquanten eines Niederschlags festgestellten Kopräzipitation auf die Gemeinsammfällung von Spurenelementen mit sehr kleinen oder Spurenquanten eines Niederschlags übertragen lassen. Da uns vor allem die gemeinsame Fällung von Yttriumspuren mit kolloidalem Eisen(III)-hydroxid interessierte, untersuchten wir die Kopräzipitation in diesem System. Der Einfachheit halber und wegen der hohen Empfindlichkeit der radiometrischen Verfolgung der Änderungen der Lösungszusammensetzung wurde zur Untersuchung die Radiotracermethode herangezogen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Herstellung sämtlicher Lösungen kam dreimaldestilliertes Wasser zur Anwendung. Die 0,01M-HCl-Vorratslösung wurde aus konzentrierter, analysenreiner Chlorwasserstoffsäure, die 1M Natriumhydroxidlösung durch Verdünnen von 50%iger analysenreiner NaOH-Lösung hergestellt. Die Standardlösung des nichtaktiven Yttriums wurde durch Lösen einer genauen Yttriumnitrateinwaage gewonnen und ihre Konzentration wurde mittels komplexometrischer Titration kontrolliert. Die Herstellung der Standard Eisenlösung wurde bereits früher beschrieben².

Zur Markierung der zu untersuchenden Lösungskomponenten dienten die vom Radiochemical Centre, Amersham gelieferten Radionuklide ⁸⁸Y (trägerfrei, in 0,1M-HCl) und das aus dem Zentralinstitut für Kernforschung, Rossendorf über Dresden stammende ⁵⁹Fe (25 mCi/mg Fe, in 0,01M-HCl). Beide Präparate wurden mit 0,01M-HCl entsprechend verdünnt und die analytische Konzentration des Yttriums, bzw. des Eisens in ihnen wurde je nach Gebrauch durch Zugabe einer nichtaktiven Standardlösung eingestellt.

Die Radioaktivität der Proben wurde mittels Szintillationszähler SČ-4 sowjetischer Erzeugung mit Kristall NaJ(Tl) vom brunnenartigen Typ gemessen. Die Proben wurden in 5ml-Glasampullen pipettiert, auf deren Boden sich 0,5 ml einer ca. 6M-HCl befanden. Zur Messung der Wasserstoffionkonzentration diente eine Glaselektrode in Verbindung mit dem pH-Meter „Multoscop“ (Laboratorní potřeby, Prag). Zur Trennung der festen Phase und der wäßrigen Lösung wurde eine Zentrifuge, Marke Janetzki, Typ T 14 R (Engelsdorf, Leipzig) herangezogen.

Die Versuchslösungen wurden durch sukzessives Mischen von 100 ml 0,01M-HCl, einer berechneten Menge 1M-NaOH und 2 ml Vorratslösung von dreiwertigem Eisen und Yttrium in 0,01M-HCl, die mit radioaktivem Yttrium oder Eisen markiert war, hergestellt. Nach dem Mischen der Lösung wurde ihr pH-Wert gemessen, ein Teil der Lösung wurde sofort (innerhalb 1–2 Stunden) für das Experiment verwendet, ein Teil wurde 7 Tage stehen gelassen. Vor der Verwendung wurde die alte Lösung durchgemischt und ihr pH-Wert gemessen.

Es wurden stets 10 ml Lösung in ein Zentrifugiergefäß aus Plexiglas pipettiert, worauf 30 min bei 15000 Umdr./min geschleudert wurde. Nach Beendigung des Schleuderns wurde dem oberen Teil der Lösung eine Probe (5 ml) zur Radioaktivitätsmessung entnommen, worauf im unteren Lösungsteil der pH-Wert gemessen wurde. Parallel mit diesem Experiment wurde stets der

gleiche Versuch, aber ohne Schleudern durchgeführt. Die Radioaktivitäten beider auf diese Weise gewonnenen Proben wurden verglichen, worauf die aus der Lösung abzentrifugierte Yttrium- oder Eisenmenge (in %) berechnet wurde.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei den in dieser Arbeit angeführten Ergebnissen handelt es sich um den Mittelwert von 2–4 Parallelmessungen deren Streuung in der Regel 5% nicht überstieg. Zur Untersuchung der Kopräzipitation wurde eine Eisengesamtkonzentration von $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ gewählt. Die Gesetzmäßigkeiten der Kopräzipitation mit Eisen(III)-hydroxid wurden in so niedriger Konzentration bisher nicht untersucht, das Verhalten des Eisens in Lösungen dieser Konzentration ist jedoch bekannt^{1,3} und seine Interaktion mit Yttrium in Spurenmengen ist nachgewiesen¹. Da wir uns zur Kopräzipitationsuntersuchung der Zentrifugiermethode bedienen, mußte vorerst festgestellt werden, wie das Schleudern des Eisen(III)-hydroxids allein verläuft. Wie aus den angeführten Ergebnissen hervorgeht (Abb. 1, Kurve 1), wächst die Vertretung des festen Eisen(III)-hydroxids in der Lösung ungefähr bis zum pH-Wert 5, im neutralen und schwach alkalischen pH-Bereich ändert sie sich nicht. In starkalkalischen Lösungen sinkt sie, wobei das Absinken durch Lösen des Hydroxids unter Entstehen des $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ -Anions verursacht wird^{3,4}. Das Entstehen kolloidaler Eisen(III)-hydroxidteilchen geht, da sich die zentrifugierte Menge mit dem Alter der Lösung nicht ändert, verhältnismäßig schnell vor sich. Die fast vollständige Eisenzentrifugierung im pH-Bereich von 5–12 bietet die Möglichkeit einer quantitativen Untersuchung der Kopräzipita-

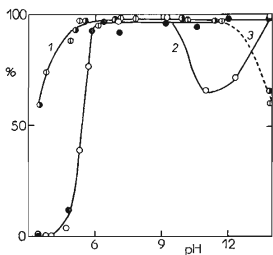


ABB. 1

Zentrifugieren von Eisen und Yttrium in Abhängigkeit vom pH-Wert und Alter der Lösung (alle Lösungen enthielten $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Fe^{III} und $\sim 0,01 \text{ M}$ -NaCl)

1 Zentrifugieren des Eisens aus frischen \circ und aus 7 Tagen alten \bullet Lösungen, 2 Zentrifugieren des Yttriums ($c 10^{-7} \text{ M}$) aus frischen Lösungen, 3 Zentrifugieren des Yttriums ($c 10^{-7} \text{ M}$) aus 7 Tage alten Lösungen.

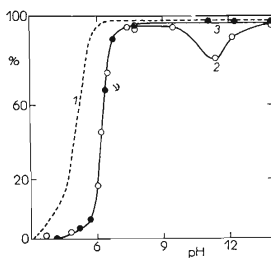


ABB. 2

Zentrifugieren des Yttriums in Abhängigkeit vom pH-Wert, vom Alter der Lösung und von der Yttriumkonzentration (sämtliche Lösungen enthielten $3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ Fe^{III} und $\sim 0,01 \text{ M}$ -NaCl)

1 $< 10^{-9} \text{ M}$ Y, frische und alte Lösungen (nach¹), 2 $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ Y, frische Lösungen, 3 $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ Y, 7 Tage alte Lösungen.

tion des Yttriums, die durch die Sorption des Eisen(III)-hydroxids an den Wänden der Zentrifugiergefäße (<10%) nur wenig kompliziert wird.

Die Abhängigkeit der Yttriumzentrifugierung in Gegenwart des Eisen(III)-hydroxids vom pH-Wert und vom Alter der Lösung ist für zwei Yttriumkonzentrationen in Abb. 1 und 2 angeführt. Zu Vergleichszwecken ist auch die gleiche, bereits früher festgestellte¹ Abhängigkeit für das trägerfreie Yttrium ($c < 10^{-9} \text{ M}$) beigelegt. Offensichtlich ist die Zentrifugierung und damit auch die Kopräzipitation vom Alter der Lösung unabhängig, ausgenommen beim pH-Wert 10–13, wo sich wahrscheinlich das Gleichgewicht bei der Kopräzipitation langsamer einstellt als bei anderen pH-Werten. Interessanterweise wird das Yttrium auch beim pH-Wert 13,9, wo ein ziemlich großer Teil des Eisen(III)-hydroxids gelöst ist, fast vollständig zentrifugiert. Diese Tatsache kann nicht allein mit dem Abzentrifugieren der echten Yttriumhydroxidkolloide erklärt werden¹ und zeugt offenbar davon, daß der Schluß⁵ von der direkten Abhängigkeit der Kopräzipitationstufe der Radioisotopen von dem Fällungsgrad des Hydroxidträgers für die Kopräzipitation im Bereich des Fällungsbeginns der Hydroxide, nicht für den Bereich ihres Lösens in einer alkalischen Lösung gelten muß.

Theoretisch am interessantesten und für die Interpretierung der Erscheinung am wichtigsten ist das anfängliche Ansteigen der Yttriumzentrifugierung mit dem pH-Wert, welches die Form einer für die Kopräzipitation von Kationen mit Hydroxiden charakteristischen S-Kurve aufweist (z.B.⁶). Beim Yttrium in der Konzentration von $2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ enthaltenden System kann dieses Ansteigen mit dem Anstieg der Yttriumkopräzipitation identifiziert werden, da durch Orientierungsversuche festgestellt wurde, daß Yttrium als solches in der Lösung bis zum pH-Wert 8 der Zentrifugierung nicht unterliegt. Dies gilt allerdings nicht für die Kurve der Yttriumzentrifugierung ohne Isotopenträger, die bei ihrem Beginn auch in Abwesenheit von Eisen(III)-hydroxid die gleiche ist¹. Wie aus dem Vergleich der entsprechenden Kurven weiter hervorgeht, verschiebt sich das Anwachsen der Zentrifugierung des Yttriums mit dem Anstieg seiner Konzentration zu den höheren pH-Werten hin.

Wie aus den bisherigen Arbeiten über die Kopräzipitation von Kationen mit Hydroxiden bekannt ist, ist die Lage und Neigung ihres Anstieges mit dem pH-Wert eine Funktion des chemischen Charakters des Systems, der Hydroxidmenge und manchmal auch der Kationenkonzentration in der Lösung. Mit der Theorie dieser Abhängigkeit beschäftigte sich eingehend Kolafik⁷ sowie Jegorov und Mitarbeiter⁸. Zwecks Nachprüfung, ob die Kopräzipitation von Yttrium in Spuren Mengen mit sehr kleinen Eisen(III)-hydroxidquanten den von den erwähnten Autoren abgeleiteten Beziehungen entspricht, wurde von uns Abb. 3 konstruiert. Der Grad der Yttrium-

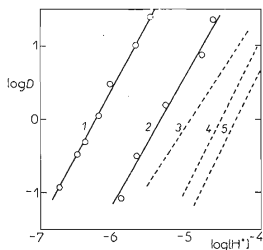
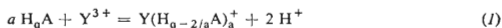


ABB. 3

Kopräzipitation des Yttriums mit Eisen(III)-hydroxid in Abhängigkeit vom pH-Wert, vom Verhältnis der Molarkonzentration des Yttriums und Eisens und von der Eisen(III)-hydroxidgesamt-konzentration im System (Kurven 3–5 nach⁶)

1 1 : 15, $3 \cdot 10^{-5} \text{ mM/ml}$, 2 1 : 300, $3 \cdot 10^{-5} \text{ mM/ml}$, 3 1 : 20, 0,1 mM/ml, 4 1 : 200, 0,1 mM/ml, 5 1 : 2000, 0,1 mM/ml.

kopräzitation wurde mit Hilfe des aus der Beziehung $D = (100-y)/y$ berechneten Koeffizienten D ausgedrückt, wo y die Yttriumzentrifugierung in Prozenten bedeutet. Zwecks Vermeidung von Komplikationen, die durch geringe Bestimmungspräzision der niedrigen Zentrifugierwerte und unvollständiges Zentrifugieren des Eisen(III)-hydroxids als solchen verursacht werden, wurden zur Berechnung nur die Zentrifugierwerte von 3–93% herangezogen. Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, liegen die Experimentalpunkte auf Geraden mit den Richtungskoeffizienten 1,78 ($10^{-7}\text{M}\cdot\text{Y}$) und 1,86 (für $2 \cdot 10^{-6}\text{M}\cdot\text{Y}$). Auf Grund der Kolařík-Theorie entspricht eine solche Abhängigkeit dem Sorptionsmechanismus der Kopräzitation, der vorwiegend durch die Gleichung (1)



beschrieben werden kann, wo H_qA das Polymereisenmolekül des Eisen(III)-hydroxids, a und q Konstanten bezeichnen. Aus dieser Theorie ergibt sich auch die Verschiebung des Kopräzitationsanstiegs auf der pH-Skala mit der Änderung der Yttriumkonzentration.

In Abb. 3 sind zu Vergleichszwecken auch die Daten aufgetragen, die von Kolařík und Kouřim⁶ für die Kopräzitation des Yttriums mit Eisen(III)-hydroxid bei ähnlichem Konzentrationsverhältnis beider Komponenten, aber bei weit höheren Werten dieser Konzentrationen (Kurve 3–5) gewonnen wurden. Wie ersichtlich, sind Lage und Neigung der analogen Geraden bei verschiedenen Eisen(III)-hydroxidkonzentrationen von einander verschieden. Auch die Größe der Verschiebung der angeführten Abhängigkeiten vom pH-Wert bei Änderung des Konzentrationsverhältnisses der Komponenten ist nicht das gleiche. Diese Unterschiede können nicht nur mit der unterschiedlichen Zusammensetzung und Konzentration der Makrokomponente der Lösung ($0,35\text{M}\cdot\text{NH}_4\text{NO}_3$ bei den Versuchen von Kolařík und Kouřim⁶) erklärt werden, denn durch das Anwachsen der Ammoniumionenkonzentration kann die Kopräzitation nicht erhöht werden. Wie aus den angeführten Abweichungen hervorgeht, können die quantitativen Angaben über Kopräzitation bei einem bestimmten Verhältnis der Makrokonzentrationen der gemeinsam gefällten Komponenten nicht einfach für das gleiche System bei Mikrokonzentrationen zur Anwendung gelangen. Die Ursachen solcher Unterschiede wurden bisher nicht erörtert, man kann sie aber zumindest teilweise aus den obenerwähnten Theorien ableiten. Zweifelsohne beruht einer der Gründe auch auf den Änderungen der relativen Yttriumadsorption an den Verunreinigungen der Lösung und Gefäßwänden mit dem Absinken seiner Konzentration. Dies ergibt sich auch aus der bei niedriger Yttriumkonzentration festgestellten größeren Streuung der Ergebnisse der Zentrifugierversuche. Eine weitere Ursache kann auf den Strukturänderungen, der Zusammensetzung und damit auch der Eigenschaften des festen Hydroxids beruhen, die bei den Änderungen seiner Konzentration vorausgesetzt werden müssen⁹. So wurde beispielsweise bei der Untersuchung der elektrophoretischen Beweglichkeit des dreiwertigen Eisens in wässrigen Lösungen festgestellt, daß sich die elektrischen Eigenschaften des Eisen(III)-hydroxids mit einer Konzentration $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ und $3 \cdot 10^{-5}\text{M}$ unterscheiden¹, eine Beobachtung, die zweifelsohne mit den Unterschieden in der Struktur oder Zusammensetzung dieses Hydroxids zusammenhängt. Wie aus den bisherigen Erkenntnissen hervorgeht⁸, beeinflussen solche Unterschiede gewöhnlich auch die Kopräzitation.

Wie allgemein erwartet werden kann, wird sich der Einfluß dieser Faktoren auf die Kopräzitation beim Absinken der Hydroxidkonzentration mehr und mehr äußern. So betrug beispielsweise die Yttriumadsorption an den Wänden der Zentrifugiergefäße in dieser Arbeit in der Regel weniger als 18%, in Eisen(III)-hydroxidlösungen mit einer Konzentration von ungefähr $3 \cdot 10^{-7}\text{M}$ erreichte sie jedoch bis 40%. Die Kopräzitation im System mit dieser Hydroxidkonzentration konnte mit der verwendeten Methode nicht quantitativ untersucht werden, da die erreichte Beschleunigung zum vollständigen Abzentrifugieren der in Spuren vorhandenen Eisen(III)-

hydroxidkolloide nicht ausreicht und sich auch ihre Vertretung bis zum pH $\sim 6,5$ erheblich ändert^{3,4}.

LITERATUR

1. Beneš P., Kučera J.: J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 103 (1971).
2. Beneš P., Smetana J., Majer V.: diese Zeitschrift 33, 3410 (1968).
3. Beneš P., Smetana J.: diese Zeitschrift 34, 1360 (1969).
4. Lengweiler H., Buser W., Feitknecht W.: Helv. Chim. Acta 44, 805 (1961).
5. Lavruchina A. K.: Ž. Anal. Chim. 12, 41 (1957).
6. Kolařík Z., Kouřim V.: diese Zeitschrift 26, 1082 (1961).
7. Kolařík Z.: diese Zeitschrift 27, 938, 951, 1333 (1962).
8. Jegorov Ju. V., Chrustalev B. N.: Radiochimija 9, 569 (1967).
9. Davydov Ju. P.: Radiochimija 9, 52 (1967).

Übersetzt von F. Grundfestová.

HERSTELLUNG EINIGER DOPPELSALZE DER ALKALI-ZINK- UND ALKALI-CADMIUMPOLYVANADATE

L. ULICKÁ und M. DILLINGER

*Institut für anorganische Chemie,
Komenský-Universität, Bratislava*

Eingegangen am 16. Februar 1970

Eine charakteristische Eigenschaft der wäßrigen Lösungen des fünfwertigen Vanadins besteht darin, daß sich in Abhängigkeit vom $[H^+]$ und von der Vanadinkonzentration verschiedene kondensierte Vanadat(V)-ionen in der Lösung befinden. Durch Ansäuern stark alkalischer, das $(VO_4)^{3-}$, $(HVO_4)^{2-}$ und $(H_2VO_4)^-$ -Ion enthaltender Vanadat(V)-lösungen verläuft Protonisierung und Kondensation der Ionen über die Divanadate $-(V_2O_7)^{4-}$, $(HV_2O_7)^{3-}$, die Metavanadate $-(V_3O_9)^{3-}$, bzw. $(V_4O_{12})^{4-}$ zu den Dekavanadaten $-(V_{10}O_{28})^{6-}$, $(HV_{10}O_{28})^{5-}$ und $(H_2V_{10}O_{28})^{4-}$. Beim pH 6,5 sind in der Lösung Dekavanadat- und VO_2^+ -Ionen zugegen.

Bei der Reaktion von Alkalidekavanadaten mit gelösten Salzen anderer Metalle entstehen zum Großteil Doppelsalze. Von ihnen sind derzeit Verbindungen mit der Allgemeinformel $M_2^I M_2^{II} V_{10} O_{28} \cdot n H_2O$ bekannt, wo $M^I = K, Cs, NH_4^+$ und $M^{II} = Mg, Zn, Mn, Co$ (siehe¹). Vorläufig findet sich in der Literatur keine Erwähnung hinsichtlich der Feststellung, inwieweit der pH-Wert und die Konzentration der Alkalidekavanadatlösung die Zusammensetzung der gewonnenen Doppelsalze beeinflusst.

Es sind auch die Natrium-Kupfer(II)-, die Kalium-Kupfer(II)- und die Cäsium-Kupfer(II)-Dekavanadatdoppelsalze bekannt, die keine der oben angeführten Allgemeinformel entspre-