

## UNTERSUCHUNG DES VERHALTENS VON CALCIUM-, SCANDIUM- UND EISEN(III)-KATIONEN BEIM IONENAUSTAUSCH IN KONZENTRIERTEN MINERALSÄUREN

M. ŠIMEK

*Institut für analytische Chemie,  
Purkyně-Universität, 611 37 Brno*

Eingegangen am 13. Juli 1973

Es wurden die Distributionskoeffizienten der  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Sc}^{3+}$ - und  $\text{Fe(III)}$ -Kationen bei der Sorption mit einem starksauren Kationenaustauscher im Medium konzentrierter Perchlor-, Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Schwefelsäure untersucht. Es wurde die Relation zwischen den Distributionskurven der  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Sc}^{3+}$ -Kationen und dem Verlauf der mittleren Säureaktivitätskoeffizienten bei hohen Konzentrationen ermittelt. Die erhöhte Sorption der  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Sc}^{3+}$ -Ionen ist mit ihrer teilweisen Dehydratation, die zu stärkeren Interaktionen zwischen den Kationen und  $\text{R-SO}_3^-$ -Ionenaustauscherguppen beim Aktivitätsabsinken des Wassers in konzentrierten Säurelösungen führt, erklärbar. Wie auch die Zusammensetzung der Ionenaustauscherphase zeigte, stehen demgegenüber die hohen Werte der  $\text{Fe(III)}$ -Distributionskoeffizienten in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in Zusammenhang mit der Extraktion des Ionenpaars  $\text{H}^+\text{FeCl}_4^-$  in diese Phase.

Der anormale Anstieg der  $\text{Fe(III)}$ -Ionensorption durch einen sauren Kationenaustauscher in konzentrierten Chlorwasserstoffsäurelösungen wurde erstmalig von Samuelson<sup>1,2</sup> beobachtet, der herausfand, daß bei höheren Chlorwasserstoffsäurekonzentrationen keine vollständige  $\text{Fe(III)}$ -Elution aus dem Kationenaustauscher erreicht werden kann. Die  $\text{Fe(III)}$ -Ionensorption wächst mit dem Absinken der Kationenaustauschervernetzung. Einen ähnlichen Einfluß zeigte gleichfalls die Kationenaustauscherdesulfonation. Die höchste Sorption wurde unter diesen Bedingungen jedoch beim Chelationenaustauscher A-1 gefunden. Von Kraus<sup>3</sup> wird die hohe Sorption einiger negativ geladener Komplexe sowohl mit einem Anionen- als auch mit einem Kationenaustauscher im Zusammenhang mit Interaktionen von Komplexen, die ein organisches Austauscherskelett aufweisen, angeführt. Eine interessante, in konzentrierten Säure- und Salzlösungen beobachtete Erscheinung beruht sowohl auf dem großen Sorptionsanstieg zahlreicher Kationen (Erdalkali- und Seltenerd-kationen in Perchlorsäure), als auch auf dem plötzlichen Ansteigen der Distributionskoeffizienten der Reihe der Anionenkomplexe mit einem Kationenaustauscher<sup>2-5</sup>. Es zeigen sich Schwierigkeiten beim Vergleich der einzelnen untersuchten Systeme, die mit der Suche nach dem gemeinsamen Parameter für die Bewertung der anormalen Sorption in Zusammenhang stehen.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Problematik der selektiven  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Sc}^{3+}$ - und  $\text{Fe(III)}$ -Sorption in konzentrierten Mineralsäurelösungen sowie die Untersuchung und der Vergleich von Faktoren, die die nähere Erkenntnis und Beurteilung ermöglichen, auf welche Weise die Kationenaustauscherselektivität von den Eigenschaften und der Zusammensetzung der Außenlösung beeinflusst wird.

## EXPERIMENTELLER TEIL

*Verwendeter Ionenaustauscher.* Sämtliche Versuche wurden mit starksaurem Kationenaustauscher (Ostion KS X8, Kapazität 5, 10 mval, bezogen auf 1 g trockenen Kationenaustauscher in  $H^+$ -Form, Körnung im gequollenen Zustand 0,3–0,8 mm) vorgenommen. Das Reinigen wurde auf herkömmliche Weise durchgeführt, wobei der Kationenaustauscher in  $H^+$ -Form bei Raumtemperatur ( $22 \pm 1^\circ C$ ) bis zur Massenkonstanz luftgetrocknet und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wurde. Gleichzeitig mit der Kapazitätsbestimmung wurde die Wasserbestimmung in der bei Raumtemperatur getrockneten Austauschervorratsprobe durchgeführt. Der Gesamtwassergehalt im Kationenaustauscher und der Feuchtigkeitskoeffizient wurden durch Trocknen bei  $105-110^\circ C$  bis zur Massenkonstanz bestimmt.

*Versuchsdurchführung.* In ein 50 ml Polyäthylenfläschen wurden  $200 \pm 1$  mg bei Raumtemperatur getrockneter Kationenaustauscher eingewogen und nach Zugabe von 10,0 ml Säurelösung, 1,0 ml  $Ca^{2+}$ ,  $Sc^{3+}$ - und  $Fe(III)$ -Lösung in der Säure von gleicher Konzentration wird 24 Stunden bei Raumtemperatur ( $22 \pm 1^\circ C$ ) geschüttelt. Das Lösungsgesamtvolumen wird mit Bezug auf das mit dem Kationenaustauscher sorbierte Lösungsmittel korrigiert<sup>6</sup>. Eine präzisere Einstellung der Temperatur war nicht erforderlich, da die Lösungsdichte bei Temperaturänderungen um  $1^\circ C$  nur in Grenzen von 0,1–0,2% schwankt und der Temperaturkoeffizient der Kationenaustauscherquellung sehr gering ist<sup>7</sup>. Nach der Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Ionenaustauscher und der Lösung (24 Std.) wird der Gehalt an Metallionen in der wäßrigen Phase ermittelt, wobei beim  $Ca^{2+}$  die Bestimmung nach Verdampfen des Säureüberschusses, beim  $Sc^{3+}$  und  $Fe(III)$  durch direkte Aktivitätsmessung in der Lösung durchgeführt wird.

Der Distributionskoeffizient wird als Verhältnis der Gesamsubstanzmenge in der Austauscherphase bestimmt.

Der  $Ca^{2+}$ -Distributionskoeffizient wird aus der Beziehung

$$D_g = M_{HR} \cdot V / M_{H_2O} \cdot G \quad (1)$$

berechnet, wo  $M_{HR}$  und  $M_{H_2O}$  die  $Ca^{2+}$ -Gesamtmenge in der Austauscher- und wäßrigen Phase,  $V$  das Volumen der wäßrigen Phase in Millilitern und  $G$  die Masse des trockenen Kationenaustauschers in Gramm bedeuten, wobei  $G$  durch Multiplizieren der Einwaage des bei Raumtemperatur getrockneten Kationenaustauschers mit dem Feuchtigkeitskoeffizienten berechnet wird.

Der Distributionskoeffizient von  $Sc^{3+}$  und  $Fe(III)$  wird aus der Beziehung

$$D_g = \frac{(\text{imp/min/ml vor dem Gleichg.} - \text{imp/min/ml nach dem Gleichg.})}{(\text{imp/min/ml nach dem Gleichg.})} \cdot \frac{V}{G} \quad (2)$$

berechnet, wo  $V$  das Volumen der wäßrigen Phase in ml und  $G$  die Masse des trockenen Kationenaustauschers in Gramm bedeuten.

Zur  $Ca^{2+}$ -Bestimmung sowohl in  $0,05M-Ca(ClO_4)_2$ ,  $0,05M-CaCl_2$ - und  $0,05M-Ca(NO_3)_2$ -Stammlösungen als auch in der wäßrigen Phase diente die Methode der Atomabsorption.

Die radioaktiven  $^{46}Sc$ -Arbeitslösungen wurden aus einem handelsüblichen  $ScCl_3$ -Präparat (DDR) durch Verdampfen und Lösen in der entsprechenden Säure hergestellt. Die  $^{46}Sc$ -Konzentration in der Arbeitslösung belief sich in  $0,1M$  Säure auf  $1,75 \cdot 10^{-6}M-Sc$ . Die spezifische Aktivität der  $^{46}Sc$ -Lösung betrug  $0,114 \mu Ci/ml$ . Die radioaktive  $^{55}Fe$ - und  $^{59}Fe$ -Arbeitslösungen wurden aus dem handelsüblichen  $FeCl_3$ -Präparat (UdSSR) durch Verdampfen und Lösen in der entsprechenden Säure hergestellt. Die  $^{55}Fe$ - und  $^{59}Fe$ -Konzentration in der Arbeitslösung betrug

in 0,1M Säure  $1,7 \cdot 10^{-3}$  M-Fe(III). Die spezifische Aktivität der  $^{55}\text{Fe}$ - und  $^{59}\text{Fe}$ -Lösung betrug  $2\mu\text{Ci/ml}$ . Die Gammastrahlung wurde mit Hilfe der Tesla-Sonde NAQ 231 zusammen mit dem Rechner "Va-M-15D Vakutronik" (DDR) gemessen.

In den verwendeten Reagentien wurde der Gehalt an Verunreinigungen bestimmt und die entsprechende Korrektur durchgeführt.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Bereich kleiner Perchlorsäure-, Chlorwasserstoffsäure-, Salpetersäure- und Schwefelsäurekonzentrationen (bis zu 2M) zeigen die Werte der Distributionskoeffizienten für  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen, deren Interaktionen mit  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_3^-$  unter den gegebenen Bedingungen sehr schwach sind, nur geringe Abweichungen in den Lösungen dieser Säuren (Abb. 1). Die in Erscheinung tretenden Differenzen können durch die geringen Unterschiede in den Werten der Aktivitätskoeffizienten der am Austausch beteiligten Substanzen verursacht werden.

Andererseits zeigen  $\text{Sc}^{3+}$ - und Fe(III)-Ionen, die Chlor- und Sulfatkomplexe bilden können, in Chlorwasserstoff- und Schwefelsäurelösungen bei niedrigeren Konzentrationen kleinere Sorption (Abb. 2 und 3). Chlor- und Sulfatkomplexe

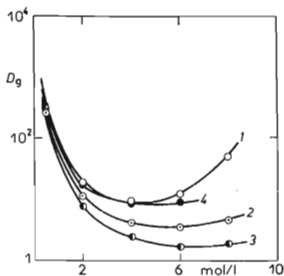


ABB. 1

Abhängigkeit des  $\text{Ca}^{2+}$ -Distributionskoeffizienten von der Säurekonzentration

Kurve 1  $\text{HClO}_4$ , 2  $\text{HCl}$ , 3  $\text{HNO}_3$ ,  
4  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

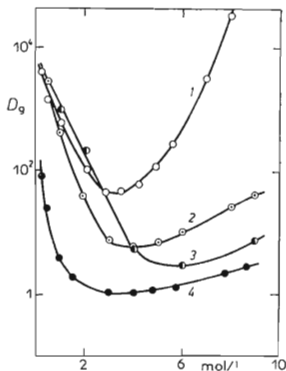


ABB. 2

Abhängigkeit des  $\text{Sc}^{3+}$ -Distributionskoeffizienten von der Säurekonzentration

Kurve 1  $\text{HClO}_4$ , 2  $\text{HCl}$ , 3  $\text{HNO}_3$ ,  
4  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

dieser Metallionen werden demnach vom Kationenaustauscher relativ schwächer sorbiert. Die geringe Sorption aus Chlorwasserstoff- und Schwefelsäurelösungen bei der Konzentration bis 2M schließt die Möglichkeit einer starken Sorption der Fe(III)-Ionen als Chlor- und Sulfatkomplexe bei merklich hohen Konzentrationen dieser Säuren nicht aus (Abb. 3).

In konzentrierten Perchlorsäure-, Chlorwasserstoffsäure-, Salpetersäure- und Schwefelsäurelösungen zeigen die  $\text{Ca}^{2+}$ -,  $\text{Sc}^{3+}$ - und Fe(III)-Ionen, besonders im Konzentrationsbereich von 6–9M, große Sorptionsunterschiede. Wie der Vergleich der Distributionskoeffizientenwerte zeigt, werden die Fe(III)-Ionen bei hohen Säurekonzentrationen aus einer Chlorwasserstoffsäure- und Schwefelsäurelösung stärker sorbiert als aus einer Perchlorsäure- oder Salpetersäurelösung, demgegenüber werden die  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Sc}^{3+}$ - Ionen eher aus Perchlor- und Chlorwasserstoffsäure sorbiert.

Die Werte der  $\text{Ca}^{2+}$ - und besonders der  $\text{Sc}^{3+}$ -Distributionskoeffizienten unterscheiden sich in diesen Säuren markant. So ist in 8M- $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  für  $\text{Ca}^{2+}$   $\log D_g = 1,68, 0,65, 0,26$  und für  $\text{Sc}^{3+}$   $\log D_g = 4,50, 1,42, 0,70$ .

Beim Übergang aus verdünnten in konzentrierte Säurelösungen machen sich beim Austauscherprozeß folgende Faktoren markant geltend: Mit dem Wasseraktivitätsabsinken<sup>8</sup> und bei Ionenkonzentrationsanstieg stellt sich eine markante Strukturzerstörung des Wassers ein, die Ionenhydratation erfolgt vollständig und die Interaktion zwischen Wasser und Ionen wird weniger wichtig.

Die Aktivität des Wassers in der 2M- $\text{HClO}_4$ -,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -,  $\text{HCl}$ - und  $\text{HNO}_3$ -Lösung beträgt in der 2M-Lösung  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,905, 0,903, 0,913$  und  $0,920$ , in der 5M Lösung  $0,597, 0,602, 0,700, 0,744$  und in der 10M Lösung  $0,046, 0,108, 0,288, 0,436$ .

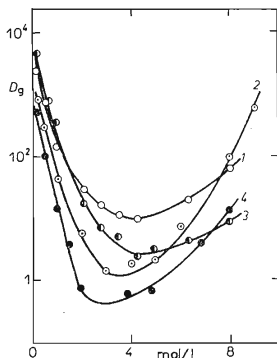


ABB. 3  
Abhängigkeit des Fe(III) Distributionskoeffizienten von der Säurekonzentration  
Kurve 1  $\text{HClO}_4$ , 2  $\text{HCl}$ , 3  $\text{HNO}_3$ ,  
4  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

In konzentrierten Elektrolytenlösungen wird die Zahl der Ionen mit entgegengesetzter Ladung in der Nähe des gegebenen Ions merklich erhöht, so daß die Interaktion zwischen Kationen und Anionen sowohl in der wäßrigen als auch in der Austauscherphase an Bedeutung gewinnt. Hiezu trägt auch die teilweise Ionenhydratation und das Permittivitätsabsinken der Lösung bei.

Wie also als Ergebnis des Einwirkens dieser Faktoren (Dehydratation, niedrige Permittivität, hohe Elektrolytenkonzentration) erwartet werden kann, wird durch die Austauscherphase die Bildung von Ionenpaaren und Komplexen unterstützt. Es wurde festgestellt<sup>5</sup>, daß die Bildung der Ionenpaare in der Austauscherphase bei weitem markanter ist als in der Außenlösung. Dies würde dann dadurch in Erscheinung

TABELLE I

Mittlere Säureaktivitätskoeffizienten ( $\gamma_{\pm}$ )

Säuremolarität	HClO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0,1	0,803	0,796	0,790	0,265
1,0	0,832	0,812	0,725	0,131
2,0	1,125	1,033	0,809	0,129
4,0	3,000	1,962	1,157	0,199
6,0	13,0	4,30	1,607	0,389
8,0	87,0	9,42	2,08	0,802
10,0	976	20,3	2,52	1,610

TABELLE II

Zusammensetzung der Austauscherphase des Kationenaustauschers in 10M Chlorwasserstoffsäure, bezogen auf 1 mval HR

HR + HCl + Fe(III)		HR + HCl	$\Delta$ $\mu$ mol Cl	Verhältnis Fe : Cl
$\mu$ mol Fe	$\mu$ mol Fe(III)			
27,0	840	720	120	1 : 4,45
27,0	830	711	119	1 : 4,40
27,0	830	720	110	1 : 4,09
30,0	840	711	129	1 : 4,30
30,0	840	720	120	1 : 4,00
30,0	830	711	119	1 : 3,99
30,0	830	720	110	1 : 3,67

treten, daß der Sorptionsmechanismus der Austauscherphase dem Mechanismus der Lösungsmittelextraktion sehr ähnlich wäre.<sup>9</sup>

Das starke Ansteigen der Distributionskoeffizienten im Bereich von 5–9M-HClO<sub>4</sub> ist leicht begreiflich, wenn neben dem Extraktionsprozeß auch die Elektrolyten-sorption in Betracht gezogen wird<sup>10–14</sup>. Bei hoher Perchlorsäure-, Chlorwasserstoffsäure-, Salpetersäure- und Schwefelsäurekonzentration zeigt sich eine Relation zwischen der Sorptionsreihenfolge (den Distributionskurven) und dem Verlauf der mittleren Aktivitätskoeffizienten der entsprechenden Säuren (Abb. 1–3, Tab. I). Im Konzentrationsbereich von 5–9M Säure bei der gegebenen Säurekonzentration sinken die Ca<sup>2+</sup>-Distributionskoeffizienten ( $D_{g,HClO_4} > D_{g,HCl} > D_{g,HNO_3}$ ) und Sc<sup>3+</sup> ( $D_{g,HClO_4} > D_{g,HCl} > D_{g,HNO_3} > D_{g,H_2SO_4}$ ) in gleicher Reihenfolge wie die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\pm HClO_4} > \gamma_{\pm HCl} > \gamma_{\pm HNO_3} > \gamma_{\pm H_2SO_4}$ .

Eine markantere Abweichung von der üblichen Sorptionsreihenfolge HClO<sub>4</sub> > > HCl > HNO<sub>3</sub> > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann bei den Fe(III)-Ionen beobachtet werden. Eine allgemeine und einheitliche Erklärung dieser Erscheinung abzugeben, ist scheinbar sehr schwierig, wenn man in Betracht zieht, daß Fe(III) in der Lösung unter den gegebenen Bedingungen überwiegend in Form negativ geladener Chlor-, ggf. Sulfatkomplexe existiert. Die Möglichkeit, daß die R—SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppe des Kationenaustauschers im starksauren Medium durch Protonisierung in R—SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> übergeht, so daß FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> selektiv sorbiert werden kann, wird scheinbar durch die Tatsache widerlegt, daß dieser Komplex aus einer konzentrierten LiCl-Lösung stärker sorbiert wird als aus einer HCl-Lösung<sup>3</sup>. Auch die Ansicht, daß die starke Sorption von Anionenkomplexen durch einen Kationenaustauscher in Relation zur starken Sorption durch einen Anionenaustauscher steht, ist wahrscheinlich unrichtig. Wie durch spektrophotometrische Angaben<sup>5</sup> aufgezeigt wird, ist die anormale Fe(III)-Sorption durch einen Kationenaustauscher in konzentrierten wäßrigen HBr- und LiBr-Lösungen durch FeBr<sub>4</sub><sup>-</sup>-Bildung in diesen Lösungen und durch die Extraktion der Ionenpaare Li<sup>+</sup>FeBr<sub>4</sub><sup>-</sup> und H<sup>+</sup>FeBr<sub>4</sub><sup>-</sup> in der Austauscherphase bedingt.

Die Analyseergebnisse bei der Ermittlung der Zusammensetzung der Austauscherphase (Kationenaustauscher im Gleichgewicht mit FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen in konz. HCl und Kationenaustauscher im Gleichgewicht mit nur einer konzentrierten HCl-Lösung von gleicher Konzentration) deuten auf größere Cl<sup>-</sup>-Mengen hin, die durch einen Kationenaustauscher in Gegenwart von FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> in der Außenlösung sorbiert wurden (Tab. II). Voraussetzungen gemäß entspricht diese Differenz im Gesamtchloridgehalt den Chloriden, die in Form von FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> in die Austauscherphase übergehen. Das gefundene Verhältnis Fe : Cl (Tab. II) steht in guter Übereinstimmung mit der Voraussetzung, daß die erhöhte Fe(III)-Ionendistribution an die Extraktion des Ionenpaares H<sup>+</sup>FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> geknüpft ist.

Bei analog durchgeführten Versuchen mit konzentrierter Perchlorsäure zeigt die Analyse der Austauscherphase, daß der ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Gehalt im Kationenaustauscher von der Gegenwart der Fe(III)-Ionen in der Außenlösung praktisch unabhängig ist.

Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Voraussetzung, daß die erhöhte Sorption der  $M^{2+}$ - und  $M^{3+}$ -Kationen in konzentrierter Perchlorsäure an starke Interaktionen dieser Kationen mit  $R-SO_3^-$ -Gruppen des Kationenaustauschers geknüpft ist.

Durch die erhöhte Sorption von  $Ca^{2+}$ -,  $Sc^{3+}$ - und  $Fe(III)$ -Kationen durch einen Kationenaustauscher im Medium konzentrierter Säuren (z.B. von  $HClO_4$ ,  $HCl$ ), wird deren chromatographische Trennung von Kationen, die unter den gegebenen Bedingungen keine selektive Sorption aufweisen, ermöglicht. In konzentrierten Säuren sind die Separationsfaktoren ziemlich günstig, beispielsweise für die Trennung des  $Sc^{3+}$  von  $Al^{3+}$ , wobei jedoch stark konzentrierte Lösungen bei der Trennung gewisse Schwierigkeiten bereiten.

#### LITERATUR

1. Samuelson O., Djurfeldt R.: Acta Chem. Scand. 4, 165 (1950).
2. Samuelson O., Djurfeldt R.: Acta Chem. Scand. 16, 678 (1962).
3. Kraus K. H., Nelson F.: J. Am. Chem. Soc. 81, 3204 (1959).
4. Irving H., Woods G. T.: J. Chem. Soc. 1963, 939.
5. Boyd G. E., Larson Q. V.: Inorg. Chem. 3, 1437 (1964).
6. Šimek M.: diese Zeitschrift 35, 2275 (1970).
7. Gregor H. P.: J. Colloid Sci. 6, 304 (1951).
8. Marcus Y., Kertes A.: *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*. Wiley-Interscience, London 1969.
9. Choppin G. R., Dinius R. H.: Inorg. Chem. 1, 140 (1962).
10. Šimek M.: diese Zeitschrift 38, 2908 (1973).
11. Šimek M.: diese Zeitschrift, im Druck.
12. Šimek M.: diese Zeitschrift, im Druck.
13. Šimek M.: Chem. zvesti, im Druck.
14. Nelson F., Michelson D. C.: J. Chromatog. 25, 414 (1966).

Übersetzt von K. Grundfest.