

KATIONENAUSTAUSCHERSELEKTIVITÄT UND SORPTION VON ANIONENKOMPLEXEN IM GEMISCHTEN MEDIUM VON PERCHLOR- UND CHLORWASSERSTOFFSÄURE

M. ŠIMEK

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

Eingegangen am 4. Dezember 1973

Es wurde die Distribution von Sc^{3+} - und Fe(III) -Ionen zwischen der Austauscherphase eines stark sauren Kationenaustauschers und konzentrierten Perchlorsäure- und Chlorwasserstoffsäurelösungen mit verschiedenem Essigsäure- und Äthanolgehalt untersucht. Der gefundene charakteristische Distributionskurvenverlauf entspricht dem unterschiedlichen Sorptionsmechanismus. In verdünnten Säurelösungen wird das Austauschergleichgewicht überwiegend durch einfachen Kationenaustausch von H^+ für Fe(III) und Sc^{3+} ermittelt. In konzentrierten Lösungen machen sich hierbei Interaktionen der Kationen mit den Austauscherfunktionsgruppen und Eindringen des Elektrolyten in die Austauscherphase erheblich geltend. Absinken der Lösungspermeabilität bei geringer Ionenstärke führt in den Fällen zum Anwachsen der Distributionskoeffizienten, wenn die Kationen unter den gegebenen Bedingungen keine Anionenkomplexe bilden. In Gegenwart eines organischen Lösungsmittels bei hoher Elektrolytenkonzentration wird im allgemeinen die Sorption der Sc^{3+} - und Fe(III) -Ionen erhöht.

Die meisten Angaben hinsichtlich der selektiven Sorption mit einem Kationenaustauscher aus konzentrierten Perchlorsäure- und Lithiumperchloratlösungen beziehen sich auf Alkalimetall-, Erdalkali-, Lanthanid- und Actinidionen¹⁻⁵. Die Angaben verschiedener Autoren hinsichtlich einzelner Ionen sind nur selten für Austauscher mit dem gleichen Vernetzungsgrad zugänglich, so daß ein gegenseitiger Vergleich schwierig ist. Auch Informationen bezüglich Austauschergleichgewichte in einer Chlorwasserstoffsäurelösung weisen auf das deutliche Anwachsen der Distributionskoeffizienten einiger Kationen beim Wachsen der Elektrolytengrundkonzentration hin^{3,4}. Die Angaben hinsichtlich der dreiwertigen Kationen sind lediglich für Kationenaustauscher mit dem Vernetzungsgrad 4 X und 12 X zugänglich und zeigen analogen Verlauf^{2,5,6-9}.

Diese Arbeit ist auf die Untersuchung der anormalen Sc^{3+} - und Fe(III) -Ionen-sorption im Medium konzentrierter Perchlor- und Chlorwasserstoffsäure und in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels gerichtet. Bisher wurde auch der Kationensorption mit einem Kationenaustauscher aus gemischten Medien konzentrierter Elektrolyten wenig Aufmerksamkeit geschenkt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendeter Austauscher. Sämtliche Versuche wurden mit dem starksauren Kationenaustauscher (Ostion KS X8, Kapazität 5,10 mval auf 1 g getrockneten Kationenaustauscher in H^+ -Form,

Körnig im gequollenen Zustand 0,3–0,8 mm) durchgeführt. Das Reinigen wurde auf übliche Weise vorgenommen und der Kationenaustauscher wurde dann bei Raumtemperatur ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) bis zur Massenkonstanz luftgetrocknet und in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. 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 $105\text{--}110^\circ\text{C}$ bis zur Massenkonstanz bestimmt.

Die radioaktiven ^{46}Sc -Arbeitslösungen wurden aus dem handelsüblichen ScCl_3 -Präparat (DDR) durch Verdampfen und Lösen in Perchlor- und Chlorwasserstoffsäure hergestellt. Die ^{46}Sc -Konzentration in der Arbeitslösung betrug $1 \cdot 10^{-3}\text{M-Sc}^{3+}$ in 0,1M Säure. Die spezifische ^{46}Sc -Lösungsaktivität belief sich auf $0,114 \mu\text{Ci/ml}$. Die radioaktiven ^{55}Fe - und ^{59}Fe -Arbeitslösungen wurden aus einem handelsüblichen FeCl_3 -Präparat (UdSSR) durch Verdampfen und Lösen in Perchlor- und Chlorwasserstoffsäure hergestellt. Die ^{55}Fe - und ^{59}Fe -Konzentration in der Arbeitslösung betrug $1 \cdot 10^{-2}\text{M-Fe}^{3+}$ in 0,1M Säure, die spezifische Aktivität der ^{55}Fe - und ^{59}Fe -Lösung $2 \mu\text{Ci/ml}$. Die Gamma-Strahlung wurde mit Hilfe der Sonde „Tesla NAQ 232“ zusammen mit dem Rechner „VA-M-15D Vakutronik“ (DDR) gemessen.

Die Perchlorsäure- und Chlorwasserstoffsäurelösungen im gemischten Medium wurden aus 10M-HClO_4 - und 10M-HCl -Stammlösungen durch Mischen mit der berechneten Menge von Wasser und dem organischen Lösungsmittel von bekanntem Wassergehalt hergestellt.

Versuchsdurchführung. In ein 50 ml-Polyäthylenfläschchen werden 200 ± 1 mg bei Raumtemperatur getrockneter Kationenaustauscher eingewogen und mit 10,0 ml Säurelösung, 1,00 ml Sc^{3+} - und Fe(III) -Lösung in der Säure mit gleicher Konzentration versetzt, worauf 24 Stunden bei Raumtemperatur ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) geschüttelt wird. Der Gesamtlösungsgehalt wird mit Bezug auf das vom Kationenaustauscher sorbierte Lösungsmittel korrigiert⁷. Eine präzisere Temperaturbestimmung ist nicht erforderlich, da sich die Lösungsdichte bei Temperaturänderungen von 1°C nur um $0,1\text{--}0,2\%$ ändert und der Temperaturkoeffizient der Kationenaustauscherquellung sehr geringfügig ist⁸. Nach der Gleichgewichtseinstellung zwischen Austauscher und Lösung wird der Sc^{3+} - und Fe(III) -Gehalt in der wäßrigen Phase durch Messen der Lösungsaktivität bestimmt.

Der Sc^{3+} - und Fe(III) -Distributionskoeffizient wird aus der Gleichung

$$D_g = \left[\frac{(\text{imp/min/ml vor dem Gleichgewicht} - \text{imp/min/ml nach dem Gleichgewicht})}{(\text{imp/min/ml nach dem Gleichgewicht})} \right] \cdot V/G \quad (1)$$

berechnet, wo V das Volumen der wäßrigen Phase (ml) und G die Masse des trockenen Kationenaustauschers (g) bezeichnet. Der G -Wert wird durch Multiplizieren der Einwaage des bei Raumtemperatur getrockneten Kationenaustauschers mit dem Feuchtigkeitskoeffizienten berechnet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Verlauf der Distributionskurven, die die Abhängigkeit der Fe(III) - und Sc^{3+} -Ionensorption mit einem starksauren Kationenaustauscher im Medium von Perchlor- und Chlorwasserstoffsäure sowie des organischen Lösungsmittels erfassen, kann in drei Teile geteilt werden (Abb. 1–3). Der erste Teil ist durch ein kontinuierliches Absinken der Fe(III) - und Sc^{3+} -Kationendistribution charakterisiert, wie dies dem Verlauf des einfachen Austausches der Fe(III) - und Sc^{3+} -Kationen für H^+ -Kationen bei steigender Perchlorsäure- oder Chlorwasserstoffsäurekonzentration entspricht. Durch den Übergang aus dem wäßrigen ins gemischte Medium erfolgt

eine markante Verschiebung der Austauschgleichgewichte. Die Werte der Distributionskoeffizienten für Fe(III) sinken nicht in allen Fällen mit steigendem Gehalt an organischem Lösungsmittel, sondern nur in Gemischen mit Chlorwasserstoffsäure (Abb. 2b, 3). Im gleichen Maß, wie die mittlere Lösungspermittivität sinkt, wächst die

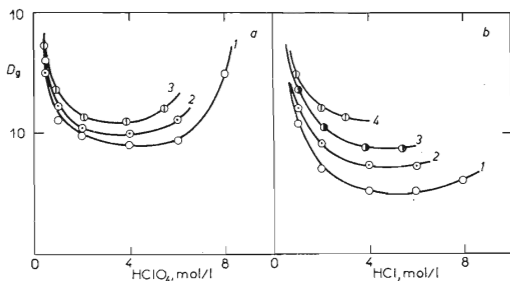


ABB. 1

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

a Perchlorsäure; 1 0%, 2 20%, 3 40% Essigsäure; b Chlorwasserstoffsäure; 1 0%, 2 20%, 3 40%, 4 60% Essigsäure.

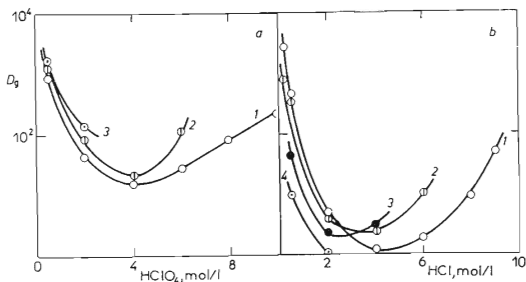


ABB. 2

Abhängigkeit des Fe(III)-Distributionskoeffizienten von der Säurekonzentration

a Perchlorsäure; 1 0%, 2 40%, 3 80% Essigsäure; b Chlorwasserstoffsäure; 1 0%, 2 40%, 3 60%, 4 80% Essigsäure.

Stabilität der Anionenkomplexe des Eisens und das Komplexgleichgewicht zeigt mehr und mehr das Übergewicht über das Austauschgleichgewicht in der Richtung der Fe(III)-Desorption. Im Gemisch mit Perchlorsäure (Abb. 2a) ist, ähnlich wie beim Sc^{3+} , der Verlauf umgekehrt. Bei den Sc^{3+} -Ionen äußert sich die Verminderung des Wassergehaltes im Mischlösungsmittel und das Sinken der Lösungspermittivität durch merkliches Ansteigen der Distributionskoeffizienten. In diesem Fall werden durch die Senkung der Permittivität die Interaktionen besonders in der Austauschphase verstärkt und das Austauschgleichgewicht wird in der Richtung zu den erhöhten Sc^{3+} -Sorptions verschoben.

Im zweiten Teil durchläuft die Distributionskurve ein Minimum. Das Minimum auf den Sorptionskurven der Fe(III)-Ionen liegt im Konzentrationsbereich von 4–4,5M Perchlor- und Chlorwasserstoffsäure und mit dem Absinken der Lösungspermittivität verschiebt es sich mäßig zu den geringeren Säurekonzentrationen hin, wobei gleichzeitig der Wert der Distributionskoeffizienten für das Minimum bis auf nur einen Fall steigt. Das Sorptionsminimum der Sc^{3+} -Ionen liegt bei dem etwas höheren Konzentrationsbereich von 4,5–5M- HClO_4 und HCl. Der Einfluß des organischen Lösungsmittels auf die Verschiebung des Minimums ist analog wie bei Fe(III), jedoch weniger deutlich.

Der dritte Teil der Distributionskurven ist durch einen markanten Aufstieg, der durch Selektivsorptions der Metallionen in der Lösung der konzentrierten Säuren bedingt ist, charakterisiert. Durch die Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wird diese Sorptionsart im allgemeinen erhöht. Der Vergleich der Lösungsmittelsysteme (H_2O -ÄthOH, H_2O -HAc) deutet darauf hin, daß die Unterschiede in den Werten der Distributionskoeffizienten in HAc geringer sind als die entsprechenden Unterschiede in den Permittivitäten des Mediums. Von der Zugabe eines organischen Lösungsmittels in die Säurelösung wird in Perchlorsäure geringere Erhöhung der

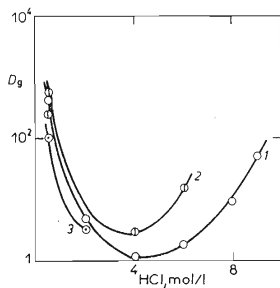


ABB. 3
Abhängigkeit des Fe(III)-Distributionskoeffizienten
von der Chlorwasserstoffsäurekonzentration
1 0%, 2 40%, 3 80% Äthanol.

Sc³⁺- und Fe(III)-Sorption hervorgerufen als in Chlorwasserstoffsäure. In konzentrierten Perchlorsäurelösungen ist die Aktivität des Wasser und die Kationenhydratation kleiner als in Chlorwasserstoffsäure gleicher Konzentration, wobei in Gegenwart von Essigsäure oder Äthanol im Perchlorsäuresystem relativ kleinere Änderungen verursacht werden.

Bei Berührung des Kationenaustauschers mit der konzentrierten Lösung einer starken Säure erfolgt markantes Eindringen des Elektrolyten, der sich am Austausch in die Austauscherphase nicht beteiligt, wobei sich diese Sorption beim Übergang in das Mischmedium noch weiter erhöht^{10,11}. So enthält die Austauscherphase für einen starksauren Kationenaustauscher mit 8% Divinylbenzol im Medium von 7M-HClO₄ und 8M-HCl ungefähr die gleiche äquivalente Menge der R-SO₃H-Gruppe wie die Perchlor- und Chlorwasserstoffsäure. Im gleichen Medium von 10M-HClO₄ übersteigt die Menge der sorbierten Säure bereits das Doppelte der Kationenaustauscherkapazität. Diese Elektrolytensorption in konzentrierten Säurelösungen ist von einem markanten Absinken des Wassergehaltes in der Austauscherphase, beispielsweise von 14,3 mol H₂O in Wasser auf 3,80 mol H₂O in der 10M-HClO₄-Lösung und auf 6,25 mol H₂O in der 10M-HCl-Lösung begleitet^{10,11}. Von dem sukzessiven Ersatz des Wassers durch das organische Lösungsmittel und die erhöhte Elektrolytenkonzentration werden die Eigenschaften sowohl der Außenlösung als auch die der Austauscherphase beeinflusst. Das Absinken der Wasseraktivität führt zur stufenweisen Kationendehydratation und zum markanten Anwachsen der Interaktionen zwischen den Ionen⁷. Die Solvatisierung und Bildung der Komplexe spielt danach bei den Austauschgleichgewichten im Mischmedium eine sehr wichtige Rolle.

Fe(III)- und Sc³⁺-Ionen zeigen in Perchlorsäurelösungen mit einer 4–6M übersteigenden Konzentration ein erhebliches Ansteigen der Distributionskoeffizienten (Abb. 1a, 2a). Bei diesen dreiwertigen Kationen erfolgt bei niedriger Wasseraktivität in konzentrierter Perchlorsäure eine teilweise Dehydratation. Dieser Wasserverlust aus den Hydratationshüllen kann besonders in Gegenwart anderer Solvatisierungsmittel, wie beispielsweise des R-SO₃⁻-Austauscheranions, das zum Ersatz des Hydratisierungswassers befähigt ist, erwartet werden. So erfolgt primäre Interaktion zwischen Sc³⁺-Kationen und R-SO₃⁻-Gruppen, die sich in ziemlich hohen Werten der Distributionskoeffizienten äußert. Andererseits bilden Ionen, die ihre primäre Hydratationshülle unter den gegebenen Bedingungen nicht verlieren, entweder aus kinetischen Gründen (Cr³⁺) oder zufolge starker Interaktion zwischen Kation und Wasser (Al³⁺, Be²⁺), keine derartige Bindung mit R-SO₃-Gruppen und werden vom Kationenaustauscher selbst aus konzentrierter Perchlorsäure nicht sorbiert⁵.

Der Vergleich der Distributionskurven im Perchlorsäure- und Chlorwasserstoffsäuremedium deutet auf merkliche Unterschiede zwischen diesen Systemen hin. In Chlorwasserstoffsäurelösungen können allgemein niedrigere Distributionskoeffizienten als in Perchlorsäurelösungen erwartet werden. Dieses Verhalten ist als durch stärkere Interaktionen von M³⁺ mit Cl⁻ bedingtes Ergebnis der Verschiebung der

Austauschgleichgewichte zu werten. Fe(III)-Ionen zeigen in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure eine anormal hohe Sorption, auch wenn unter den gegebenen Bedingungen die Bildung von Anionenchlorokomplexen überwiegt. Die Erklärung des ungewöhnlichen Fe(III)-Verhaltens muß im Zusammenhang mit dem Eindringen des Elektrolyten in die Austauscherphase^{10,11} und im Charakter der sorbierten Substanzen gesucht werden. Durch die hohe Elektrolytenkonzentration und die niedrige Permittivität der Austauscherphase wird die Ion-Ion-Interaktion und die Bildung der Ionenpaare erhöht. Die Aktivität des Wassers und der Ionen in der Austauscherphase wird dann in entsprechender Weise vermindert, es erfolgt ein merkliches Absinken des Donnan-Potentials und weitere Elektrolytensorption.

Die Anionenkomplexe, z.B. $ZnCl_4^{2-}$, $CdCl_4^{2-}$ und $HgCl_4^{2-}$ mit höherer Ladung als der von $FeCl_4^-$ zeigt in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure keine erhöhte Sorption⁵. In diesem Fall erweist sich das Donnan-Potential beim Auslaugen weit wirkungsvoller. Diese Komplexanionen sind aus der Außenlösung in die Austauscherphase mit Rücksicht auf die höhere Permittivität dieser Phase und ihr größeres Hydrationsvermögen schwieriger extrahierbar. Demgegenüber zeigt das Anion $SbCl_6^-$ als großes Anion mit kleiner Ladung von der angeführten Chlorokomplexgruppe die höchsten Distributionskoeffizienten in Chlorwasserstoffsäure.

LITERATUR

1. Whitney D. C., Diamond R. M.: *Inorg. Chem.* 2, 1284 (1963).
2. Chopin G. R., Dinius R. H.: *Inorg. Chem.* 1, 140 (1962).
3. Nelson F., Kraus K. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2978 (1955).
4. Diamond R. M.: *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2978 (1955).
5. Nelson F., Kraus K. A.: *J. Chromatog.* 13, 503 (1964).
6. Diamond R. M., Seaborg G. T.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1461 (1954).
7. Šimek M.: diese Zeitschrift 35, 2275 (1970).
8. Gregor H. P.: *J. Colloid Sci.* 6, 304 (1951).
9. Yoshino Y., Kurimura Y.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 30, 563 (1957).
10. Šimek M.: diese Zeitschrift 39, 417 (1974).
11. Šimek M.: diese Zeitschrift 39, 425 (1974).

Übersetzt von K. Grundfest.