

CHROM. 7972

ZUR SELEKTIVITÄT DES KATIONENAUSTAUSCHS AN KRISTALLINEN Ce(IV)-PHOSPHAT-SULFATEN

KARL-HEINZ KÖNIG

Institut für anorganische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main (B.R.D.)

SUMMARY

On the selectivity of the cation exchange on crystalline Ce(IV) phosphate-sulphates

The cation-exchange selectivity of crystalline cerium(IV) phosphate-sulphates is discussed. Examples of practical application in cation separations are given.

EINLEITUNG

Die Untersuchungen der Kationenaustauscheigenschaften kristalliner Ce(IV)-phosphat-sulfate sind mittlerweile in einem Stadium, in dem generelle Aussagen über die Selektivität möglich sind. Ihre Diskussion und Anwendung auf praktische Fragestellungen ist unter Berücksichtigung noch nicht publizierter Ergebnisse Gegenstand dieser Arbeit.

EXPERIMENTELLES

Darstellung kristalliner Ce(IV)-phosphat-sulfate

Kristalline Ce(IV)-phosphat-sulfate entstehen als säulenförmige Kristalle von 0.01 mm Dicke und 0.15 mm Länge bei Zusatz von *o*-Phosphorsäure zu heißen schwefelsauren Lösungen von Ce(IV)-sulfat¹⁻³. Eingehende Untersuchungen dieser Reaktion haben gezeigt, dass durch entsprechende Wahl der Schwefelsäurekonzentration das Verhältnis von Sulfat zu Phosphat in den Fällungen in relativ weiten Grenzen variiert werden kann.

Zusammensetzung und chemische Eigenschaften kristalliner Ce(IV)-phosphat-sulfate

Aus der Analyse lässt sich für die hier interessierenden Verbindungen die Formel $Ce_2(HPO_4)_{3-x}(SO_4)_x \cdot \gamma H_2O$ angeben. Aus dieser Reihe wirken nur diejenigen als Kationenaustauscher, deren Sulfatgehalt $0 < x < 1$ ist. Innerhalb dieser Grenzen zeigen alle Verbindungen das gleiche Röntgenbeugungsdiagramm, das von dem reiner Ce(IV)-phosphate und von dem der höher substituierten Ce(IV)-phosphat-sulfate wesentlich verschieden ist¹.

Austauschverfahren

Der Kationenaustausch der Ce(IV)-phosphat-sulfate wurde im Säulenverfahren und im batch-Verfahren untersucht. Für die Säulenversuche wurden die feinkristallinen Syntheseprodukte in einer Tablettenpresse für die IR-Spektroskopie zu Ta-

blotten gepresst und diese anschliessend in einer Reibschale in säulengerechte Form zerkleinert. (Korndurchmesser 0.62 bis 0.41 mm, entsprechend DIN-Sieb Nr. 20/1171.) Die Packungen in den Austauschsäulen haben 5 mm Durchmesser und 70 mm Länge.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die stöchiometrische Kationenaustauschkapazität ist eine Funktion des Sulfatgehaltes der Verbindungen. In vielen Versuchen konnte sichergestellt werden, dass sie von einem Maximalwert bei kleinem Sulfatgehalt bis auf Null sinkt, wenn eine Phosphatgruppe des Austauschers durch Sulfat ersetzt wird². Zur Betonung dieser Eigenschaften liesse sich die oben angegebene Formel umschreiben in $Ce_2(H_2O)(PO_4)_2 \cdot (HPO_4, SO_4) \cdot 3 H_2O$, wobei die Zahl der Wassermoleküle aus thermogravimetrischen Bestimmungen stammt. Eine endgültige Entscheidung über die Formulierung der Ce(IV)-phosphat-sulfate kann erst nach Abschluss der derzeit laufenden kristallographischen Strukturbestimmung gefällt werden. Für die weitere Diskussion wollen wir die Verbindungen dieses Typs mit "CePS I" bezeichnen.

Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, dass für die Kationenaustauscheigenschaften von CePS I Korrelationen zwischen Kristallstruktur des Austauschers und den Eigenschaften der hydratisierten Ionen bestehen³.

So wird zum Beispiel in 0.01 *N* Perchlorsäure die Sorption der Kationen durch einen Siebeffekt bestimmt, der in befriedigender Weise mit Hilfe der von Kielland⁴ für hydratisierte Ionen angegebenen Parameter a_i interpretiert werden kann. Das Experiment zeigt, dass unter den angegebenen Bedingungen Kationen mit $a_i \leq 6 \text{ \AA}$ vom Austauscher aufgenommen werden, während Kationen mit $a_i \geq 6 \text{ \AA}$ ausgeschlossen werden (Tabelle I).

TABELLE I

KATIONENAUSTAUSCHKAPAZITÄTEN VON CePS I (Ce:PO₄:SO₄ = 2:2.64:0.36) IN 0.01 *N* HClO₄

Berechnete Kapazität: 0.95 mequiv./g. a_i -Werte nach Kielland⁴ (K.-H. König und G. Eckstein³).

Kation	Austauschkapazität (mequiv./g)	a_i (Å)
Ag ⁺	0.90	2.5
Cs ⁺	0.51	2.5
Na ⁺	0.83	4
Sr ²⁺	0.41	5
Ba ²⁺	0.28	5
Ca ²⁺	0.43	6
Co ²⁺	0.04	6
Be ²⁺	0.00	8
Fe ³⁺	0.00	9
Sc ³⁺	0.00	>9
Y ³⁺	0.00	>9
Ce ³⁺	0.00	>9
Sm ³⁺	0.00	>9
Eu ³⁺	0.00	>9
Tb ³⁺	0.00	>9
Tm ³⁺	0.00	>9

TABELLE II

KATIONENAUSTAUSCHKAPAZITÄTEN VON CePS I ($\text{Ce:PO}_4\text{:SO}_4 = 2:2.64:0.36$) IN WÄSSRIGEN LÖSUNGENK.-H. König und G. Eckstein⁵.

Kation	Austausch- kapazität (mequiv./g)	% der maximalen Austausch- kapazität	Kation	Austausch- kapazität (mequiv./g)	% der maximalen Austausch- kapazität
Li ⁺	0.70	73.7	Mn ²⁺	0.65	68.4
Na ⁺	0.81	85.3	Pb ²⁺	0.86	90.6
K ⁺	0.78	82.2	Sc ³⁺	0.000	0.0
Rb ⁺	0.73	76.9	Y ³⁺	0.064	6.7
Cs ⁺	0.51	53.7	La ³⁺	0.18	18.9
NH ₄ ⁺	0.76	80.0	Ce ³⁺	0.22	23.2
Ag ⁺	0.85	89.6	Pr ³⁺	0.19	20.0
Tl ⁺	0.74	78.0	Nd ³⁺	0.18	18.9
Be ²⁺	0.004	0.4	Sm ³⁺	0.17	17.9
Mg ²⁺	0.10	10.5	Eu ³⁺	0.15	15.8
Ca ²⁺	0.75	79.0	Gd ³⁺	0.12	12.6
Sr ²⁺	0.72	75.8	Tb ³⁺	0.12	12.6
Ba ²⁺	0.14	14.7	Dy ³⁺	0.10	10.5
Zn ²⁺	0.65	68.4	Ho ³⁺	0.091	9.6
Cd ²⁺	0.53	55.8	Er ³⁺	0.084	8.8
Hg ²⁺	0.35	36.9	Tm ³⁺	0.078	8.2
Ni ²⁺	0.09	9.5	Yb ³⁺	0.078	8.2
Co ²⁺	0.53	55.8	Lu ³⁺	0.062	6.5

Dieser Siebeffekt verschwindet mit abnehmender Säurekonzentration der Salzlösungen, so dass aus normal wässrigen Lösungen auch Ionen mit $a_i > 6 \text{ \AA}$ absorbiert werden, wie dies in Tabelle II für eine grosse Zahl von Kationen gezeigt wird⁵. Unter diesen Bedingungen werden auch Seltenerd-kationen absorbiert. Nicht absorbiert wird das Sc^{3+} , das starker Hydrolyse unterliegt, und Be^{2+} , das stabile, grossvolumige Aquokomplexe bildet.

In den Reihen der Alkalimetalle und der Erdalkalien treten Austauschmaxima bei Natrium und Calcium auf. Dies wurde in Säulenexperimenten bestätigt, bei denen die Selektivitätsreihen $\text{Na} > \text{K} > \text{Li}$ und $\text{Sr, Ba} > \text{Ca} > \text{Mg}$ erhalten wurden⁶.

Besonders instruktiv ist der Gang des Austauschs der dreiwertigen Lanthanidionen, der in Fig. 1 gezeigt ist. Aus wässrigen Lösungen der Nitrats steigt die Aufnahme gegenläufig zur Lanthanidenkontraktion vom Lu^{3+} (0.062 mequiv./g) zum Ce^{3+} (0.22 mequiv./g) an⁵.

Für das Verständnis dieser stetigen Sequenz liefert schon die zur Lanthanidenkontraktion inverse Hydratation eine plausible Grundlage⁷. Es zeigte sich darüberhinaus, dass das Verhalten der vorher genannten Elemente mit Hilfe der Theorie von Eisenman⁸ zufriedenstellend diskutiert werden kann, wenn nicht wie beim Silber extrem feste Bindung zwischen Austauscher und gebundenem Kation vorliegt. In diesen Fällen muss beim CePS I genauso wie bei anderen Kationenaustauschern eine über rein elektrostatische Wechselwirkungen hinausgehende Bindung diskutiert werden.

In Säulenexperimenten haben die Austauschgeschwindigkeiten eine grosse

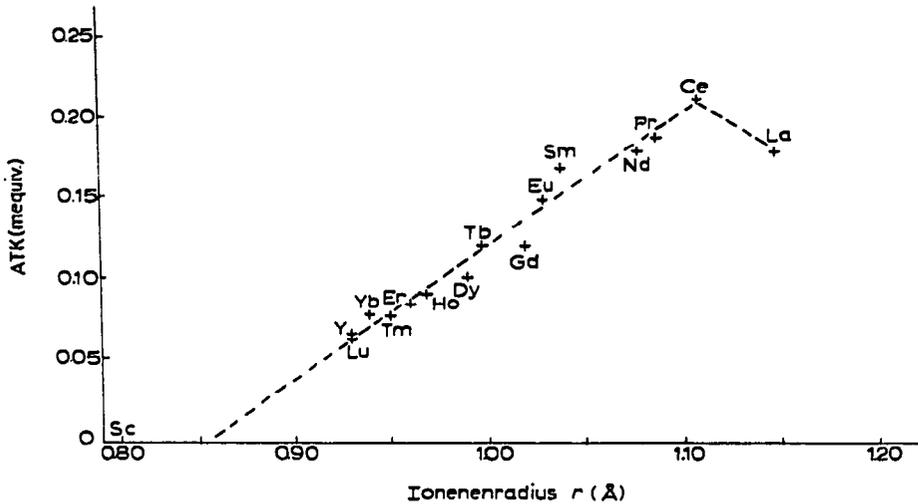


Fig. 1. Kationenaustauschkapazitäten der dreiwertigen Seltenerd-kationen an CePS I.

Bedeutung für eine gute Trennung. Für das CePS I konnte gezeigt werden⁹, dass in Salzlösungen mit Konzentrationen grösser 0.01 *N* die Diffusion im Austauscherkorn geschwindigkeitsbestimmend ist.

Kationentrennungen mit Ce(IV)-phosphat-sulfaten

Die grosse praktische Bedeutung der anorganischen Kationenaustauscher beruht in vielen Fällen auf der deutlichen Selektivität oder gar Spezifität für bestimmte Ionen. Allerdings ist es experimentell nicht immer leicht, die geeigneten Bedingungen zu finden. Wir benutzen hierzu eine Variante der Dünnschichtchromatographie, bei der das CePS I ohne Bindemittel auf aufgerauhte Glasplatten gestrichen wird und nach dem Trocknen auf diesen Platten aufsteigend chromatographiert wird¹⁰. Ein Beispiel gibt Tabelle III. Laufmittel war 0.2 *N* HCl bzw. 0.2 *N* HClO₄. Man sieht, dass in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Tabelle I Kationen mit $a_i < 6 \text{ \AA}$

TABELLE III

DÜNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE AN CePS I

Schichtdicke 0.2 mm; Laufmittel 0.2 *N* HCl oder 0.2 *N* HClO₄.

Kation	R_F -Wert
Ag ⁺	0.0
Na ⁺	0.0
Ca ²⁺	0.75
Hg ²⁺	0.9
Cd ²⁺	0.9
Co ²⁺	0.92
Ni ²⁺	0.91
Cr ³⁺	0.60
Fe ³⁺	0.35
Th ⁴⁺	0.0

den R_F -Wert Null haben. Kationen mit $a_i > 6 \text{ \AA}$ wandern in der Schicht und können voneinander getrennt werden. Die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse sind wesentliche Hilfen für die Planung von Experimenten in grösserem Masstab und wegen ihrer Übertragbarkeit wichtig für die Säulentechnik.

Eine instruktive Demonstration der Ionensiebeigenschaften von CePS I bietet die Trennung von ^{90}Sr und ^{90}Y im radioaktiven Gleichgewicht⁵. Nach Tabelle I wird aus mineral-sauren Lösungen Strontium vom Austauscher aufgenommen, nicht dagegen Yttrium. Wir erwarten also bei der Filtration der Gleichgewichtsmischung in 0.01 N HClO_4 über eine Austauschersäule aus CePS I im Eluat reines Yttrium. Tatsächlich ist das Verhältnis beider Elemente im Eluat $\text{Sr}:\text{Y} < 1:10^6$. Das ^{90}Sr wird vollständig im Austauscher festgehalten. Aus ihm bildet sich durch β -Zerfall das kürzerlebige ^{90}Y nach. In Anlehnung an das in der Radiochemie oft angewendete "Melken" von beladenen Ionenaustauschern zur Abtrennung der kurzlebigen Tochteraktivität aus einem stationären radioaktiven Gleichgewicht liegt es auch im vorliegenden Fall nahe, das gebildete ^{90}Y durch Elution der beladenen Säule mit Perchlorsäure von ^{90}Sr abzutrennen.

Dies ist aber selbst bei Verwendung von Perchlorsäure höherer Konzentration nicht möglich, weil das ^{90}Y nunmehr durch den Siebeffekt an einem Austritt vom Austauscherkorn in die umgebende Lösung gehindert wird.

Ein geläufiges Nuklidgemisch für radiochemische Trennoperationen ist das stationäre Gleichgewicht $^{137}\text{Cs}/^{137}\text{Ba}$, das sich wegen der kurzen Halbwertszeit des ^{137}Ba (2.55 min) sehr schnell einstellt und oft für die Beurteilung von Ionenaustausch-trennungen benutzt wird. In der überwiegenden Zahl der Fälle wird von diesem Gemisch das ^{137}Ba beim "Melken" aus dem Gleichgewicht eluiert. Im Fall des CePS I können wir, wiederum unter Benutzung von Tabelle I, vorhersagen, dass in mineral-sauren Lösungen keine Trennung der beiden Elemente möglich sein wird, da beide in grosser Menge vom Austauscher sorbiert werden. Das Experiment zeigt tatsächlich in 0.01 N HClO_4 vollständige Sorption beider Nuklide und selbst mit 0.1 N HClO_4 noch keine Elution.

Die beiden Beispiele demonstrieren nicht nur die Selektivität des CePS I, sondern auch die Gültigkeit der im Makrobereich gewonnenen Ergebnisse im Mikrobereich der Tracerchemie.

Bei Säulenexperimenten mit Makromengen gelangen Trennungen von Elementen der 1. Hauptgruppe des Periodensystems von denen der 2. Hauptgruppe⁶. Dabei wurde der Austauscher mit wässrigen Lösungen der Salzmischungen beladen und anschliessend mit 0.01 N oder 0.001 N HCl eluiert. Die besten Ergebnisse wurden bei der Abtrennung des Magnesiums erzielt, das schon bei der Elution mit der zweifachen Menge des Säulenvolumens quantitativ vom Natrium getrennt im Eluat erscheint.

Die schönsten Beispiele für die Selektivität eines Ionenaustauschers und für die Eleganz einer Trennmethode liefern Trennungen von Spuren eines Elements von grossem Überschuss eines anderen. In diesem Zusammenhang wurde die Trennung des Silbers von den Elementen der 1. und 2. Hauptgruppe des Periodensystems untersucht¹¹. Hier zeigte es sich, dass das Silber, wegen seiner bevorzugten Sorption am CePS I (vgl. die Tabellen I und II) selbst vom Natrium, das im Vergleich zu anderen Elementen ebenfalls fest gebunden wird, abgetrennt werden kann: Wässrige Lösungen von Silbersalzen, die etwa wie das Meerwasser einen rund 10^9 -fachen Überschuss an

Natriumsalzen enthielten ($2.3 \times 10^{-9} M$ AgNO_3 und $0.5 M$ NaClO_4 in der Mischung), wurden über Säulen von CePS I bis zu ca. 30% der totalen Austauschkapazität filtriert. Elution der beladenen Säulen mit $1 N$ HClO_4 führte zur Trennung der beiden Elemente, bei der das Natrium vom fest auf der Säule sorbierten Silber eluiert wurde.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Förderung unserer Arbeiten durch die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Kationenselektivität von kristallinen Ce(IV)-phosphat-sulfaten wird diskutiert und an Beispielen von Kationentrennungen demonstriert.

LITERATUR

- 1 K.-H. König und E. Meyn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 1153.
- 2 K.-H. König und E. Meyn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 1519.
- 3 K.-H. König und G. Eckstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 1179.
- 4 J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1937) 1675.
- 5 K.-H. König und G. Eckstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 3771.
- 6 H. Schneider, *Statsexamensarbeit*, Frankfurt/M., 1973.
- 7 R. C. Vicery, *Chemistry of Yttrium and Scandium*, London, 1960.
- 8 G. Eisenman, *Biophys. J.*, 2 (1962) 259.
- 9 S. Schmidt, *Statsexamensarbeit*, Frankfurt/M., 1972.
- 10 K.-H. König und H. Graf, *J. Chromatogr.*, 67 (1972) 200.
- 11 R. Garten, *Diplomarbeit*, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt/M., 1974; *J. Chromatogr.*, im Druck.