

CHROM. 7775

Note

Trennung von Silber und Natrium durch Ionenaustausch an kristallinem Ce(IV)-phosphatsulfat*

KARL-HEINZ KÖNIG und RAINER P. H. GARTEN

Institut für anorganische Chemie I, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Robert-Mayer-Strasse 7–9, Frankfurt am Main (B.R.D.)

(Eingegangen am 29. Juli 1974)

Anorganische Ionenaustauscher bieten wegen ihrer oftmals ausgezeichneten Spezifität für bestimmte Metallionen gute Möglichkeiten zur Abtrennung von Spuren aus einem grossen Überschuss von Begleitmaterial. Derart ausgeprägte Selektivität zeigen u.a. substituierte Phosphate des vierwertigen Cers. Aus der Gruppe dieser Verbindungen wurde wiederholt über die Eigenschaften der Ce(IV)-phosphatsulfate berichtet^{1–6}. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Säulenexperimente zur Abtrennung von Silberspuren bei Anwesenheit eines grossen Überschusses von Natriumsalzen.

Kristalline Ce(IV)-phosphatsulfate der Zusammensetzung $Ce_2(H_2O)(PO_4)_2 \cdot (HPO_4, SO_4) \cdot 3 H_2O$, die wir im folgenden mit "CePS I" bezeichnen, sind stark saure Kationenaustauscher, die im mineral-sauren Medium als Ionensiebe wirken⁴. Unter Verwendung der von Kielland⁷ verwendeten Parameter liegt in mineral-saurer Lösung die Sieb-grenze bei $a_t \leq 6 \text{ \AA}$ und verschwindet in sehr verdünnten Säuren oder neutralen Lösungen⁵. Frühere Untersuchungen zeigten, dass von diesen Substanzen sowohl Silber als auch Natrium gut sorbiert wird. Die Austauschisotherme in Fig. 1 (Lit. 2) zeigt eine ausgeprägte Selektivität für Silber gegenüber Natrium.

EXPERIMENTELLER TEIL

Als Material für das Austauscherbett von $4 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ wurde ein nach der Vorschrift von König und Eckstein⁵ dargestelltes gekörntes CePS I verwendet. Der Austauscher hatte einen Korndurchmesser von 0.41 bis 0.62 mm und eine Zusammensetzung $Ce:PO_4:SO_4 = 1.98:2.54:0.49$. Die nach der oben angegebenen Formel berechnete Austauschkapazität betrug 0.82 mequiv./g.

Beladung und Elution des Austauschers erfolgte in Fraktionen zu je 3 ml bei einem Durchfluss von 1 ml/min. Die Bestimmung der Na^+ - und Ag^+ -Konzentration erfolgte mit radiochemischen Methoden. Die verwendeten Lösungen wurden mit ^{22}Na bzw. ^{110m}Ag markiert und die γ -Impulsraten mit einem NaI(Tl)-Bohrlochdetektor

* Teil der Diplomarbeit R. P. H. Garten, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt/M., 1974.

in Verbindung mit einem Einkanalspektrometer gemessen. Es wurden stets genau 3 ml Lösung in geeichten Messröhrchen gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von König *et al.*^{2,5} wurde eine sehr gute Sorption von Ag^+ und Na^+ an CePS I gefunden. Die experimentell ermittelten Austauschkapazitäten betragen für Na^+ 93%, für Ag^+ 99% der berechneten Austauschkapazität.

In den Säulenversuchen wurden Durchbruchskapazitäten für Ag^+ bis zu 22%, für Na^+ bis zu 40% der experimentellen Austauschkapazität gemessen. Die Durchbruchskapazität hängt dabei wesentlich von der Durchflussrate ab, da die Austauschgeschwindigkeit für Ag^+ an CePS I gering ist, wie aus Fig. 2 hervorgeht. Der Beladungsverlauf von CePS I mit Silber und Natrium wurde im batch-Verfahren⁸ bestimmt. Dazu wurde die zeitliche Veränderung des pH-Wertes von 0.1 *N* wässrigen Lösungen von NaClO_4 bzw. AgNO_3 bei Zugabe von CePS I aufgenommen. Der relative Umsatz ist auf den Endwert bezogen, der sich nach 15 h eingestellt hatte.

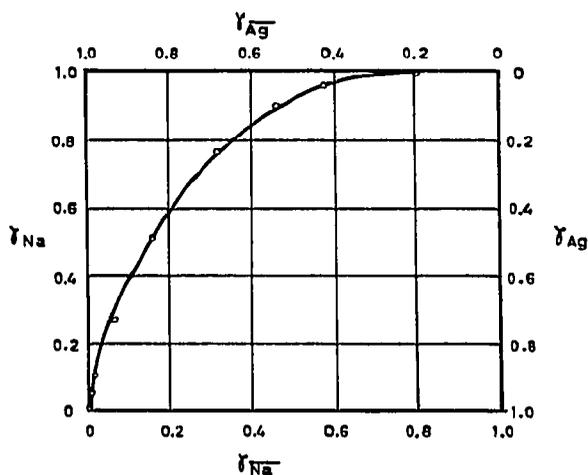


Fig. 1. Austauschisotherme an CePS I bei pH 3 und 25°. Die Abbildung wurde einer Arbeit von König und Meyn² entnommen.

Der aus der Austauschisotherme (Fig. 1) berechnete Trennkoeffizient für Silber gegen Natrium beträgt bei Silber in Makromengen (0.01 *N* Lösungen) und einem hundertfachen Natriumüberschuss $K_s = 36$. Unter diesen Bedingungen ist für eine vollständige Abtrennung des Silbers 2.9% der Austauschkapazität der Säule nutzbar. Dieser Wert steigt auf 4%, wenn die Beladungslösung ausserdem 0.01 *N* an HClO_4 ist. Bei einer um den Faktor 10^{-7} geringeren Ag^+ -Konzentration und 2×10^8 fachen Na^+ -Überschuss verringert sich die Durchbruchkapazität für Silber nur um den Faktor 0.04.

Die Elution des neben Ag^+ an der Säule sorbierten Na^+ kann mit Perchlorsäure erfolgen. Während hierbei Na^+ durch 0.01 *N* bis 1 *N* HClO_4 gut eluierbar ist,

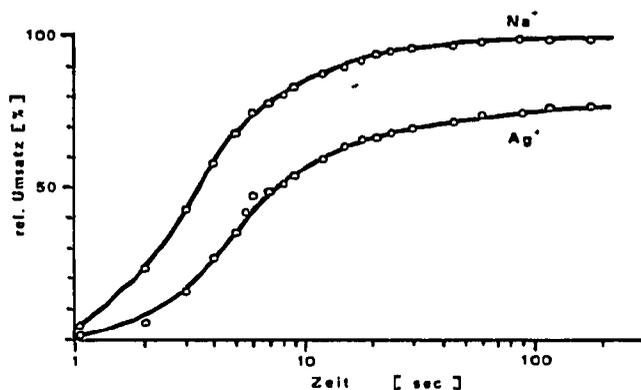


Fig. 2. Zeitlicher Beladungsverlauf von CePS I mit Ag^+ und Na^+ bei 25° als relativer Umsatz bezogen auf den Endwert nach 15 h.

wird auch mit 1 N HClO_4 keine Desorption des Silbers beobachtet. So wurde z.B. bei der Elution einer Säule, die mit 0.07 mequiv. Ag^+ ($\approx 5\%$ der Austauschkapazität) beladen war, nach Elution mit $210\text{ ml } 1\text{ N HClO}_4$ noch kein Silber im Eluat nachgewiesen.

Um weitere Information über die Desorption von Ag^+ durch HClO_4 zu erhalten, wurden Elutionsversuche an Säulen durchgeführt, die vollständig mit Silber und Natrium im Verhältnis $2:3$ beladen waren. Das Ergebnis der Elution dieser Säulen mit 0.01 N bis 1 N Perchlorsäure ist in Fig. 3 dargestellt. Der Elutionsverlauf zeigt, dass bei guter Elution des Na^+ die Desorption von Ag^+ im gesamten Bereich sehr gering ist.

Die Abtrennung von Silber aus Lösungen, die Silber- und Natriumsalze in Konzentrationen enthalten, wie sie in Meerwasser angetroffen werden, wurde mit Lösungen von $2.3 \cdot 10^{-9}\text{ N Ag}^+$ neben 0.5 N Na^+ untersucht. Aus diesen Lösungen wurde das Silber an CePS I sorbiert, die Ag-Konzentration im Eluat lag unter 10^{-10} N . An CePS I-Säulen können also noch aus wässriger Aufschlämmung von AgJ Silberionen sorbiert werden. Die Ag^+ -Restkonzentration liegt mit weniger als 10^{-2} ppb weit unter denen der klassischen Analysenverfahren⁹.

Wegen der hohen Selektivität von CePS I für Silber ist die für den praktischen Einsatz als Ionenaustauschmaterial wichtige Regeneration schwierig. König und Eckstein⁵ stellten fest, dass in batch-Versuchen eine Desorption von Silber durch Salzlösungen nicht möglich ist. Auf CePS I-Säulen jedoch kann mit 1 N Natriumperchlorsäure eine Silber-Desorption von 40% , bei Verlängerung der Elution und Steigerung der Konzentration der Salzlösung auf 2 N bis 8 N NaClO_4 von 80% erreicht werden. Die vollständige Desorption des Silbers wurde nicht verfolgt, da hierfür wegen der geringen Austauschgeschwindigkeit des Silbers am Austauscher eine extrem langsame Elution erforderlich wäre. Gezeigt wurde mit diesen Versuchen jedoch die für praktische Zwecke wichtige Regenerierbarkeit der Säulen. Dies gilt auch für Säulen, deren Beladung mit Silber unterhalb der Durchbruchkapazität liegt, wie es für Trennungen wesentlich ist.

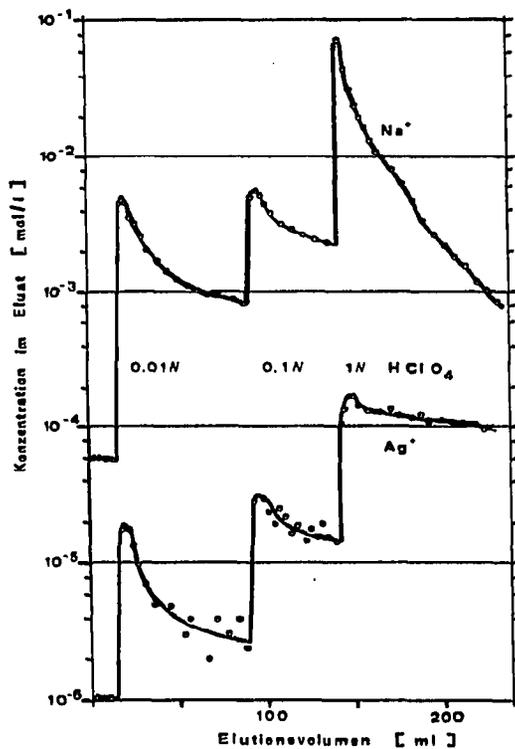


Fig. 3. Elutionskurven für die Elution von Ag^+ und Na^+ mit 0.01 *N* bis 1 *N* Perchlorsäure bei vollständig beladenen Säulen.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln für die Durchführung dieser Arbeit.

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 G. Alberti, U. Constantino, F. di Gregorio, P. Galli und E. Torracca, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 295.
- 4 K.-H. König und G. Eckstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 1179.
- 5 K.-H. König und G. Eckstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 3771.
- 6 K.-H. König und H. Graf, *J. Chromatogr.*, 67 (1972) 200.
- 7 J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1675.
- 8 G. Eckstein, *Dissertation*, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt/M., 1970.
- 9 J. Z. Minczewski, *Betrachtungen zur Spurenanalyse reiner Stoffe*, GSF-Bericht S 105, Gesellschaft für Strahlenforschung mbH, München, 1970.