

Papierchromatographische Trennung während der Hydroxidfällung

Von

A. FABRIKANOS und K. H. LIESER

Lehrstuhl für Kernchemie, Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule
Darmstadt

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. Februar 1966)

Die Fällung von Cer(III)-hydroxid und von Eisen(III)-hydroxid wird durch Radiopapierchromatographie bei verschiedenen pH -Werten und als Funktion der Zeit verfolgt. Die experimentellen Ergebnisse werden in Diagrammen zusammengefaßt und als Überlagerung der rasch ablaufenden Hydrolyse- und der langsam ablaufenden Kondensationsreaktionen diskutiert.

1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wird die Methode der Radiopapierchromatographie¹ auf die experimentelle Untersuchung der Hydroxidfällung angewendet. Als Beispiele werden die Fällung von Cer(III)-hydroxid und die Fällung von Eisen(III)-hydroxid ausgewählt; diese Verbindungen fallen wegen ihrer verschiedenen Basizität im schwach alkalischen bzw. im schwach sauren Gebiet aus. Die Fällungen werden bei verschiedenen konstanten pH -Werten als Funktion der Zeit untersucht; dabei werden kleine Proben der markierten Mischungen entnommen, papierchromatographisch getrennt und auf die Aktivitätsverteilung untersucht.

2. Experimenteller Teil

Als Ausgangslösungen dienen 0,1 m $CeCl_3$ - und 0,01 m $FeCl_3$ -Lösung, die durch Einwiegen von Cer(III)-chlorid (p.a. Merck) in 2,4 m HCl bzw. Eisen(III)-chlorid (p.a. Merck) in 1 m HCl hergestellt und durch Zugabe von je einem Tropfen ¹⁴⁴Ce-Lösung hoher spezifischer Aktivität bzw. ⁵⁹Fe-Lösung

¹ A. FABRIKANOS und K. H. LIESER, IX. Mitteilung, Z. physik. Chem. Neue Folge 51 (1966) 121.

hoher spezifischer Aktivität markiert wurden. Die Cer(III)-chlorid-Lösungen wurden vor jedem Versuch neu bereit. In diese Lösungen wurde eine Glaselektrode eingetaucht; dann wurde unter ständigem Rühren Ammoniaklösung zugetropft, bis der gewünschte pH -Wert erreicht war, der auch im weiteren Verlauf des Versuches konstant gehalten wurde. Nach der Einstellung des pH -Wertes wurden in bestimmten Zeitabständen Proben von 20 μ l entnommen und auf einem Papierstreifen (Schleicher und Schüll SS 2403 bb) an markierter Stelle aufgetragen. Das Papier wurde anschließend in eine Mischung von 2 n NH_3 und 2 n HCl mit dem entsprechenden pH -Wert eingehängt. Nach 60 min wurde das Papier entnommen und getrocknet. Die Aktivitätsverteilung wurde mit einem 2π -Zähler gemessen und auf einem Schreiber registriert. Außerdem wurden Autoradiographien der Papierstreifen angefertigt.

Die Eisenhydroxidfällung wurde auch kolorimetrisch verfolgt. Dazu wurden je 2 ml einer 0,01 m $FeCl_3$ -Lösung mit 16 ml Wasser und 2 ml einer 0,01 m $KSCN$ -Lösung versetzt. Die Einstellung des gewünschten pH -wertes erfolgte mit einer 0,1 m NH_3 -Lösung unter Verwendung einer Glaselektrode.

3. Ergebnisse

Die Aufteilung in gelöste und in feste Bestandteile während der Hydroxidfällung ist sowohl anhand der vom Schreiber aufgezeichneten Aktivitätsverteilung als auch anhand der Autoradiogramme sehr

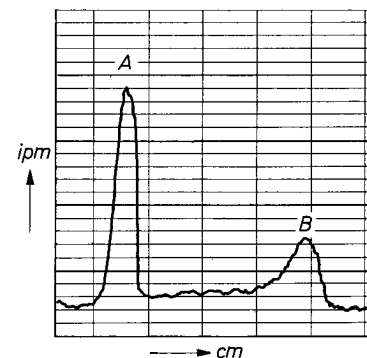


Abb. 1. Aktivitätsverteilung des Cer-144 auf dem Radiopapierchromatogramm; Fällung von Cerhydroxid bei pH 7,3; Probenahme 3 Stunden nach Beginn der Fällung; A Startpunkt, B Lösungsmittelfront

gut zu erkennen. Als Beispiel ist in Abb. 1 die Aktivitätsverteilung für die Cerhydroxidfällung bei pH 7,3 drei Stunden nach Beginn der Fällung wiedergegeben.

Man erkennt aus dieser Abbildung, daß noch ein beträchtlicher Anteil des Cers mit der Lösungsfront wandert, wobei eine deutlich ausgeprägte Schwanzbildung auftritt, die auf die verzögerte Wanderung höher molekularer Bestandteile hinweist. Die auf diese Weise

gewonnenen Ergebnisse sind in Abb.2 für die Cerhydroxidfällung zusammenfassend dargestellt. In dieser Abbildung ist der Bruchteil x_A der am Startpunkt verbleibenden — d.h. festen — Bestandteile als

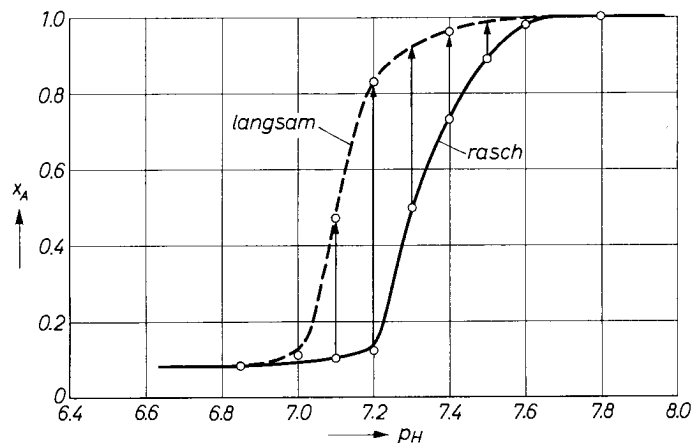


Abb.2. Der Bruchteil der am Startpunkt verbleibenden Bestandteile (x_A) bei der Fällung von Cer(III)-hydroxid als Funktion des pH -Wertes; die Pfeile geben die Alterung an

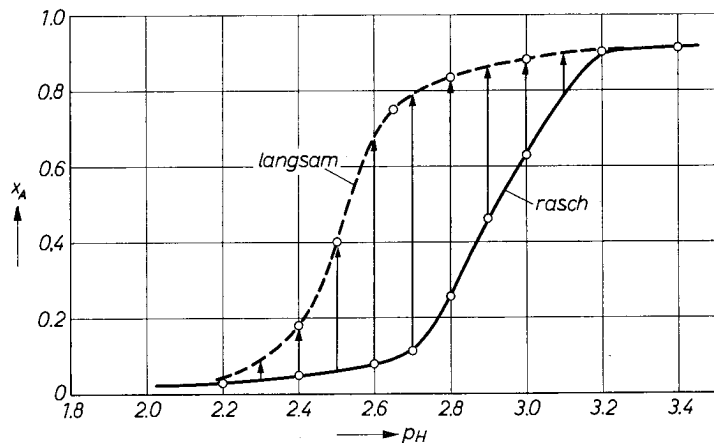


Abb.3. Der Bruchteil der am Startpunkt verbleibenden Bestandteile (x_A) bei der Fällung von Eisen(III)-hydroxid als Funktion des pH -Wertes; die Pfeile geben die Alterung an

Funktion des pH -Wertes aufgezeichnet. Die zeitliche Änderung von x_A bei konstantem pH -Wert, die im allgemeinen verhältnismäßig langsam im Verlauf von mehreren Stunden stattfindet, wird durch

die nach oben gerichteten Pfeile angezeigt. Während die ausgezogene Kurve den experimentellen Befund bei der Probenahme etwa 1 bis 2 Minuten nach Einstellung des pH -Wertes wiedergibt, gibt die gestrichelte Kurve die Verhältnisse nach etwa 4 Stunden an.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Eisenhydroxidfällung erhalten. Abb.3 gibt eine zusammenfassende Darstellung. Auch hier findet im Verlauf von mehreren Stunden eine langsame Zunahme der am Startpunkt verbleibenden festen Bestandteile statt.

4. Diskussion

Aus Abb.2 entnimmt man, daß die Fällung von Cerhydroxid aus 0,1 *m* Cer(III)-chlorid-Lösung bei pH 7,2 einsetzt. Dies stimmt mit den Ergebnissen anderer Autoren überein (pH 7,1 bis 7,4)². Die Fällung wird innerhalb eines verhältnismäßig engen pH -Bereiches vollständig; oberhalb von pH 7,6 werden nur noch feste Bestandteile gefunden. Zwischen den pH -Werten 7,2 und 7,6 ist auch eine deutliche Zeitabhängigkeit der Fällung vorhanden, wobei die festen Bestandteile im Verlaufe von 2 bis 3 Stunden stark zunehmen. Diese Alterung ist mit einer merklichen pH -Änderung verbunden. Bei niedrigen pH -Werten (pH 3,0 bis 6,5) wandern die Cerionen recht scharf mit der Lösungsfront; oberhalb pH 6,5 ist eine verzögerte Wanderung des Cers festzustellen (vgl. Abb.1), die auf steigende Anteile an höhermolekularen Bestandteilen in der Lösung zurückzuführen ist.

Im Falle der Eisenhydroxidfällung treten unterhalb pH 2,4 keine am Startpunkt verbleibenden — d.h. festen — Bestandteile auf. Unterhalb dieses pH -Wertes — im Bereich pH 1,0 bis 2,4 — wird in steigendem Maße eine verzögerte Wanderung des Eisens beobachtet, die ebenfalls auf die Bildung höhermolekularer Bestandteile in der Lösung zurückzuführen ist. Die Eisenhydroxidfällung beginnt bei pH 2,4 und ist bei pH 3,2 vollständig. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Befund anderer Autoren³. Es wird auch durch die kolorimetrischen Messungen bestätigt (Tab. 1). Untersuchungen unter Verwendung von ³⁶Cl als Indikator zeigen, daß im pH -Bereich

² B. STEVENSON und W. NERVIK, The Radiochemistry of the Rare Earths, Scandium, Yttrium, and Actinium, Nuclear Science Series, U.S. Atomic Energy Commission 1961.—G. CHARLOT, Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative, Masson et Cie., Paris 1949.

³ J. M. NIELSEN, The Radiochemistry of Iron, Nuclear Science Series, U.S. Atomic Energy Commission 1960.—T. V. ARDEN, J. chem. Soc. [London] 1953, 351.

Tabelle 1
Kolorimetrische Bestimmung der Fe^{III} -Ionen bei verschiedenen pH -Werten
(Messung 5 Minuten nach Einstellung des pH -Wertes)

pH	Extinktion
2,05	0,880
2,65	0,276
3,00	0,202
3,20	0,190
3,50	0,187
3,70	0,185
4,60	0,190

2,5 bis 3,2 der Bodenkörper keine Chloridionen enthält. Das bedeutet, daß in diesem pH -Bereich keine merklichen Mengen an basischem Salz gebildet werden.

In Anlehnung an die Überlegungen anderer Autoren⁴ muß man davon ausgehen, daß sich bei der Fällung von Hydroxiden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen überlagern. Während die Hydrolysereaktionen im molekulardispersen Bereich sehr rasch ablaufen, erfolgt die Kondensation der Hydrolyseprodukte verhältnismäßig langsam. Vor dem Einsetzen der Fällung sind in der Lösung höhermolekulare Bestandteile vorhanden, die im Radiopapierchromatogramm deutlich hinter den mit der Lösungsfront wandernden Ionen zurückbleiben.

Erst von einem bestimmten pH -Wert an wird am Startpunkt der Radiochromatogramme ein Aktivitätsmaximum gefunden, das das Auftreten fester Bestandteile anzeigt. Diese festen Bestandteile nehmen bei konstantem pH -Wert als Funktion der Zeit langsam zu; d.h. die Alterung führt zu höher kondensierten Produkten. In welchem Umfang während dieser Alterung bei konstantem pH -Wert auch Hydrolysereaktionen von intermediär gebildeten basischen Salzen stattfinden, läßt sich auf Grund dieser Untersuchungen noch nicht allgemein sagen. Die langsame Abgabe von Protonen an die Lösung bei der Fällung von Cerhydroxid im pH -Bereich zwischen 7,2 und 7,6 würde dafür sprechen. Die radiochemischen Versuche mit markierten Chloridionen bei der Fällung von Eisenhydroxid im pH -Bereich 2,5 bis 3,2 zeigen, daß unter diesen Bedingungen keine merklichen Mengen von basischen Salzen in den festen, am Start-

⁴ J. P. HUNT, Metal ions in aqueous solutions, W. Benjamin, Inc. New York, N.Y., 1963, S. 47ff.

punkt des Papierchromatogramms zurückbleibenden Bestandteilen vorhanden sind.

Die Versuche lassen erkennen, daß eine rasche pH -Änderung und eine langsame pH -Änderung während der Hydroxidfällung auf verschiedenen Wegen zu Fällungsprodukten führen. Dies ist in Abb.4

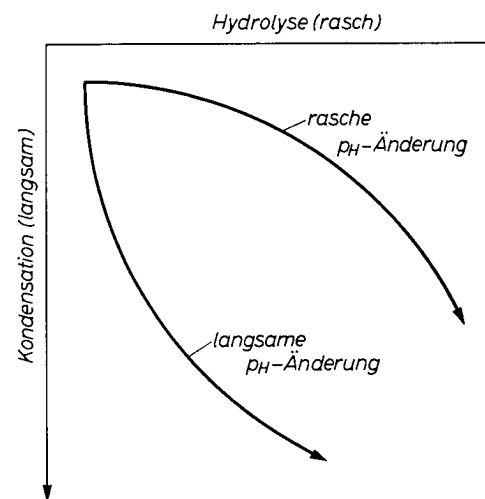


Abb.4. Verlauf einer Fällung (schematisch) bei langsamer Änderung des pH -Wertes und bei rascher Änderung des pH -Wertes

veranschaulicht. Es ist leicht einzusehen, daß diese auf verschiedenen Wegen gewonnenen Fällungsprodukte auch verschiedene Eigenschaften zeigen können.