

Über die Sorption von Eisen(III) an Kationenaustauschern aus Salzsäure

HEINZ TITZE und OLOF SAMUELSON

Institut für technische Chemie, Chalmers Tekniska Högskola, Göteborg, Schweden

Die Sorption von Eisen(III) aus Salzsäurelösungen variierender Konzentration wurde bei verschiedenen Typen von Kationenaustauschern untersucht. In starker Salzsäure erhält man nicht nur bei Austauschern die Sulfonsäuregruppen enthalten eine kräftige Sorption sondern auch bei einem Chelatharz. Das Austauscherskelett besteht in beiden Fällen aus einem Styrol-Divinylbenzolharz. Bei einem Metakrylsäureharz ist eine Sorption kaum nachweisbar. Bei Sulfonsäureharzen steigt die Sorption bei Entsulfonylierung. Aus den Versuchen wird der Schluss gezogen, dass in starker Salzsäure das Skelett von Ionenaustauschern aromatischer Struktur sich wie ein effektives Extraktionsmittel für Eisenchloridkomplexe verhält.

Bei Versuchen mit einem Sulfonsäureaustauscher auf Phenolbasis fanden Bjurfeldt und Samuelson¹, dass die Eisen(III)-aufnahme als Funktion der Salzsäurekonzentration der Aussenlösung, zum Unterschied von zahlreichen anderen Metallen, bei etwa 5 N HCl ein Minimum durchläuft. Bei noch höheren Salzsäurekonzentrationen nahm die Eisen(III)-aufnahme kräftig zu. Ähnliche Resultate wurden auch mit Kationenaustauschern auf Styrol-Divinylbenzolbasis² erhalten. In einer anderen Arbeit zeigten Kraus, Michelson und Nelson³, dass sich Gallium(III) und Gold(III) ähnlich verhalten wie Eisen(III). Die drei letztgenannten Verfasser weisen darauf hin, dass sich diese drei Elemente sehr leicht mit Äther aus salzsauren Lösungen extrahieren lassen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Eisen(III)-aufnahme aus salzsauren Lösungen mit verschiedenen Typen von Kationenaustauschern zu untersuchen und hierdurch den Mechanismus dieser Aufnahme zu beleuchten und möglicherweise zusätzliche Unterlagen zu schaffen, die im Zusammenhang mit Ionenaustauschertrennungen von Bedeutung sein können.

EXPERIMENTELLER TEIL

Prinzip der Messungen. Gewogene Austauscherproben wurden mit Lösungen die eine konstante Eisen-(III)-chloridmenge, jedoch unterschiedliche Salzsäurekonzentrationen enthielten geschüttelt. Die Sorption wurde bei sämtlichen Messungen von beiden Seiten

her angestrebt. Zu diesem Zweck wurde je eine der Doppelproben zuerst mit Salzsäure geschüttelt, worauf der Zusatz der Eisen-(III)-chloridlösung erfolgte. Mit den anderen Doppelproben wurde umgekehrt verfahren, das heisst nach Schütteln mit der Eisen-(III)-chloridlösung wurde mit Salzsäure entsprechender Konzentration zum Endvolumen aufgefüllt. Nach Beendigung des Versuches wurde die in der Lösung verbliebene Eisenmenge photometrisch bestimmt.

Ionenaustauscher. Es wurden folgende Kationenaustauscher verwendet:

| | |
|-----------|--------------------------------------|
| Dowex | A-1 ; 0,15-0,25 mm |
| » | 50-X8; 0,2-0,4 mm |
| » | 50-X8; 0,2-0,4 mm; 55.2 % entsulfont |
| » | 50W-X2; 0,15-0,25 mm |
| » | 50W-X8; 0,04-0,08 mm |
| » | 50W-X16; 0,29-0,85 mm |
| Amberlite | IRC-50; 0,17-0,29 mm |

Das partiell entsulfontierte Harz wurde von Rückert und Samuelson ⁴ bereits früher für andere Untersuchungen verwendet.

Sämtliche Austauscher wurden vor den Versuchen in üblichen Austauschersäulen vorbehandelt. Die fabriksneuen Harze wurden einigemale abwechselnd von der Wasserstoffform in die Natriumform überführt. Um die von der Herstellung stammenden Verunreinigungen, bei denen es sich oft um recht beachtliche Eisenmengen handelt, weitgehendst zu entfernen, wurden die Austauscher schliesslich sorgfältig mit 5 N Salzsäure gewaschen. Erst nachdem der salzsaure Auslauf mit Ammoniumrhodanidlösung keine Rosafärbung mehr ergab, wurde mit destilliertem und nachher entionisiertem Wasser säurefrei gewaschen.

Mit Ausnahme des Chelataustauschers Dowex A-1 gelangten alle Harze in der Wasserstoffform zur Anwendung. Wegen der begrenzten Haltbarkeit der Wasserstoffform dieses schwach sauren Austauschers ⁵ wurde dieser in der Natriumform eingesetzt.

Durch Zentrifugierung der Austauscher bei 500 g während 20 Minuten, wurden sie in eine wägbare Form gebracht und in gut verschlossenen Wägegläsern verwahrt. Eine Probe zur Bestimmung des Wassergehaltes wurde jeweils in einem Exsikkator bei Raumtemperatur über Phosphorpentoxyd zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Versuchs- und Messmethodik

Für jede Salzsäurekonzentration wurde je 1,000 g zentrifugiertes Austauscherharz in zwei Erlenmeyer-Flaskolben passender Grösse eingewogen. Die erste Harzprobe wurde mit Salzsäure entsprechender Konzentration, die zweite mit 10 ml Eisen-(III)-chloridstammllösung (im allgemeinen entsprechend 0,1 Millimole Fe) versetzt, mit Plaststopfen verschlossen und 15 Minuten auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Nach Auffüllen der ersten Probe mit 10 ml Eisen-(III)-chloridstammllösung und der zweiten mit Salzsäure zu 100 ml Gesamtvolumen wurde das Schütteln während 16 Stunden, oder noch länger, fortgesetzt. Die Bestimmung der in der Lösung verbliebenen Eisenmenge wurde mittels 1,10-Phenanthrolin photometrisch ausgeführt ⁶. Diese Methode weist neben dem Vorteil einer weitgehenden Unempfindlichkeit gegenüber dem pH-Wert der Lösung auch eine gute Farbkonstanz auf.

Die Eisenstammllösung wurde durch Auflösen einer gewogenen Menge p.a. Klavierdraht in konzentrierter Salzsäure und Oxydation mit Perhydrol erhalten.

Aus den erhaltenen Resultaten wurden die Verteilungskoeffizienten nach folgendem Ausdruck berechnet:

$$D = \frac{(\text{Millimole Fe})_{\text{Aust}} \times \text{Milliliter Lösung}}{(\text{Millimole Fe})_{\text{Lösung}} \times \text{Gramm trock. Aust.}}$$

RESULTATE UND DISKUSSION

Bei den Versuchen mit Sulfonsäureaustauschern normalen Vernetzungsgrades, 8 % oder geringer, wurde nach 16 Stunden von beiden Seiten Gleichgewicht erhalten. Bei stärkerer Vernetzung ist die Harzstruktur so eng, dass

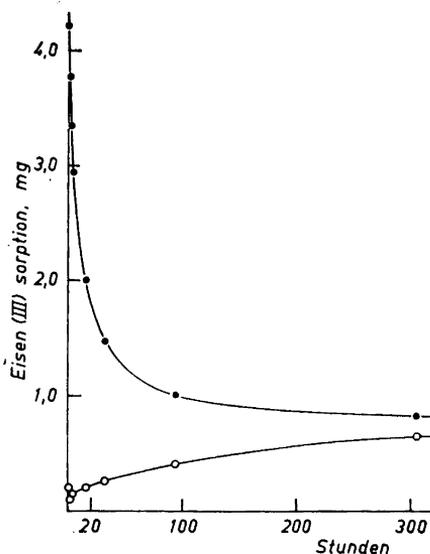


Abb. 1. Die Zeitabhängigkeit der Fe(III)-Aufnahme bzw. Abgabe von Dowex 50W-X16 in 10,8 N HCl.

- Fe(III) zuerst zugesetzt
- HCl zuerst zugesetzt.

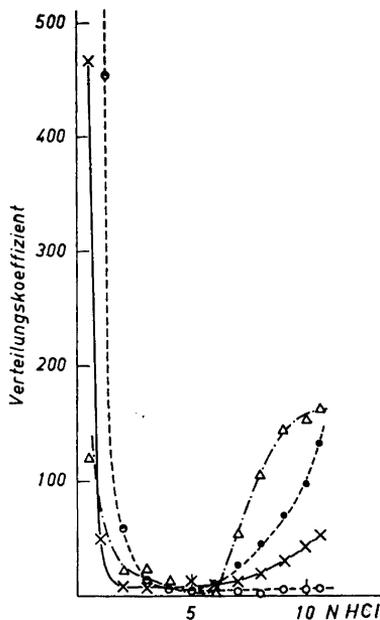


Abb. 2. Die Sorption von Fe(III) an Kationenaustauschern mit verschiedenem Vernetzungsgrad.

- △ Dowex 50W-X2
- × Dowex 50 X-8
- Dowex 50W-X16. HCl zuerst zugesetzt.
- Dowex 50W-X16. Fe(III) zuerst zugesetzt.

die Gleichgewichtseinstellung nur sehr langsam erfolgt. Dies geht aus den in Abbildung 1 wiedergegebenen Resultaten hervor. Man sieht, dass bei hoher Salzsäurekonzentration auch nach 300 Stunden Reaktionsdauer der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht ist.

Auch beim Versuch mit einem partiell entsulfonierten Austauscher wurde durch sechzehnstündiges Schütteln bei hohen Salzsäurekonzentrationen kein Gleichgewicht erhalten.

Die Abbildung 2 zeigt die Resultate von Versuchen, die mit Sulfonsäureaustauschern auf Styrolbasis mit verschiedenem Vernetzungsgrad ausgeführt wurden. Die Versuchsdauer betrug in allen Fällen 16 Stunden. Die Resultate, die mit Produkten von geringem Vernetzungsgrad (X2 und X8 mit 2 bzw. 8 % Divinylbenzol) erhalten wurden, sind Gleichgewichtswerte, während die aus Versuchen mit X16 errechneten Verteilungskoeffizienten keine Gleichgewichtswerte repräsentieren, sondern einen beträchtlichen Unterschied aufweisen, der auf der Reihenfolge mit welcher die Lösungen zugesetzt wurden, beruht.

Bei hoher Salzsäurekonzentration liegt die Aufnahme von Eisen(III) wesentlich höher bei einem Harz mit 2 % Vernetzung als bei einem mit 8 %. Ein einigermaßen sicherer Wert für die Gleichgewichtsmenge in 10,6 N HCl kann aus der Abbildung 1 abgelesen werden. Fügt man auch diesen Wert in die Abbildung 2 ein, so findet man, dass die Eisen(III)-aufnahme mit abnehmenden Vernetzungsgrad zunimmt.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die kräftige Sorption von Eisen(III) in starker Salzsäure nicht auf die Anwesenheit von geringen Mengen fremder Gruppen im Ionenaustauscher (z.B. Carboxylgruppen) zurückgeführt werden kann. Eine kräftige Sorption findet nämlich nicht nur bei Anwendung von Spuren Mengen³ von Eisen(III), sondern auch bei Makromengen¹, statt. Im Zusammenhang mit den vorliegenden Untersuchungen wurde auch ein Austauscher mit verschiedenen Eisen(III)-mengen ins Gleichgewicht gebracht. Bei Dowex 50-X8 zeigte sich, dass die Verteilungskoeffizienten nur wenig von der Konzentration der Aussenlösung abhängig waren, wenn die totale Eisen(III)-menge von 1,1–5,5 mg variierte.

Um den Einfluss der Sulfonsäuregruppen auf die Eisen(III)-sorption in starker Salzsäure zu untersuchen, wurde auch ein partiell entsulfoniertes Präparat verwendet. In Abbildung 3 sind die Resultate denjenigen eines nicht-entsulfonierten Harzes gegenübergestellt. Trotzdem in starker Salzsäure voll-

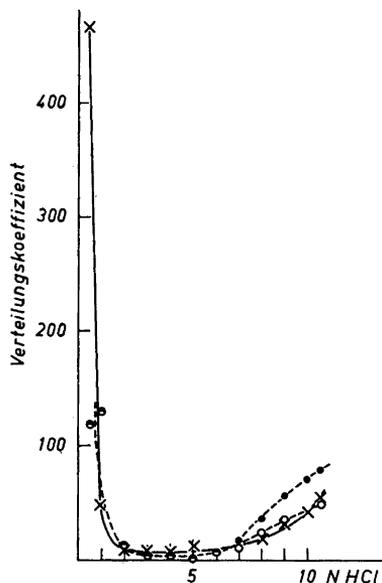


Abb. 3. Die Sorption von Fe(III) an einem entsulfonierten Kationenaustauscher.

- × Dowex 50-X8
- Dowex 50-X8 55,2 % entsulf.
Fe(III) zuerst zugesetzt.
- Dowex 50-X8 55,2 % entsulf.
HCl zuerst zugesetzt.

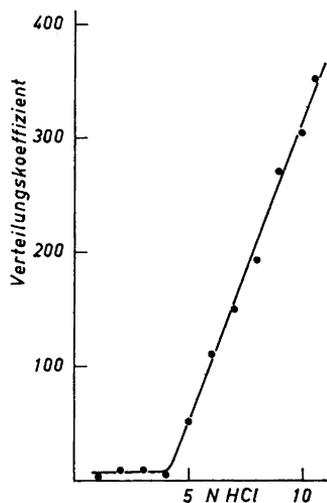


Abb. 4. Die Sorption von Fe(III) an Dowex A-1.

ständiges Gleichgewicht nach 16 Stunden nicht erreicht wurde, ist erkennbar, dass die Eisen(III)-aufnahme bei dem nichtentsulfonierten Austauscher (pro Gramm trockenes Harz) geringer ist. Rechnet man die Resultate zu einer Eisen(III)-aufnahme pro Sulfonsäuregruppe um, so findet man, dass diese bei dem entsulfoniertem Harz mehr als doppelt so hoch wie bei den anderen liegen. Daraus kann man den Schluss ziehen, dass die Sorption nicht durch die Sulfonsäuregruppen verursacht wird, sondern mit dem Austauscherskelett im Zusammenhang steht.

Wenn dies der Fall ist, sollte die Struktur des Skelettes einen bedeutenden Einfluss haben. Wie bereits mit Abbildung 2 gezeigt wurde, hat der Vernetzungsgrad einen solchen Einfluss. Nachdem Sulfonsäureaustauscher mit geringer Vernetzung eine kräftige Eisen(III)-aufnahme zeigen, könnte man erwarten, dass der stark quellbare Austauscher Dowex A-1, der auf Styrolbasis aufgebaut ist und Iminodiessigsäuregruppen enthält, sich ähnlich verhalten würde. In diesem Medium muss man annehmen, dass dieses Harz als Kationenaustauscher vollständig unwirksam ist. Die in Abbildung 4 wiedergegebenen Resultate zeigen, dass die Sorption von Eisen(III) aus starker Salzsäure sogar grösser ist als bei allen anderen untersuchten Harzen. In der bereits genannten Arbeit von Djurfeldt und Samuelson¹ wurde auch mit Wofatit K eine kräftige Eisen(III)-sorption in starker Salzsäure erhalten. Dieser Austauscher ist ein Phenolharz und es erscheint daher naheliegend die Eisen(III)-aufnahme bei allen bisher genannten Produkten auf deren aromatische Struktur zurückzuführen. Als Beispiel eines Austauschers mit hauptsächlich aliphatischer Struktur wurde ein Harz vom Metakrylsäuretyp (Amberlite IRC-50) untersucht. Eine Eisen(III)-aufnahme war über den ganzen Konzentrationsbereich (0,5–10,6 N HCl) kaum nachweisbar.

Man kann aus den vorliegenden Versuchen den Schluss ziehen, dass das Skelett von Ionenaustauschern mit aromatischer Struktur in starker Salzsäure sich als ein effektives Extraktionsmittel erweist, das die Chloridkomplexe des Eisens die sich in diesem Medium bilden, aufnimmt.

Wir danken dem *Schwedischen Technischen Forschungsrat* für die Bereitstellung von Mitteln.

LITERATUR

1. Djurfeldt, R. und Samuelson, O. *Acta Chem. Scand.* **4** (1950) 165.
2. Samuelson, O. Vortrag gehalten beim "120th Meeting of the American Chemical Society", Sept. 1951.
3. Kraus, K. A., Michelson, D. C. und Nelson, F. *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 3204.
4. Rückert, H. and Samuelson, O. *Svensk Kem. Tidskr.* **66** (1954) 337.
5. "Dowex Chelating Resin A-1". The Dow Chemical Company, Midland, Mich., 1959.
6. Sandell, E. B. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. Interscience, New York 1959, Seite 541.

Eingegangen am 4. Oktober 1961.