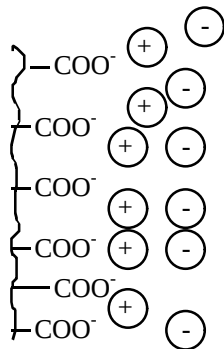


IONENAUSTAUSCHER

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1. Allgemein

Ionenaustauscher (IAT) bestehen meist aus Kunstharzen, die als Kationenaustauscher dissoziationsfähige Sulfonsäuregruppen $-\text{SO}_3\text{H}$ oder Carboxylgruppen $-\text{COOH}$ enthalten, als Anionenaustauscher quartäre Ammoniumgruppen $^+\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$. Diese Gruppen geben leicht ein Proton bzw. ein Anion ab und binden andere Kationen oder Anionen an sich. Es bildet sich am IAT eine diffuse Ionendoppelschicht von Gegenionen und Coionen.



Der Austausch von Ionen ist eine Gleichgewichtsreaktion. Sie ist abhängig von der Elektrolytkonzentration, von der Größe der Ionen im solvatisierten Zustand und von ihrer Ladung. Teilchen werden um so besser gebunden, je höher ihre Ladung ist und je kleiner sie sind. Die Austauschgleichgewichte lassen sich besonders günstig verschieben, wenn man die Austauscher in eine Säule füllt und die Lösung mit den einzutauschenden Ionen langsam durch diese Säule fließen lässt. An der Lösungsfront kommt die Lösung, die bereits an auszutauschenden Ionen verarmt ist, mit frischem Austauscher in Kontakt.

2. Anwendung

Eine besonders wichtige Anwendung solcher Austauscher ist die technische Auftrennung der Lanthanidenionen, die wegen ihrer großen Ähnlichkeit in den chemischen Eigenschaften auf anderem Wege nur schwierig gelingt.

Eine weitere Anwendung ist die völlige Entsalzung einer Lösung. Man braucht dazu die salzhaltige Lösung, z. B. hartes Wasser, lediglich zunächst durch eine Kationenaustauschersäule fließen zu lassen, die mit H^+ -Ionen beladen ist und anschliessend durch eine mit OH^- -Ionen beladene Anionenaustauschersäule. Die Protonen und Hydroxidionen in der Lösung reagieren zu Wasser und man erhält eine völlig entsalzte Lösung.

3. Chlorsauerstoffsäuren

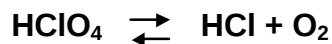
Gibt man elementares Chlor in Wasser, so disproportioniert dies zu Chlorid und Hypochlorit. Auf dieser Reaktion beruht die Chlorierung, also die Desinfektion, von Wasser zum Beispiel im Schwimmbad.



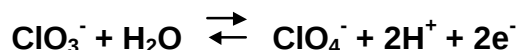
Hypochlorit ist aber nicht stabil und disproportioniert ebenfalls zu Chlorat und Chlorid.



Auch Perchlorsäure ist nicht stabil und zerfällt beim Erhitzen in Chlorid und Sauerstoff.



Läßt man auf Perchlorat konzentrierte Schwefelsäure oder Salzsäure wirken, so wird Perchlorsäure freigesetzt. Technisch wird sie aber durch anodische Oxidation von Chloraten hergestellt.



Reine Perchlorsäure ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Smp. von -101°C und einem Sdp. von $120,5^\circ\text{C}$. Beim Erwärmen färbt sie sich unter Zersetzung braunrot und zerfällt schließlich unter Explosion. Auch bei Raumtemperatur geht die Zersetzung langsam vor sich, wobei ohne erkennbaren äußeren Anlaß Explosion eintreten kann. Infolge der starken Oxidationswirkung werden brennbare Substanzen wie Holz oder Papier explosionsartig oxidiert.

4. Darstellung von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Als Erstes wird die Kapazität des Ionenaustauschers bestimmt. Man läßt so lange etwa 3m Salzsäure durch den IAT laufen, bis die Lösung, die herastropft den gleichen pH-Wert hat, wie die Säure, die man einfüllt und wäscht dann mit so viel destilliertem Wasser nach, bis keine Säure mehr aus dem IAT tropft

(Indikator!). Der IAT ist nun beladen. Mit einer 2m Natriumchlorid-Lösung werden die H^+ verdrängt und das Eluat, Salzsäure, vollständig aufgefangen. Dies geschieht so lange bis das Indikatorpapier keine Säure mehr anzeigt, also bis alle H^+ gegen Na^+ ausgetauscht sind. Mit 1m Natronlauge wird das Eluat nun titriert. Als Indikator dient Phenolphthalein. Die Stoffmenge der verbrauchten Lauge entspricht gleich der Stoffmenge, die der IAT an H^+ aufnehmen kann. Die Kapazität des IAT beträgt: 0,117 mol

Zur Umsetzung des Präparats geht man von etwa 70 % der Kapazität des IAT aus. Das entspricht hier: $0,7 \cdot 0,117 \text{ mol} = 0,082 \text{ mol}$

Es können also 0,082 mol $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ umgesetzt werden. Um eine 0,5 molare Lösung zu erhalten, werden 11,48 g in 164 ml Wasser gelöst.

$$140 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0,082 \text{ mol} = 11,48 \text{ g}$$

$$0,082 \text{ mol} / 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0,164 \text{ l}$$

Außerdem stellt man sich eine Nickelsulfat-Lösung aus 10,74 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ her.

$$262 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1}{2} 0,082 \text{ mol} = 10,74 \text{ g}$$

Aus dieser Lösung wird $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mit Natronlauge im Überschuß gefällt. Der Verbrauch an 6m NaOH liegt dabei bei etwa 14 ml

$$0,082 \text{ mol} / 6 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0,0137 \text{ l} \approx 14 \text{ ml}$$



Das $\text{Ni}(\text{OH})_2$ wird gealtert, d.h. etwa 10 Minuten erhitzt, um einen gröberen Niederschlag zu erhalten, der anschließend abgenutscht und mit destilliertem Wasser SO_4^{2-} -frei gewaschen wird.

Der IAT wird wieder wie oben beladen und mit dest. Wasser gespült und anschließend die NaClO_4 -Lösung eingefüllt. Das anfängliche neutrale Eluat kann verworfen werden. Die gebildete Perchlorsäure läßt man dann direkt auf das Nickelhydroxid tropfen, das vorher mit wenig Wasser aufgeschlemmt wurde. Es bildet sich $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Die erhaltene Lösung wird anschließend vorsichtig bei etwa 40 °C auf dem Wasserbad für mehrere Tage eingedampft und die Nickelperchloratkristalle nochmals einige Tage im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute:

theoretisch: 0,041 mol

praktisch: $\text{g} / 364 \text{ g/mol} = \text{mol}$

Ausbeute = $\frac{n(\text{praktisch})}{n(\text{theoretisch})} \cdot 100 \% = \frac{\text{mol}}{0,041 \text{ mol}} \cdot 100 \% = \%$

5. Toxikologie

Perchlorate sind allgemein sehr explosiv und dürfen nicht erhitzt werden.

NaClO_4 gesundheitsschädlich
 brandfördernd

NiSO_4 giftig

NaOH ätzend