

## Praktikum Anorganische Chemie II

### Ionenaustauscher: Fe(SCN)<sub>3</sub>

1. *Theorie:* Es gibt zwei Arten von Ionenaustauschern: Anionen- und Kationenaustauscher. Ionenaustauscher

besitzen geladene Gruppen. Es sind meist Makromoleküle, die negative Gruppen z.B.  $-\text{SO}_3\text{H}$  oder  $-\text{CO}_2\text{H}$  (Kationenaustauscher) oder positive Gruppen  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{X}^-$  (Anionenaustauscher) enthalten. Lässt man diese Austauscherharze quellen, werden die dissoziationsfähigen Gruppen freigelegt. Das Prinzip der Austauscher ist es, ihre Gegenionen mit den Ionen gleicher Ladung der Lösung auszutauschen. Die ursprünglichen Gegenionen werden dazu in die Lösung freigesetzt, und die in der Lösung befindlichen Ionen „docken“ an die stationären Gruppen an. Ein Ion kann gegenüber einem anderen Ion aber nur ausgetauscht werden, wenn wenigstens eine der nachstehenden Bedingungen erfüllt ist:

- höherer Wertigkeit
- kleinerem Volumen im solvatisierten Zustand
- größerer Polarisierbarkeit
- stärkerer Komplexbildung mit den stationären Gruppen
- schwächerer Komplexbildung mit dem Co-Ion

Gibt man einen Ionenaustauscher, der mit  $\text{H}^+$  aufgeladen ist, in ein Becherglas und schüttet dazu beispielsweise eine KCl Lösung, die genau so viele  $\text{K}^+$  Ionen enthalten, die der Kapazität des Ionenaustauschers entsprechen, dann werden trotz guten Schüttelns nicht alle  $\text{H}^+$  Ionen gegen  $\text{K}^+$

Ionen ausgetauscht. Grund hierfür ist das Gleichgewicht, das sich einstellt:  $K = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{K}^+]}$ . Überführt

man aber nun die Lösung aus dem ersten Becherglas in ein neues mit einem neuen Ionenaustauscher, dann werden wieder  $\text{H}^+$  Ionen gegen  $\text{K}^+$  Ionen ausgetauscht, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hat. Auf diese Weise kann die Lösung vollständig  $\text{K}^+$  Ionen frei gemacht werden. Dieses Prinzip ist in der hier verwendeten Austauschersäule verwirklicht. Die Lösung durchläuft hierbei langsam die Säule, wobei sich in jeder kleineren Schicht wieder das Gleichgewicht neu einstellt, und somit die unten austropfende Lösung frei von  $\text{K}^+$  Ionen ist. Nun ist auch verständlich, warum man einen Ionenaustauscher wieder aufladen kann. Dies funktioniert nach dem gleichen Prinzip, bei dem z.B. HCl die Säule durchläuft und in jeder Schicht so viele  $\text{K}^+$  Ionen gegen  $\text{H}^+$  Ionen ausgetauscht werden, wie zum Erreichen des Gleichgewichtes benötigt werden.

Ein Ionenaustauscher ist erst dann betriebsbereit, wenn er aufgeladen ist. Das heißt es müssen an den stationären Gruppen Gegenionen vorhanden sein, die relativ leicht ausgetauscht werden können. Im Falle eines Kationenaustauschers ist dies meist  $\text{H}_3\text{O}^+$  bzw. im Falle eines Anionenaustauscher  $\text{OH}^-$ . Um dies zu erreichen, lässt man durch die Austauschersäule eine Lösung von HCl bzw. NaOH laufen.

Praktische Anwendungen finden solche Austauscher z.B. in der Enthärtung von Wasser, bei den die  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen gegen  $\text{Na}^+$  Ionen ausgetauscht werden. Möchte man das Wasser völlig salzfrei, also destilliertes Wasser haben, dann verwendet man eine Kombination aus Anionen- und Kationenaustauscher. Hierbei durchläuft das Wasser zunächst den Kationenaustauscher, bei dem  $\text{H}_3\text{O}^+$  freigesetzt wird und die Kationen im Austauscher haften bleiben. Danach wird ein Anionenaustauscher durchlaufen, bei dem  $\text{OH}^-$  freigesetzt wird.  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  reagieren unter Wasserbildung und man hat so ein völlig salzfreies Wasser erhalten.

Im Gegensatz zu den makromolekularen organischen Austauscherharzen gibt es auch anorganische Ionenaustauscher, die z.B. in der Waschmittelindustrie Verwendung finden. Man benutzt hier vorwiegend Zeolithe. Die Summenformel leitet sich von  $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$  ab, dem Zeolith A. Das Anion  $[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]^{12-}$  besteht aus Al,Si-Sauerstoff - Tetraedern die ein sehr symmetrisches Polyeder bilden. Wenn man sich die 48 O-Atome wegdenkt, erhält man einen Oktaeder, bei dem die Ecken abgeschnitten sind. Es ist ein 14-Flächner mit 24 Ecken, die von einem  $\text{Al}^{3+}$  oder  $\text{Si}^{4+}$  Ion eingenommen werden. Dieses Grundgerüst nennt man auch  $\beta$ -Käfig.

Werden 8 solcher  $\beta$ -Käfige mit ihren Vierecksflächen auf Lücke miteinander verknüpft, so daß ein Würfel entsteht, bildet sich dadurch ein Hohlraum, der von sechs 8-Ecks-Flächen begrenzt wird. Der Hohlraum hat etwa einen Durchmesser von 4,1 Å. Dadurch entsteht ein Molekularsieb, das zum Sieben von Gasmolekülen geeignet sind. Da die 12  $\text{Na}^+$  Ionen austauschfähig sind, findet man Zeolith A in Waschmitteln als Kationenaustauscher als eine Alternative zu den sonst verwendeten Phosphaten, die eine Eutrophierung der Gewässer nach sich ziehen. So verwendet hat Zeolith A in Waschmitteln den Namen SASIL (Sodium-Aluminium-Silicate).

2. Hinweise beim Gebrauch eines Ionenaustauschers:

1) Bestimmung der Kapazität

- Aufladen der Säule mit 2 n HCl. Wenn die auslaufende Lsg. denselben pH-Wert hat, wie die oben eingebrachte, dann ist die Säule vollständig beladen)
- mit  $\text{H}_2\text{O}$  waschen, bis die austretende Lsg. einen pH von 7 hat.
- Dann wird mit NaCl-Lsg. beschickt, bis die auslaufende Lsg. wieder den pH-Wert von 7 hat.
- Die Lösung wird mit NaOH titriert und so die  $\text{H}^+$ -Konzentration bestimmt. Dieser Wert entspricht der Kapazität des Ionenaustauschers.

2) Aufladen (hier mit KSCN)

Die Säule wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  gespült und anschließend mit HCl aufgeladen, wonach nochmals gespült wird. Nun wird die Säule mit der stöchiometrisch berechneter Menge an KSCN beschickt, wobei die  $\text{H}^+$  Ionen gegen die  $\text{K}^+$  Ionen ausgetauscht werden, und man eine Lösung von HSCN erhält. Diese muß frisch hergestellt werden, da sie sich sonst zersetzt.

3. Versuchsdurchführung: Zunächst stellt man sich  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  aus 44,1 ml warmer 2 n  $\text{NH}_3$ -Lösung auf eine Lösung von 8,5 g  $\text{FeCl}_3$  gibt.



Das ausgefällte  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wird abgenutscht und so lange mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, bis es chloridfrei ist. Der Ionenaustauscher, dessen Kapazität schon mit 0,183 mol bestimmt war, wird dann aufgeladen und danach die KSCN-Lösung eingefüllt. Die unten austretende Lösung wird direkt zu dem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  getropft. Die Lösung färbt sich blutrot. Hierbei ist zu beachten, daß die Tropfgeschwindigkeit nicht zu hoch sein sollte. Ein  $\text{SCN}^-$  Überschuß ist ebenfalls zu vermeiden, da sich sonst an Stelle des Eisenrhodanit  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  der Komplex  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  bildet.

Die so hergestellte Lösung des  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  wird bei  $50^\circ\text{C}$  auf dem Wasserbad erwärmt, und so die Lösung über mehrere Tage hinweg eingeengt, um das  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  zu kristallisieren. Schließlich wird die so gewonnene Kristallmasse im Exsikkator getrocknet.

4. Ausbeuteberechnung: Die Kapazität des Ionenaustauschers betrug: 0,183 mol

Der Ionenaustauscher soll nur zu 70 % mit KSCN aufgeladen werden.

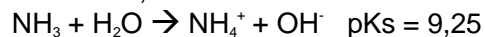
$$0,7 * 0,183 \text{ mol} = 0,1281 \text{ mol } \text{SCN}^-$$

$$0,1281 \text{ mol KSCN entsprechen } 12,4257 \text{ g}$$

Da auf drei Moleküle  $\text{SCN}^-$  nur ein  $\text{Fe}^{3+}$  Ion kommt, muß man diesen Wert durch drei teilen:

$$1/3 * 0,1281 \text{ mol} = 0,0427 \text{ mol}$$

Um  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  auszufällen braucht man 0,1281 mol  $\text{OH}^-$



$$0,1281 \text{ mol} * \frac{1}{9,25 * 10^{-1}} = 0,138 \text{ mol } \text{NH}_3$$

$$V(\text{NH}_3) = \frac{n}{c} = \frac{0,138 \text{ mol}}{6 \text{ mol/l}} = 0,023 \text{ l} \quad \text{Das entspricht } 23 \text{ ml } 6 \text{ m } \text{NH}_3$$

$$0,0427 \text{ mol } \text{FeCl}_3 * 6 \text{ H}_2\text{O} \text{ entsprechen } 11,529 \text{ g}$$

Das ergibt eine maximale Ausbeute von:

$$0,0427 \text{ mol} * M(\text{Fe}^{3+}) + 0,1281 \text{ mol} * M(\text{SCN}^-) = 2,38 \text{ g} + 7,43 \text{ g} = \underline{9,81 \text{ g } \text{Fe}(\text{SCN})_3}$$

Gefunden wurden 9,3 g. Das sind 94,8 %.

5. *Toxikologie:*

HSCN: gesundheitsgefährdend/ gesundheitsgefährdend beim Einatmen, beim Hautkontakt, beim Verschlucken/ entwickelt mit Säure sehr giftige Gase. Es sollte deshalb von Kindern und Nahrung ferngehalten werden.

NH<sub>3</sub>: Verursacht Verätzungen

reizt die Augen

reizt die Haut

reizt die Atmungsorgane

Für Kinder unzulänglich aufbewahren

Behälter dicht geschlossen halten

Bei Berührung mit den Augen sofort mit Wasser ausspülen und einen Arzt konsultieren

Bei Unfall oder Unwohlsein sofort einen Arzt hinzuziehen

NH<sub>4</sub>Cl: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken

reizt die Augen

Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen

Staub nicht einatmen

6. *Literatur:* Hollemann Wiberg, 101. Auflage