

Beitrag zur Trennung der Alkaliionen am Kationenaustauscher

Von H. HOLZAPFEL, H. EHRHARDT und W. TISCHER

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurden Versuche zur Trennung der Ionen des Lithiums, Natriums und Kaliums mit Hilfe von Ammoniumchloridlösung als Elutionsflüssigkeit durchgeführt. Als Ionenaustauscherharz diente handelsübliches Wofatit KPS in der Ammoniumform. Die günstigsten Trenneffekte wurden bei Verwendung einer 240 cm langen Säule und 0,5 n Ammoniumchloridlösung erreicht. In den Fraktionen des Eluats sind die Ionen des Lithiums, Natriums und Kaliums in angegebener Reihenfolge enthalten. Es wurde eine vollständige Trennung Lithium/Kalium und Natrium/Kalium unter den angegebenen Bedingungen erzielt. Eine vollständige Trennung des Lithiums vom Natrium konnte noch nicht erreicht werden, was am geringfügigen Überschneiden der Elutionskurven beider Elemente ersichtlich ist. Es wird eine Arbeitsvorschrift zur analytischen Trennung der drei genannten Elemente angegeben. Weiterhin wird ein Beispiel zur präparativen Trennung der Chloride dieser drei Alkalimetalle beschrieben.

Vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Trennung der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium liefern, wobei das differenzierte Verhalten dieser Metallionen zu dem stark sauren Ionenaustauscherkunstharz Wofatit KPS untersucht wird. Man kann die Veröffentlichungen auf diesem Gebiete nach den verwendeten Elutionsmitteln klassifizieren, wodurch drei Gruppen entstehen:

1. Arbeiten, in denen die Alkalimetalle an Kationenaustauschern mit Hilfe von Säuren, insbesondere von Salzsäure, als Elutionsmittel getrennt werden;
2. Arbeiten, in denen Salzsäure im Gemisch mit organischen Stoffen, wie Phenol und Methanol als Elutionsmittel oder organische Komplexbildner verwendet werden;
3. Arbeiten, in denen die Alkalimetalle mit Hilfe der sogenannten Verdrängungsentwicklung durch andere Ionen am Austauschharz getrennt werden.

Am erfolgreichsten wurde das Problem der Alkalimetalltrennung bisher von Autoren der erstgenannten Gruppe von Arbeiten gelöst. In vor-

liegender Arbeit wurde die Methode der Verdrängungsentwicklung verwendet.

Unseren Untersuchungen sind die Überlegungen vorausgegangen, daß auf Grund des ähnlichen chemischen Verhaltens der Ammoniumionen mit den Alkalimetallionen, besonders mit den Kaliumionen, was sich u. a. in der ähnlichen Löslichkeit z. B. der Perchlorate, Tetraboranate usw. zeigt, dadurch Trenneffekte wirksam werden, wenn das betreffende stark saure Ionenaustauscherharz in der Ammoniumform angewendet wird und eine Ammoniumsalzlösung als Elutionsmittel dient. Affinitätsmessungen am Wofatit KPS ergaben, daß der Wert für die Ammoniumionen zwischen dem der Natrium- und der Kaliumionen liegt, so daß sich bei der Elution mit einem Überschuß von Ammoniumionen ein günstiger Trenneffekt ergeben sollte. Bei Anwendung der Verdrängungselution müßten die Lithium- und Natriumionen schneller von der Säule verdrängt werden als die Kaliumionen und somit von diesen getrennt werden.

WICKBOLD¹⁾ hatte schon die relativen Affinitäten der Alkalimetallionen und des Ammoniums an den Sulfonsäureharzen Wofatit K und Wofatit KS bestimmt und festgestellt, daß die Affinität des Ammoniums zwischen der des Natriums und der des Kaliums liegt.

2. Versuchsergebnisse

Bei den ersten Versuchen, die unter Verwendung der 60 cm- bzw. der 120-cm-Säule durchgeführt wurden, wurde die Konzentration des Elutionsmittels Ammoniumchlorid variiert. Zu Beginn der Versuche wurde untersucht, ob es von Vorteil ist, von der Ammoniumform des Harzes auszugehen. Die Versuche ergaben günstigere Trenneffekte als die, bei denen das Harz in der H⁻-Form verwendet wurde. Von diesen Untersuchungen wollen wir die beiden folgenden Versuchsergebnisse erläutern.

2.1. Versuche unter Verwendung einer 60-cm-Säule

Die Größe der Differenz $E_E^{Li} - E_B^{Na}$ bzw. $E_E^{Na} - E_B^K$ läßt eine Aussage über den Trenneffekt zu. Ist diese Differenz größer als Null, dann erfolgt eine quantitative Trennung der angegebenen Ionen; ist sie kleiner als Null, so ist die Trennung unvollständig (Überschneidung der Elutionskurven).

Wie die Tab. 1 und die Abbildung erkennen lassen, ist eine Trennung des Lithiums vom Kalium unter den dargestellten Bedingungen schon weitgehend möglich. Die Hauptfraktionen des Natriums liegen zwischen

¹⁾ R. WICKBOLD, Z. analyt. Chem. **132**, 241, 321, 401 (1951).

Tabelle 1 (Versuch Nr. 3)

Austauschharz: Wofatit KPS, NH_4 -Form; Korngröße: 0,1–1,0 mm; Säulendimension 0,78 $\text{cm}^2 \cdot 60$ cm; Fließgeschwindigkeit: 0,5 ml/min; Elutionsmittel: 0,5 n Ammoniumchlorid

	Menge d. Elemente auf dem Austauscherharz mg	V_B ml	V_E ml	E_B	E_E	$E_E^{\text{Li}} - E_B^{\text{Na}}$ bzw. $E_E^{\text{Na}} - E_B^{\text{K}}$
Li	30	106	265	0,444	0,178	< 0
Na	30	158	321	0,298	0,148	< 0
K	30	241	365	0,195	0,112	

Erklärung der verwendeten Abkürzungen: V_B = Elutionsvolumen bis zum Austrittsbeginn des zu eluierenden Ions; V_E = Volumen bis zum Elutionsende des betreffenden Ions; E_B Elutionskonstante des Elutionsbeginns; E_E = Elutionskonstante des Elutionsendes; Definition der Elutionskonstante E ²⁾: $E = d \cdot \frac{A}{V}$; d = Wanderung der Ionenkomponente $\hat{=}$ Säulenlänge in cm; A = Säulenquerschnitt; V = Milliliter Elutionsmittel.

denen des Lithiums und denen des Kaliums. Somit ist eine vollständige Trennung des Lithiums vom Natrium einerseits und des Natriums vom Kalium andererseits durch obige Versuchsanordnung nicht zu erreichen.

2.2. Versuche unter Verwendung einer 120-cm-Säule

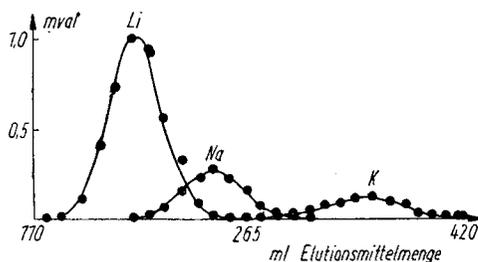


Abb. 1. (Versuch Nr. 3)

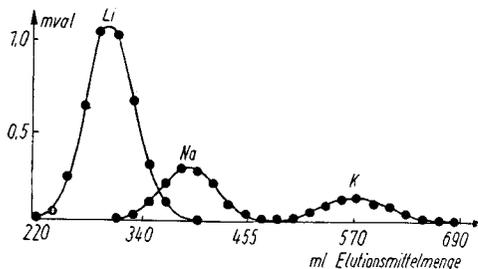


Abb. 2. (Versuch Nr. 4)

Bei allen Versuchen mit der 120-cm-Säule wurde das Harz in der Ammoniumform verwendet. Es zeigte sich, daß bei der Elution mit 0,5 n Ammoniumchloridlösung im Vergleich zur Elution mit 0,25 n Ammoniumchloridlösung neben der geringeren Elutionsmittelmenge auch der Trenneffekt ein noch günstigerer ist. Die Trennung Natrium/Kalium ist, wie Versuch Nr. 4 (Tab. 2, Abb. 2) zeigt, vollständig. Auch die Trennung Lithium/Kalium erfolgt quantitativ.

²⁾ K. A. KRAUS, G. E. MOORE, J. Amer. chem. Soc. 77, 329.

Tabelle 2 (Versuch Nr. 4)

Austauscherharz: Wofatit KPS, NH_4 -Form; Korngröße: 0,1–1,0 mm; Säulendimension: 0,78 cm² · 120 cm; Fließgeschwindigkeit: 1,5 ml/min; Elutionsmittel: 0,5 n Ammoniumchlorid

	Menge d. Elemente auf dem Austauscherharz mg	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	$E_E^{\text{Li}} - E_B^{\text{Na}}$ bzw. $E_E^{\text{Na}} - E_B^{\text{K}}$
Li	30	213	406	0,442	0,232	< 0
Na	30	300	492	0,314	0,191	= 0
K	30	492	686	0,191	0,173	

2.3. Versuche unter Verwendung einer 240-cm-Säule

Den besten Erfolg brachten Trennversuche mit Säulen, die eine Länge von 240 cm besaßen.

Tabelle 3 (Versuch Nr. 7)

Austauscher: Wofatit KPS, NH_4 -Form; Korngröße: 0,1–1,0 mm; Säulendimension: 0,78 cm² · 240 cm; Fließgeschwindigkeit: 0,75 ml/min; Elutionsmittel: 0,5 n Ammoniumchlorid

	Menge d. Elemente auf dem Austauscherharz mg	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	$E_E^{\text{Li}} - E_B^{\text{Na}}$ bzw. $E_E^{\text{Na}} - E_B^{\text{K}}$
Li	30	501	746	0,369	0,252	< 0
Na	30	685	902	0,275	0,208	> 0
K	30	1007	1252	0,187	0,150	

Tabelle 4 (Versuch Nr. 8)

Austauscher: Wofatit KPS, NH_4 -Form; Korngröße: 0,1–1,0 mm; Säulendimension: 0,78 cm² · 240 cm; Fließgeschwindigkeit: 0,75 ml/min; Elutionsmittel: 0,5 n Ammoniumchlorid

	Menge d. Elemente auf dem Austauscherharz mg	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	$E_E^{\text{Li}} - E_B^{\text{Na}}$ bzw. $E_E^{\text{Na}} - E_B^{\text{K}}$
Li	10	518	748	0,364	0,252	< 0
Na	10	714	886	0,264	0,213	> 0
K	10	1033	1269	0,182	0,148	

Tabelle 5 (Versuch Nr. 9)

Austauscher: Wofatit KPS, NH_4 -Form; Korngröße: 0,1–1,0 mm; Säulendimension: 0,78 $\text{cm}^2 \cdot 240$ cm; Fließgeschwindigkeit: 0,75 ml/min; Elutionsmittel: 0,5 n Ammoniumchlorid

	Menge d. Elemente auf dem Austauscherharz mg	V_B ml	V_E ml	E_B	E_E	$E_E^{\text{Li}} - E_B^{\text{Na}}$ bzw. $E_E^{\text{Na}} - E_B^{\text{K}}$
Li	60	510	775	0,363	0,243	
Na	60	706	941	0,267	0,200	< 0
K	60	1027	1297	0,183	0,145	> 0

Hier zeigt sich, daß der Trenneffekt bei größerer Säulenlänge ein viel besserer ist. — Natrium und Kalium können unter den gewählten Bedingungen vollständig getrennt werden. Dabei sind die Elutionskonstanten in erster Näherung unabhängig von den

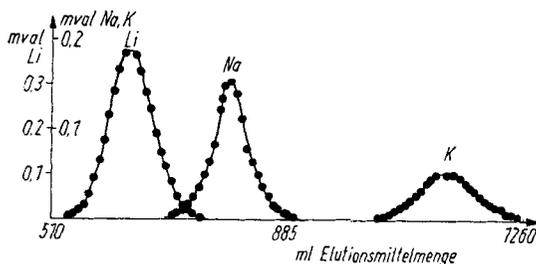


Abb. 3. (Versuch Nr. 7)

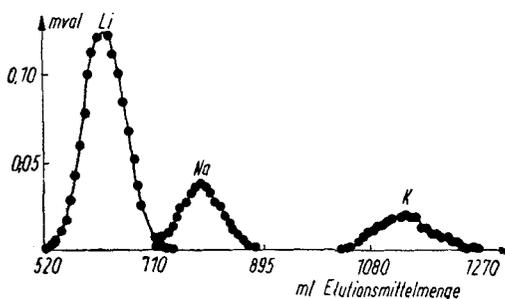


Abb. 4. (Versuch Nr. 8)

gewählten Ausgangskonzentrationen der zu trennenden Stoffe, wie ein Vergleich der Elutionskurven zeigt. D. h., die ersten Spuren der zu trennenden Stoffe erscheinen bei allen drei Versuchen nach Durchlauf der gleichen Menge an Elutionsmittel.

Es sind lediglich die Konzentrationen der Elemente in den Fraktionen unterschiedlich, was in der verschiedenen Höhe der Maxima der Elutionskurven zum Ausdruck kommt.

3. Diskussion der Ergebnisse

Als Ergebnis der durchgeführten Versuche kann festgestellt werden, daß sowohl eine vollständige Trennung Lithium/Kalium als auch eine solche Natrium/Kalium mit Hilfe von Ammoniumionen gelingt. Mit

Einschränkung ist auch eine Trennung Lithium/Natrium auf diesem Wege durchführbar, welche jedoch nicht vollständig ist.

Diese Versuchsergebnisse können wie folgt erklärt werden:

Bekanntlich gleichen die Ammoniumverbindungen in ihren Eigenschaften weitgehend denen der Alkaliverbindungen. Diese Erscheinung ist mit Hilfe des GRIMM-
schen Hydridverschiebungssatzes zu erklären, wonach Atome durch Aufnahme von a Wasserstoffatomen die Eigenschaften der im Periodensystem um a Ordnungszahlen höheren Atome annehmen. Besonders nahe verwandt sind die Ammonium- mit den Kaliumionen. Diese Verwandtschaft ist auf Grund der Ionenradien zu verstehen, die bei beiden Ionen ungefähr von gleicher Größe sind.

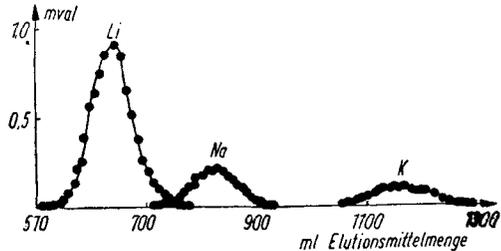


Abb. 5. (Versuch Nr. 9)

Die von uns für das Harz Wofatit KPS erstmalig bestimmten Affinitäten³⁾ der Alkalimetallionen und des Ammoniumions führten dann auch zu dem Ergebnis, daß die Größe der Affinität des Ammoniumions zu diesem Harz zwischen der des Natriums und der des Kaliums liegt.

Danach war zu erwarten, daß mit Hilfe von Ammoniumionen eine Trennung der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium durch Verdrängungsentwicklung möglich ist.

Durch die Ammoniumionen werden zunächst die Ionen des Lithiums vom Austauschharz verdrängt, anschließend die des Natriums und zuletzt die des Kaliums. — Auf Grund der Affinitätswerte war auch zu erwarten, daß die Trennung Natrium/Kalium (und damit selbstverständlich auch die Trennung Lithium/Kalium) am besten gelingt.

Die aus diesen Überlegungen abgeleiteten Vermutungen wurden durch die Versuchsergebnisse bestätigt.

Es konnte weiter gezeigt werden, daß die Trennungsmethode auch bei erheblich größeren Konzentrationen der eingesetzten Salze gute Ergebnisse zeigt. Mit hinreichend langen Säulen kann somit eine präparative Trennung der Elemente Lithium, Natrium und Kalium durchgeführt werden.

³⁾ In dieser Arbeit wurden bereits die Ergebnisse dieser Messungen wiedergegeben. Über diese selbst soll noch berichtet werden.

Im Gegensatz zu den erfolgreichen Trennverfahren von JENTZSCH⁴⁾ ist die bei obigen Versuchen verwendete Elutionsmittelmenge gering. Während JENTZSCH etwa 6000 ml 0,1 n Salzsäure zur Elution benötigte, kommt man in dem von uns beschriebenen Verfahren mit einer Gesamt-elutionsmittelmenge von etwa 1300 ml aus.

Die Konzentration des Elutionsmittels braucht während der Elution nicht variiert zu werden, wie es bei OEHLMANN⁵⁾ der Fall ist.

Ein Nachteil unseres Verfahrens bilden die verhältnismäßig langen Säulen, die zur vollständigen Trennung notwendig sind.

4. Arbeitsvorschrift für die Trennung der Elemente Lithium, Natrium und Kalium mit Hilfe von Ammoniumionen

Im folgenden wird eine Arbeitsvorschrift zur Trennung der Elemente Lithium, Natrium und Kalium in Lösungen, die bis zu je 60 mg der drei Elemente enthalten können, angegeben. Diese Vorschrift wurde aus den Versuchen Nr. 7–9 abgeleitet.

Das Austauschharz Wofatit KPS wird in die 240 cm lange Säule eingeschwemmt und anschließend mit 1 n Ammoniumchloridlösung in die Ammoniumform überführt. Das Harz wird darauf mit destilliertem Wasser ammoniumfrei gewaschen. In dieser Form wird die Säule mit dem Gemisch der Chloride der zu trennenden Elemente Lithium, Natrium und Kalium beladen. Danach wird mit etwa einhundert Milliliter destilliertem Wasser gewaschen. Als Elutionsmittel verwendet man 0,5 n Ammoniumchloridlösung. Die Tropfgeschwindigkeit wird auf 0,8 ml/min einreguliert.

Die ersten 500 ml des Eluats, die noch keines der zu trennenden Elemente enthalten, verwirft man. In den folgenden 175 ml Eluats befindet sich die Hauptmenge des Lithiums, frei von Natrium und Kalium. Die nächsten 100 ml werden verworfen, weil darin geringe Mengen von Lithium und Natrium gemeinsam enthalten sind. Die Hauptmenge des Natriums wird in den darauf folgenden 175 ml Flüssigkeit erhalten. Dann werden 50 ml des Eluats aufgefangen, die verworfen werden können, weil sie sowohl natrium- als auch kaliumfrei sind. Erst dann (nach Durchlauf von insgesamt 1000 ml Elutionsmittel) tritt das Kalium aus der Säule aus und ist nach weiteren 300 ml vollständig eluiert. Die aufgefangenen Kaliumfraktionen enthalten kein Natrium. — Die Trennung des Kaliums vom Lithium und vom Natrium erfolgt auf diesem Wege quantitativ.

⁴⁾ D. JENTZSCH u. J. FROTSCHER, Z. analyt. Chem. **144**, 1 (1955).

⁵⁾ F. OEHLMANN u. M. HELMER, Chem. Techn. **10**, 296 (1958).

5. Versuche zur Trennung größerer Mengen Lithium, Natrium und Kalium

Um die gegebene Arbeitsvorschrift zur Trennung der Elemente Lithium, Natrium und Kalium zu erweitern, wurden zwei weitere Versuche durchgeführt. Es sollte festgestellt werden, ob bei Beladung der Säule mit wesentlich größeren Mengen Alkalimetallionen die erzielte Trennwirkung die gleiche bleibt. Bei dem einen Versuch wurde die 240-cm-Säule mit einer dem 25. Teil der Gesamtkapazität (die Kapazität wurde auf Milliliter gequollenes Harz bezogen) des Austauscherharzes entsprechenden Menge der Alkalichloride beladen. Die Elemente Lithium, Natrium und Kalium wurden im Molverhältnis 1:1:1 eingesetzt. Als Elutionsmittel wurde wieder 0,5 n Ammoniumchloridlösung verwendet.

Es sei der Versuch Nr. 11 angeführt, bei dem die Menge der auf die Säule gebrachten Anteile des zu trennenden Salzgemisches dem zehnten Teil der Gesamtkapazität des Harzes entsprach.

Tabelle 6 (Versuch Nr. 11)

Austauscher: Wofatit KPS, NH₄-Form; Korngröße: 0,1–1,0 mm; Säulendimension: 0,78 cm² · 240 cm; Fließgeschwindigkeit: 0,8 ml/min; Elutionsmittel 0,5 n Ammoniumchlorid

	Menge d. Elemente auf dem Austauscherharz mg	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	$E_E^{Li} - E_B^{Na}$ bzw. $E_E^{Na} - E_B^K$
Li	87,6	390	671	0,494	0,284	
Na	286,8	577	833	0,331	0,225	< 0
K	484,6	843	1179	0,222	0,163	> 0

Wie aus der Tab. Nr. 6 hervorgeht, verschieben sich mit zunehmender Beladung des Harzes die Ionen der Elemente, und man benötigt ein kleineres Elutionsvolumen, bis die ersten Spuren der entsprechenden Elemente erscheinen, während bei den Versuchen, bei denen maximal je 60 mg der zu trennenden Stoffe vorhanden waren (Versuch Nr. 9, Tab. 5), die ersten Lithiumspuren nach 500 ml Elutionsflüssigkeit erschienen, befanden sich bei dem Versuch Nr. 11 (Tab. 6)

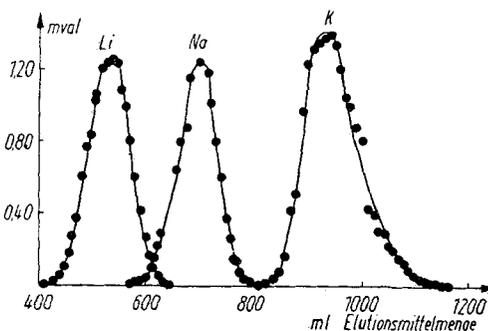


Abb. 6. (Versuch Nr. 11)

schon nach 390 ml Elutionsmittel geringe Lithiummengen im Eluat. Eine ähnliche Verschiebung finden wir auch bei den Elementen Natrium und Kalium, so daß die ersten Spuren im Vergleich zu den vorhergehenden Versuchen schon nach einer geringeren Eluatmenge gefunden werden.

Mit zunehmender Beladung der Säulen wird die Trennschärfe der zu trennenden Elemente weniger gut. Man vergleiche den Trennerfolg für Natrium, Kalium im Versuch Nr. 11 (Tab. 6, Abb. 6) beispielsweise mit Versuch Nr. 9 (Tab. 5, Abb. 5).

6. Praktischer Teil

6.1. Trennsäulen und Austauscherharz

Die für die Versuche verwendeten Trennsäulen hatten einen Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 600 mm, 1200 mm und 2400 mm.

Als Austauscherharz diente Wofatit KPS in analysenreiner Qualität⁶⁾. Bei unseren Arbeiten wurde von dem Harz keine besondere Siebfraktion, sondern unmittelbar die handelsübliche Form verwendet. Das frische Harz wurde so vorbehandelt, wie es bei OEHLMANN und HEIMER beschrieben ist, anschließend mit 1 n Ammoniumchloridlösung in die Ammoniumform überführt und nach dem Auswaschen mit destilliertem Wasser in die Trennsäulen eingeschwemmt.

6.2. Versuchsanordnung und -durchführung

Die Versuchsanordnung bestand aus Vorratsgefäß, Trennsäule und Fraktionssammler.

Durch Verwendung eines Vorratsgefäßes für das Elutionsmittel von großem Durchmesser war der Niveauunterschied zwischen Versuchsbeginn und Versuchsende nur sehr gering und damit von nur geringem Einfluß auf die Tropfgeschwindigkeit. Mit Hilfe eines Feinregulierhahnes am Ausflußende der Trennsäulen konnte die Tropfgeschwindigkeit genau einreguliert werden. Sie änderte sich während eines Versuches nicht.

Zur Entnahme einzelner Fraktionen diente ein Fraktionssammler, der nach konstanten Zeitabständen die Vorlage wechselte und mit einem 220-V-Wechselstrommotor betrieben wurde.

6.3. Analysenmethoden

Der Gehalt der Elemente Lithium, Natrium und Kalium in den Einzelfraktionen wurde flammenphotometrisch bestimmt. Es wurde das Flammenphotometer Modell III der Firma VEB Carl Zeiss Jena benutzt.

⁶⁾ Für die Überlassung der zur Durchführung der Versuche notwendigen Menge Harz danken wir an dieser Stelle dem VEB Farbenfabrik Wolfen.

Die Konzentration des als Elutionsmittel verwendeten Ammoniumchlorids wurde mit Hilfe der sogenannten Formoltitration bestimmt.

Dem inzwischen emeritierten Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, Herrn Prof. Dr. L. WOLF, möchten wir an dieser Stelle nochmals herzlichen Dank für die Überlassung von Geräten und Institutsmitteln aussprechen.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Januar 1962.