

Beitrag zur Trennung der Alkaliionen am Kationenaustauscher. II

Die Trennung der Elemente Kalium, Rubidium und Caesium¹⁾

Von H. HOLZAPFEL und H. EHRHARDT

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurden Versuche zur Trennung der Ionen des Kaliums, Rubidiums und Caesiums mit Hilfe von Flußsäure als Elutionsmittel durchgeführt. Als Ionenaustauscherharz diente Wofatit KPS in der 16% vernetzten Form. Die Versuche wurden mit Säulen aus Polyäthylen durchgeführt, die eine Länge von 50 cm und einen Durchmesser von 1 cm besaßen. Im Eluat erschienen nacheinander Kalium, Rubidium und Caesium. Dabei konnte das Kalium vollständig vom Caesium getrennt werden, während die Trennungen Kalium/Rubidium und Rubidium/Caesium noch nicht quantitativ erfolgten. Es wird versucht, die erhaltenen Ergebnisse auf einfache Art zu deuten.

Bei der Trennung der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium am Kationenaustauscher Wofatit KPS in der Ammoniumform hatte sich Ammoniumchloridlösung als Elutionsmittel als sehr geeignet erwiesen¹⁾. Dagegen ergaben Trennungsversuche bei den schwereren Alkalimetallen Kalium, Rubidium und Caesium keine guten Ergebnisse. Auch war es nicht möglich, unter den methylierten und äthylierten Ammoniumionen ein geeignetes Elutionsmittel zu finden, das einen guten Trenneffekt bei letztgenannten Elementen ergeben hätte.

Erfolgreich waren Versuche, die mit Flußsäure als Elutionsmittel durchgeführt wurden. — Angeregt hierfür wurden wir durch eine Arbeit von J. S. FRITZ und Mitarbeitern²⁾. Die Autoren verwendeten als Austauschharz Dowex-50WX8 und untersuchten das Elutionsverhalten einiger Metallionen mit Flußsäure als Elutionsmittel in Polyäthylensäulen, ohne dabei die Alkalimetalle zu berücksichtigen. In vorliegender Arbeit wurde diese Methode zur Trennung der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Caesium angewandt.

¹⁾ Der I. Teil [J. prakt. Chem. (4), 18, 62 (1962)], behandelte die Trennung der Elemente Lithium, Natrium und Kalium.

²⁾ J. S. FRITZ, B. B. GARRALDA u. SH. K. KARRAKER, Analytic. Chem. 33, 882.

2. Versuchsergebnisse

Die Versuche wurden in Polyäthylensäulen von 50 cm Länge und 1 cm Durchmesser durchgeführt. Die Harzmenge betrug 30 Milliliter gequollenes Harz. Für die ersten Versuche wurde Harz normalen Vernetzungsgrades (8%) in der H-Form verwendet.

Tabelle 1 (Abbildung 1)

Austauscher: Wofatit KPS, 8% vernetzt, H-Form; Korngröße: 0,1–1,0 mm; Säulendimension: 0,78 cm² · 50 cm (Harzfüllhöhe: 38,5 cm); Fließgeschwindigkeit: 1 ml/min; Elutionsmittel: 2,04 n Flußsäure

	Menge der Elemente auf dem Austauscherharz mval	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	$\frac{E_E^K - E_B^{Rb}}{E_E^{Rb} - E_B^{Cs}}$ bzw. $\frac{E_E^{Rb} - E_B^{Cs}}{E_E^{Rb} - E_B^{Cs}}$
K	0,5	785	1420	0,0383	0,0211	< 0
Rb	0,5	1060	1770	0,0283	0,0170	< 0
Cs	0,5	1210	2250	0,0248	0,0133	< 0

Erklärung der verwendeten Abkürzungen:

V_B = Elutionsvolumen bis zum Austrittsbeginn des zu eluierenden Ions;

V_E = Elutionsvolumen bis zum Elutionsende des betreffenden Ions;

E_B = Elutionskonstante des Elutionsbeginns;

E_E = Elutionskonstante des Elutionsendes.

Definition der Elutionskonstante E: $E = d \cdot A / V^3$:

d = Wanderung der Ionenkomponente \triangleq Harzfüllhöhe in cm;

A = Säulenquerschnitt;

V = Milliliter Elutionsmittel.

Wie Tabelle und Abbildung 1 erkennen lassen, ist auf diesem Wege lediglich eine Vortrennung zu erreichen. Weder die Trennung des Kaliums vom Rubidium noch die des Rubidiums vom Caesium sind vollständig. Auch die Trennung Kalium/Caesium erfolgt nicht quantitativ.

Um die Trennwirkung zu erhöhen, wurde für die folgenden Versuche Wofatit KPS in der 16% vernetzten Form und kleinerer Korngröße verwendet.

Zunächst wurden Kalium und Caesium auf die Säule

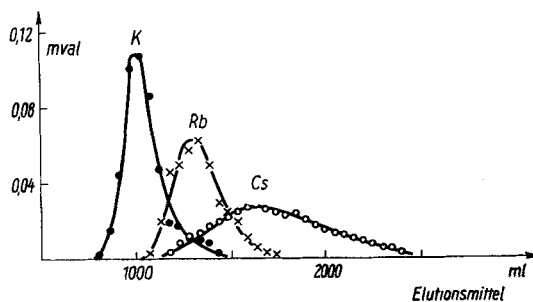


Abb. 1. (Tabelle 1)

³⁾ K. A. KRAUS u. G. E. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 10 (1951).

gebracht und diese dann mit 2n Flußsäure eluiert. Es zeigt sich, daß auf diesem Wege eine quantitative Trennung der beiden Elemente möglich ist.

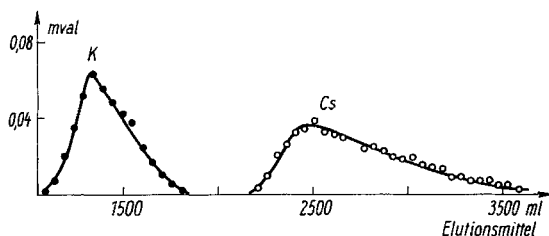


Abb. 2. (Tabelle 2)

Zwischen der letzten Kaliumfraktion und der ersten Caesiumfraktion erhält man mehr als 350 ml Elutionsmittel, die frei von Kalium und Caesium sind. In diesem Teil des Eluats müßte sich die Hauptmenge des Rubidiums befinden.

Tabelle 2 (Abbildung 2)

Austauscher: Wofatit KPS, 16% vernetzt, H-Form; Korngröße: 0,1–0,5 mm; Säulendimension: 0,78 cm² · 50 cm (Harzfüllhöhe: 38,5 cm); Fließgeschwindigkeit: 1 ml/min; Elutionsmittel: 2,04 n Flußsäure

	Menge der Elemente auf dem Austauscherharz mval	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	E _E ^K – E _B ^{Cs}
K	0,5	1115	1800	0,0269	0,0167	> 0
Cs	0,5	2235	3575	0,0134	0,0084	

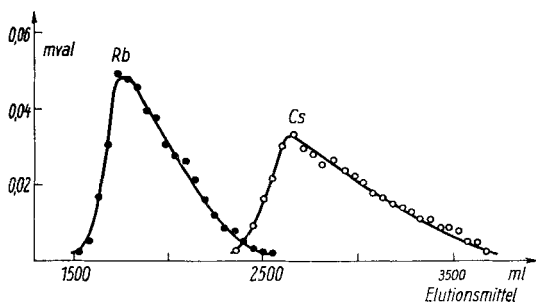


Abb. 3. (Tabelle 3)

Zum Zwecke des Studiums der Trennung von Rubidium und Caesium wurden beide Alkalimetalle gemeinsam auf eine Säule gebracht. Die Elution erfolgte ebenfalls mit 2n Flußsäure.

Es zeigte sich, daß diese beiden Komponenten schon sehr weitgehend voneinander getrennt werden können:

Tabelle 3 (Abbildung 3)

Austauscher: Wofatit KPS, 16% vernetzt, H-Form; Korngröße: 0,1–0,5 mm; Säulendimension: 0,78 cm² · 50 cm (Harzfüllhöhe: 38,5 cm); Fließgeschwindigkeit: 1 ml/min; Elutionsmittel: 2,04 n Flußsäure

	Menge der Elemente auf dem Austauscherharz mval	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	E _E ^{Rb} – E _B ^{Cs}
Rb	0,5	1500	2575	0,0200	0,0117	< 0
Cs	0,5	2375	3650	0,0126	0,0082	

Die beiden folgenden Versuche geben Aufschluß über die Elution mit 2n Flußsäure bei Anwesenheit aller drei Elemente:

Tabelle 4 (Abbildung 4)

Austauscher: Wofatit KPS, 16% vernetzt, H-Form; Korngröße: 0,1–0,5 mm; Säulendimension: 0,78 cm² · 50 cm (Harzfüllhöhe: 38,5 cm); Fließgeschwindigkeit: 1 ml/min; Elutionsmittel: 2,04 n Flußsäure

	Menge der Elemente auf dem Austauscherharz mval	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	$E_E^K - E_B^{Rb}$ bzw. $E_E^{Rb} - E_B^{Cs}$
K	0,5	1125	1750	0,0267	0,0172	< 0
Rb	0,5	1500	2525	0,0200	0,0119	< 0
Cs	0,5	2270	3635	0,0132	0,0083	

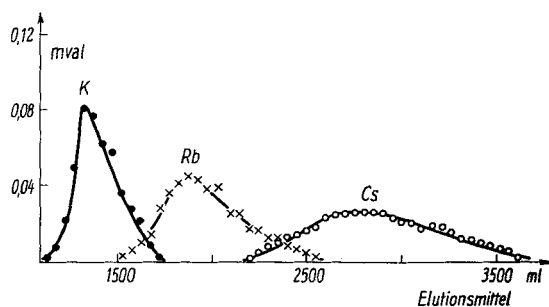


Abb. 4. (Tabelle 4)

Tabelle 5 (Abbildung 5)

Austauscher: Wofatit KPS, 16% vernetzt, H-Form; Korngröße: 0,1–0,5 mm; Säulendimension: 0,78 cm² · 50 cm (Harzfüllhöhe: 38,5 cm); Fließgeschwindigkeit: 1 ml/min; Elutionsmittel: 2,04 n Flußsäure

	Menge der Elemente auf dem Austauscherharz mval	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	$E_E^K - E_B^{Rb}$ bzw. $E_E^{Rb} - E_B^{Cs}$
K	0,5	1110	1730	0,0271	0,0174	< 0
Rb	0,5	1480	2500	0,0203	0,0120	< 0
Cs	0,5	2245	3620	0,0134	0,0081	

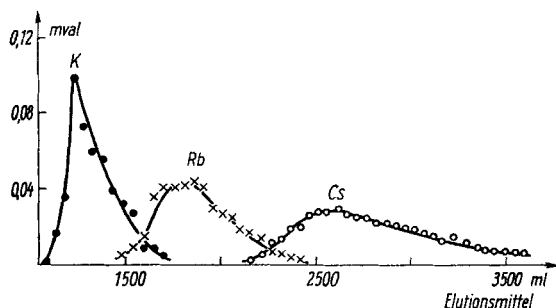


Abb. 5. (Tabelle 5)

3. Diskussion der Ergebnisse

Als Ergebnis der durchgeführten Versuche kann festgestellt werden, daß eine quantitative Trennung Kalium/Caesium am Kationenaustauscher Wofatit KPS mit Hilfe von Flußsäure als Elutionsmittel möglich ist. Auch die Trennung Kalium/Rubidium einerseits und Rubidium/Caesium andererseits scheint zur präparativen Darstellung der entsprechenden Alkalifluoride geeignet.

Die Deutung der erhaltenen Ergebnisse kann wie folgt beschrieben werden:

Man kann einmal annehmen, daß die Möglichkeit einer Trennung der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Caesium durch Elution mit Flußsäure mit der verhältnismäßig niedrigen Dissoziationskonstanten dieser Säure (verglichen mit der anderer Mineralsäuren) zusammenhängt. Diese Auffassung wird durch die Tatsache gestärkt, daß Salzsäure gleicher Konzentration (2n) ein völlig anderes Elutionsverhalten zeigt und Kalium, Rubidium und Caesium ohne erkennbaren Unterschied sehr schnell vom Ionenaustauscherharz Wofatit KPS eluiert.⁴⁾ — Um zu entscheiden, ob für die Trennwirkung die Säurestärke von ausschlaggebender Bedeutung ist, wurde ein Demonstrationsversuch mit 2n Ameisensäure als Elutionsmittel unter den gleichen Versuchsbedingungen wie bei der Elution mit Flußsäure durchgeführt. Die

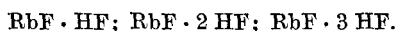
⁴⁾ Nach Zusammenstellung unserer Versuchsergebnisse erfuhren wir, daß R. SAUER u. F. SCHEIBE (Z. Chem. **10**, 312 (1962)) die schweren Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Caesium durch Elution am Kationenaustauscher mit Salzsäure getrennt haben. Sie verwendeten aber eine sehr viel geringere Konzentration dieses Elutionsmittels und erhielten daher sehr viel größerer Elutionsvolumina. — Obwohl man in der Praxis lieber größere Volumina in Kauf nehmen wird, als das unbequeme Arbeiten mit Flußsäure, so hielten wir unsere Ergebnisse vom theoretischen Standpunkt immerhin für interessant genug, um auf ihre Veröffentlichung nicht zu verzichten.

Ameisensäure hat eine Dissoziationskonstante, die größenordnungsmäßig derjenigen der Flußsäure gleicht⁵⁾.

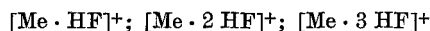
Es zeigte sich bei diesem Versuch, daß selbst bei Anwendung einer sehr großen Ameisensäuremenge der angegebenen Konzentration (mehr als 2700 ml) keine Elution erfolgt. Sowohl das Kalium als auch das Caesium, die bei diesem Versuch auf die Säule gebracht wurden, verbleiben unter den beschriebenen Bedingungen vollständig auf der Säule. — Daraus ergibt sich, daß die Säurestärke für die Trennung der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Caesium nur von untergeordneter Bedeutung sein kann.

Man kann aber die Trennergebnisse folgendermaßen deuten:

Bekanntlich bilden die Alkalimetalle neben den normalen Fluoriden noch saure Fluoride verschiedener Zusammensetzung. Beispielsweise sind vom Rubidium Fluoride folgender Zusammensetzung beschrieben⁶⁾:



Rubidiumfluorid und auch die einfachen Fluoride der anderen Alkalimetalle sind (nahezu) vollständig dissoziiert. Dagegen ist die Flußsäure als schwache Mineralsäure nur in sehr geringem Maße dissoziiert⁷⁾. Demzufolge können sich positiv geladene Komplexe der allgemeinen Formeln



bilden, von denen je nach der Flußsäurekonzentration der eine oder andere mengenmäßig überwiegt. Diese Komplexe zeigen je nach dem Alkalizentralatom unterschiedliches Adsorptionsverhalten am Kationenaustauscherharz.

Auf diese Weise kann man sehr einfach die unterschiedliche Elutionswirkung der Flußsäure auf die Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Caesium erklären.

4. Praktischer Teil

4.1. Trennsäulen und Austauscherharz

Wegen des erheblichen Angriffs von 2 n Flußsäure auf Glas wurden Trennsäulen aus Polyäthylen benutzt. Als Austauscherharz diente Wofatit KPS in analysenreiner Qualität mit einem Gehalt an Divinylbenzol von 16%. Von der handelsüblichen Form wurde die Siebfraction mit einer Korngröße über 0,5 mm entfernt. Das Harz wurde in der H-Form verwendet.

⁵⁾ $K_{\text{HCOOH}} = 1,765 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{HF}} = 3,53 \cdot 10^{-4}$; aus: B. P. NIKOLSKI, „Handbuch des Chemikers“, VEB Verlag Technik Berlin 1959, III, 424.

⁶⁾ H. EGGELING u. J. MEYER, Z. anorg. Chem. **46**, 174 (1905).

⁷⁾ Der Dissoziationsgrad α der Flußsäure beträgt bei 18°C und in 1 n Lösung 0,070; der Dissoziationsgrad α der Salzsäure beträgt in 1 n Lösung bei 18°C 0,784; aus: W. J. PERELMAN, „Taschenbuch der Chemie“, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1960.

4.2. Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung bestand aus dem Vorratsgefäß, der Trennsäule und dem Auffanggefäß für das Eluat. Sämtliche Teile der Apparatur waren aus Polyäthylen hergestellt. Eine Schwierigkeit bestand darin, volumengleiche Eluatfraktionen zu erhalten, da keine kalibrierten Polyäthylen- oder Kunststoffgefäße verfügbar waren. Es fanden 250-ml-Flaschen Verwendung, die in 50-ml-Abständen geeicht wurden. — Die 50-ml-Fraktionen des Eluats wurden in Platinschalen unter Infrarotstrahlern zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wurde mit destilliertem Wasser aufgenommen und in 100-ml-Maßkolben auf 100 ml aufgefüllt.

4.3. Analysenmethoden

Der Gehalt der Elemente Kalium, Rubidium und Caesium in den Einzelfraktionen wurde flammenphotometrisch mit einem Flammenphotometer der Firma VEB Carl Zeiss Jena (Modell III) bestimmt.

Die gegenseitige Beeinflussung von Kalium und Rubidium ist bei der flammenphotometrischen Bestimmung infolge des geringen Wellenlängenabstandes der Analysenlinien beträchtlich. Bei vorliegenden Untersuchungen wurde die Rubidiumbestimmungsmethode von H. E. FREYTAG⁸⁾ verwendet, die diese Schwierigkeit überwindet.

Die beschriebenen Versuche zur Trennung der Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Caesium mit Flußsäure sollen fortgesetzt werden, um größere Mengen dieser Elemente mit noch günstigerem Trenneffekt zu trennen.

⁸⁾ H. E. FREYTAG, Z. analyt. Chem. **136**, 161 (1952).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 1963.