

Beitrag zur Trennung der Erdalkalitionen am Kationenaustauscher¹⁾

Von H. HOLZAPFEL und W. TISCHER

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es werden Elutionsversuche von Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumionen an dem Kationenaustauscherharz Wofatit KPS mit verschieden konzentrierter Ammoniumchloridlösung beschrieben und der Elutionsverlauf graphisch dargestellt. Aus diesen Untersuchungen ergab sich, daß die günstigsten Trennergebnisse bei Verwendung von Ammoniumchlorid als Elutionsmittel in 1 N Lösung zu erwarten waren. Die Versuchsbedingungen zur quantitativen Trennung genannter Erdalkalimetallionen voneinander werden angegeben und die entsprechenden Elutionskurven aufgeteilt.

1. Einleitung

Eine gute Trennwirkung für Erdalkalimetallionen am Kationenaustauscher besitzen außer Säuren unterschiedlicher Konzentration ammoniumionenenthaltende Elutionsmittel (Literaturzitate s. bei W. TISCHER, Dissertation Leipzig 1963). Die Gegenionen der Ammoniumionen sind dabei meist die Anionen schwacher bis mittelstarker Säuren, wie Milchsäure, Essigsäure, Zitronensäure, α -Hydroxyisobuttersäure oder Äthylendiamintetraessigsäure; aber auch Chloridionen sind darin enthalten.

Aus der Literatur über die Trennung der Erdalkalimetallionen ist ersichtlich, daß die Übertragung der Trenneffekte bei der Untersuchung von Kationenaustauschern verschiedener Herkunft auch bei Harzen gleichen Typs und gleichen Elutionsbedingungen nicht möglich ist. Zu diesem Ergebnis kamen auch HOLZAPFEL und EHRHARDT²⁾, die diese Erscheinung an einem Beispiel der Alkalimetalltrennung mit Wofatit KPS nachgeprüft haben. Unsere Untersuchungen begannen wir mit dem Studium der Trennung der Erdalkalimetallionen an einem handelsüblichen Kationenaustauscherharz Wofatit KPS, da solche in der Literatur noch nicht beschrieben wurden.

¹⁾ Teil der Dissertation von W. TISCHER, Leipzig 1963.

²⁾ H. EHRHARDT, Dissertation Leipzig 1963.

2. Quantitative Elutionsversuche

Die quantitativen Elutionsversuche der Erdalkalimetallionen mit verschieden hoch konzentrierten Ammoniumchloridlösungen hatten das Ziel, die günstigste Konzentration zur Trennung der Erdalkalimetallionen voneinander zu finden. Wichtig war zu ermitteln, bei welcher Menge Durchlauf die ersten Anteile des betreffenden Kations im Eluat gefunden werden und andererseits, wieviel Elutionsmittel notwendig ist, bis die betreffende Kationenart restlos vom Austauschere entfernt ist und im Eluat nicht mehr auftritt. Vorversuche hatten ergeben, daß es bei Verwendung ammoniumionenhaltiger Elutionsmittel am günstigsten ist, daß das Harz in der Ammoniumform vorliegt. Wir verwendeten deshalb für unsere Elutionsversuche die Ammoniumform von Wofatit KPS. Bei der Beladung des Harzes mit Erdalkalimetallionen werden diese gegen Ammoniumionen ausgetauscht, deren äquivalente Menge sich im Durchlauf befindet.

2.1. Vergleich der Elutionskurven von Magnesium- und Bariumionen

Die ideale Elutionskurve ist nach HARRIS und TOMPKINS³⁾ eine symmetrische Glockenkurve, nach welcher vom Beginn bis zum Maximum die Hälfte der zur Gesamtelution notwendigen Elutionsmittelmengen verbraucht wird. Herrschen während der Elution nicht streng Gleichgewichtsbedingungen oder ist der Verlauf der Elutionsisotherme nicht linear, entstehen mehr oder weniger von der Idealform abweichende unsymmetrische Elutionskurven.

Der bei unseren Untersuchungen festgestellte allgemeine Elutionsverlauf zeigt, daß vom Durchbruch des betreffenden Kations bis zur Erreichung des Maximums ein geringeres Volumen benötigt wird, als vom Maximum bis zum Ende der Elution. Der ansteigende Ast der Elutionskurve bis zum Maximum ist steiler als der abfallende. Dies ist um so ausgeprägter, je geringer konzentriert die als Elutionsmittel verwendete Ammoniumchloridlösung ist. Das Verhältnis der Elutionsmittelmengen vom Beginn bis zum Maximum der Elution und von da bis zum Elutionsende beträgt im Mittel 1:1,8 bis 1:2,2. Für den Konzentrationsbereich von 0,5 N bis 2 N der Ammoniumchloridlösung kann man die allgemeine Regel ableiten, daß vom Maximum der Elution bis zum Elutionsende etwa die doppelte Menge des Elutionsmittels benötigt wird, die vom Durchbruch des zu eluierenden Kations bis zum maximalen Gehalt des Durchlaufs verbraucht worden ist. Als Beispiel sei der Elutionsverlauf des Magnesiums und Bariums angeführt (Tab. 1), deren Elutionskurven in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben sind.

Die diesem Elutionsverlauf wiedergegebenen Elutionskurven zeigen die Abb. 1 und 2.

³⁾ D. H. HARRIS u. E. R. TOMPKINS, J. Amer. chem. Soc. **73**, 10 (1951).

Tabelle 1
 Durchlaufmenge vom Elutionsbeginn bis zum Elutionsmaximum und vom Elutionsmaximum bis zum Elutionsende

Kation	Konz. der NH ₄ Cl-Lösung	Durchlaufmenge Elutionsbeginn — Elutionsmaximum ml	Elutionsmax. — Elutionsende ml	Verhältnis
Mg ²⁺	1,5 N	55	100	1:1,90
Mg ²⁺	1,0 N	55	125	1:2,2
Mg ²⁺	0,5 N	110	300	1:2,7
Ba ²⁺	2,0 N	110	200	1:1,9
Ba ²⁺	1,5 N	140	260	1:1,8
Ba ²⁺	1,0 N	180	500	1:2,7

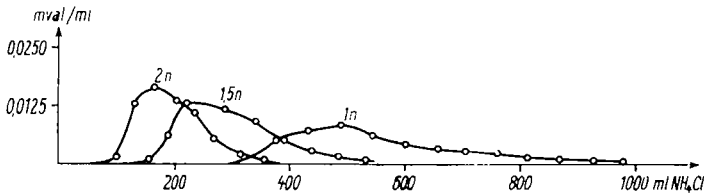


Abb. 1

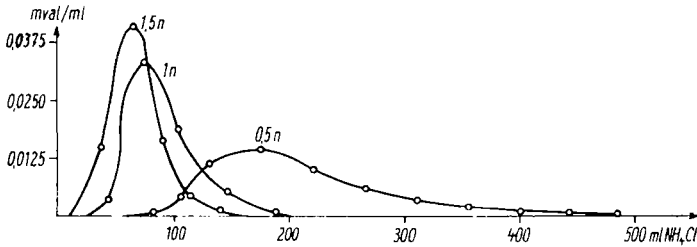


Abb. 2

3. Trennversuche

3.1. Trennung Calcium/Barium

Aus den Elutionsversuchen ergibt sich, daß sich die Trennung der Calcium- von den Bariumionen gegenüber den anderen Trennungen leichter erreichen lassen wird, weil der Unterschied in den Affinitätswerten größer als bei den anderen Ionenpaaren ist. Deshalb überschneiden sich die von Calcium und Barium aufgenommenen Elutionskurven am wenigsten (s. Abb. 3).

Aus den Versuchsdaten, die mit kleinen Trennsäulen (25 cm lang und 1 cm Durchmesser) erhalten wurden, ist ersichtlich, daß bei dem gegebenen Querschnitt diese Säulenlänge für eine vollständige Trennung der aufgegebenen Menge von je zwei Millival Calcium- und Bariumionen noch nicht ausreicht. Das Verhältnis der aufgegebenen Calcium- bzw. Bariumionenmenge in Millival zum Volum der Harzfällung beträgt etwa 1:10. Die Elutionskurven überschneiden sich noch. Eine Verwendung von 16% vernetztem Harz brachte

auch kein besseres Trennergebnis als das mit 8% vernetztem erzielt. Die Versuchsergebnisse sind aus Tab. 2 und Abb. 4 ersichtlich.

Durch Vergrößerung des Verhältnisses von Säulenvolumen zur aufgegebenen Ionenmenge, also einer Verlängerung des Chromatographierweges, wurde die gewünschte vollständige Trennung erzielt. Bei gleichem Säulenquerschnitt beträgt das Verhältnis von auf-

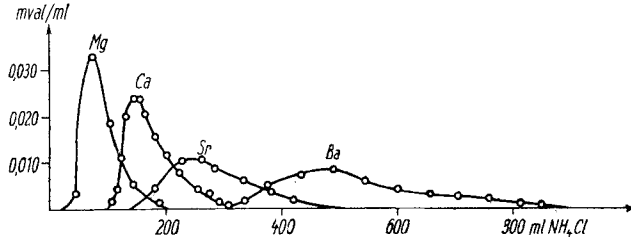


Abb. 3

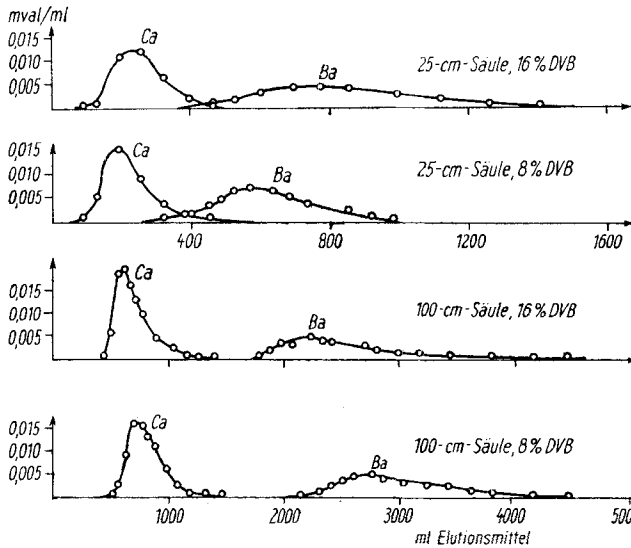


Abb. 4

gegebenen Millival Calcium- bzw. Bariumionen zum Austauschervolumen etwa 1:15. Zwischen den letzten calciumhaltigen und den ersten bariumhaltigen Fraktionen liegt eine genügend große Zwischenfraktion, die keine der zu trennenden Ionenarten enthält. Eine vollständige Trennung hätte man sicher auch erreicht, bei entsprechend weniger Zwischenvolumen, wenn das letztgenannte Verhältnis etwas kleiner gewesen wäre. 16% vernetztes Harz brachte auch hier keinen Vorteil im Trenneffekt.

Der Affinitätsunterschied zwischen Strontium- und Bariumionen zum Austauscherharz ist fast so groß wie der zwischen Calcium- und Bariumionen, deshalb ist die Trennung dieser beiden Ionenarten bei den angegebenen Versuchsbedingungen ebenfalls gut zu erreichen, und es liegt ein großes von beiden Ionenarten freies Elutionsvolumen zwischen dem Elutionsende der Calciumionen und dem Elutionsbeginn der Bariumionen vor. Das große Zwischenvolumen ermöglicht, daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen noch größere als die angegebenen Mengen Strontium- und Bariumionen getrennt werden können. Je kleiner die zu trennenden Mengen sind, um so weiter liegen die jeweiligen Ionenfronten am Ende der Trennsäule voneinander. Bei konzentrierten Lösungen rücken sie näher aneinander bzw. bilden sich gar nicht getrennt aus, so daß unter den gegebenen Elutionsbedingungen nur eine bestimmte maximale Stoffmenge voneinander getrennt werden kann. Die unter den gegebenen Versuchsbedingungen maximal möglich trennbare Menge an Strontium- und Bariumionen wurde nicht ermittelt. Die Elution wurde nur so lange durchgeführt, bis die ersten bariumhaltigen Fraktionen

3.2. Trennung Strontium/Barium

Tabelle 2
Trennung Calcium/Barium

Versuch	% DVB KPS	v. Kation	mval auf d. Harz	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	E _E ^{Ca} - E _E ^{Ba} 4)
25-cm-Säule								
1	8	Ca ²⁺	2	46	465	0,424	0,041	
		Ba ²⁺	2	244	976	0,079	0,019	< 0
2	16	Ca ²⁺	2	62	593		0,032	
		Ba ²⁺	2	318	1470	0,061	0,013	< 0
100-cm-Säule								
3	16	Ca ²⁺	5	390	1435		0,054	
		Ba ²⁺	5	1702	4639	0,045		> 0
4	8	Ca ²⁺	5	371	1619		0,048	
		Ba ²⁺	5	2049	4740	0,038		> 0

aufgefangen waren, wodurch die Trennung gezeigt werden konnte. Elutionskonstanten und Elutionsverlauf sind aus Tab. 3 und Abb. 5 ersichtlich.

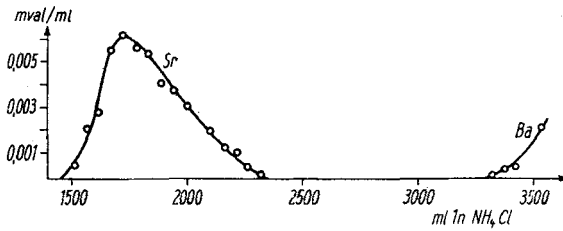


Abb. 5

Tabelle 3
Trennung von Strontium/Barium
Dimension des Austauscherbettes: 0,85 cm² · 115 cm
Ausflußgeschwindigkeit: 1,0–1,2 ml/min cm²
Austauscherharz: Wofatit KPS NH₄-Form

Kation	mval auf d. Harz	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	E _E ^{Sr} - E _E ^{Ba}
Sr ²⁺	2	1456	2320	0,067	0,042	
Ba ²⁺	2	3270		0,030		> 0

4) V_B = Elutionsvolumen bis zum Austrittsbeginn des zu eluierenden Ions; V_E = Volumen bis zum Elutionsende des betreffenden Ions; E_B = Elutionskonstante des Elutionsbeginns für das betreffende Ion; E_E = Elutionskonstante des Elutionsendes für das betreffende Ion; $E = \frac{d \cdot A}{V}$ d = Länge der Harzfällung (cm); A = Säulenquerschnitt (cm²); V = Milliliter Elutionsmittel.

3.3. Trennung Magnesium/Calcium sowie Magnesium/Strontium

Beim Vergleich der Differenzen der Elutionskonstanten (Tab. 4) $E_E^{Mg} - E_B^{Sr}$ bzw. $E_E^{Mg} - E_B^{Sr}$ erkennt man, daß der Trenneffekt im letzteren Falle ein besserer ist, als der von Magnesium/Calcium. Unter gleichen Elutionsbedingungen schließt sich die Calciumelution ohne Zwischenvolumen unmittelbar an die von Magnesium an, während bei der Trennung

Magnesium / Strontium ein verhältnismäßig großes, von beiden Ionenarten freies Zwischenvolumen auftritt. Die Trennung Magnesium/Barium läßt unter diesen Bedingungen sicherlich ein noch größeres Zwischenvolumen erwarten und wurde deshalb nicht durchgeführt. Aus Tab. 4 sind die Versuchsbedingungen sowie Elutionskonstanten ersichtlich und aus den Abb. 6 und 7 der Elutionsverlauf.

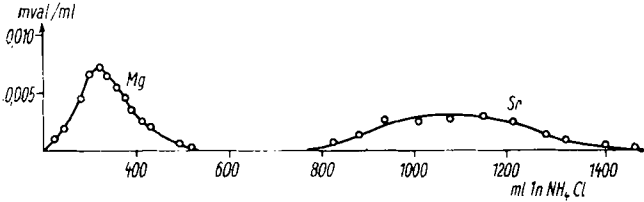


Abb. 6

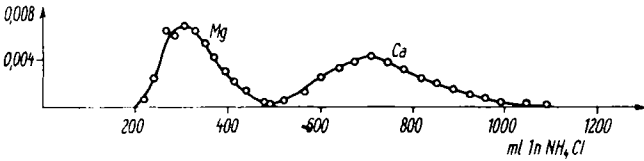


Abb. 7

Tabelle 4

Trennung Magnesium/Calcium und Magnesium/Strontium
 Dimension des Austauscherbettes: 0,80 cm² · 75 cm
 Ausflußgeschwindigkeit: 1,9–2,5 ml/min cm²
 Austauscher: Wofatit KPS, NH₄-Form

Kation	mval auf d. Harz	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	$E_E^{Mg} - E_B^{Ca}$ bzw. $E_E^{Mg} - E_B^{Sr}$
Mg ²⁺	1	197	479	0,304	0,125	
Ca ²⁺	1	459	1139	0,130	0,052	< 0
Mg ²⁺	1	202	517	0,297	0,116	
Sr ²⁺	1	764	1481	0,078	0,40	> 0

3.4. Trennung Calcium/Strontium

Die hydratisierten Ionenradien des Calciums und Strontiums sind nicht sehr verschieden voneinander, weswegen auch nur geringe Affinitätsunterschiede zum Austauscherharz bestehen. Eine Trennung dieser beiden Ionenarten kann unter den gewählten Versuchsbedingungen nur erreicht werden, wenn man die Ionen einen langen Weg in der Austauschersäule zurücklegen läßt, so daß eine sehr vielmalige Gleichgewichtseinstellung zwischen flüssiger Phase und Harzphase möglich ist. Aus den Elutionskurven (Abb. 8) ist ersichtlich, daß sich auf der 30-cm-Säule die Elutionskurven stark überschneiden, auf der 115-cm-Säule die Elutionsmaxima schon weiter auseinandergerückt sind und schließlich auf der längsten, der 240-cm-Säule, keine Überschneidung der Kurven mehr vorliegt und damit vollständige

Trennung der beiden Ionenarten erfolgt ist, was allerdings nur mit einer großen Elutionsmittelmenge erreicht werden konnte. Die nachfolgenden Tab. 5a, 5b und 5c enthalten die Versuchsdaten und die Abb. 8a, 8b und 8c zeigen den jeweiligen Elutionsverlauf.

Tabelle 5a

Calcium/Strontium-Trennung
 Dimension des Austauscherbettes: $0,85 \text{ cm}^2 \cdot 30 \text{ cm}$
 Ausflußgeschwindigkeit: $0,6 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$
 Austauscher: Wofatit KPS, NH_4 -Form

Kation	mval auf d. Harz	V_B ml	V_E ml	E_B	E_E	$E_E^{\text{Ca}} - E_B^{\text{Sr}}$
Ca^{2+}	1	100	485	0,255	0,052	
Sr^{2+}	1	210	539	0,121	0,047	< 0

Tabelle 5b

Dimension des Austauscherbettes: $0,85 \text{ cm}^2 \cdot 115 \text{ cm}$
 Ausflußgeschwindigkeit: $1,2-1,4 \text{ ml/min cm}^2$
 Austauscherharz: Wofatit KPS, NH_4 -Form

Kation	mval auf d. Harz	V_B ml	V_E ml	E_B	E_E	$E_B^{\text{Ca}} - E_B^{\text{Sr}}$
Ca^{2+}	2	808	1724	0,120	0,056	< 0
Sr^{2+}	2	1360	2518	0,071	0,038	

Tabelle 5c

Dimension des Austauscherbettes: $0,78 \text{ cm}^2 \cdot 240 \text{ cm}$
 Ausflußgeschwindigkeit: $1,2-1,4 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$
 Austauscherharz: KPS, NH_4 -Form

Kation	mval auf d. Harz	V_B ml	V_E ml	E_B	E_E	$E_E^{\text{Ca}} - E_B^{\text{Sr}}$
Ca^{2+}	1	2008	2936	0,491	0,336	
Sr^{2+}	2	2936	4076	0,336	0,246	$= 0$

3.5. Trennung Calcium/Strontium/Barium

Nachdem die gegenseitige Abtrennung von jeweils zwei Erdalkalimetallionenarten gelungen war, wurde auf der 240-cm-Säule die Trennung der Calcium-, Strontium- und Bariumionen voneinander versucht. Die Versuchsverhältnisse sind aus Tab. 6 und der Elutionsverlauf aus Abb. 9 ersichtlich:

Tabelle 6

Dimension des Austauscherbettes: $0,78 \text{ cm}^2 \cdot 240 \text{ cm}$
 Ausflußgeschwindigkeit: $1,2-1,4 \text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$
 Austauscherharz: KPS, NH_4 -Form

Kation	mval auf d. Harz	V_B ml	V_E ml	E_B	E_E	$E_E^{\text{Ca}} - E_B^{\text{Sr}}$ bzw. $E_B^{\text{Sr}} - E_B^{\text{Ba}}$
Ca^{2+}	2	1584	2746	0,623	0,355	
Sr^{2+}	2	2644	4040	0,375	0,244	< 0
Ba^{2+}	5	5640		0,175		> 0

Bei gleicher Säulendimension wie in Tab. 5c angegeben (240-cm-Säule), wobei die Säule mit 1 mval Calcium und mit 2 mval Strontiumionen beschickt worden war und zu einer vollständigen Trennung dieser beiden Ionenarten geführt hatte, überschneiden sich die

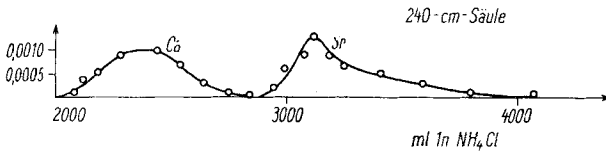
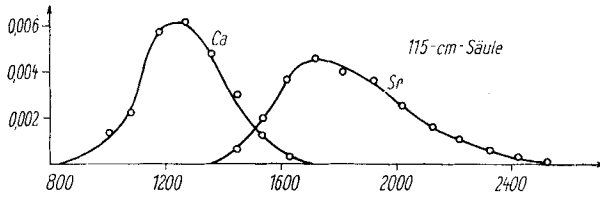
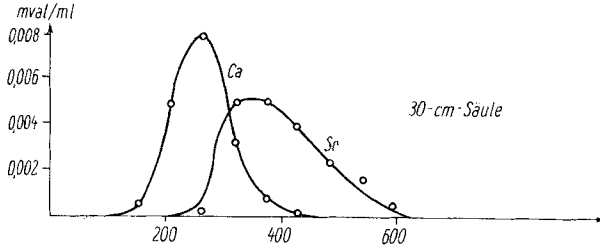


Abb. 8

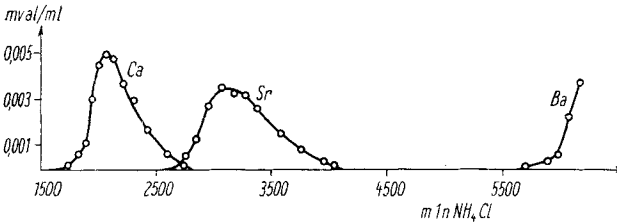


Abb. 9

Elutionskurven etwas, wenn die zu trennende Menge Calcium- und Strontiumionen je 2 mval beträgt. Die Abtrennung des Bariums von Calcium und Strontium erfolgt quantitativ. Nachdem die Calcium- und Strontiumionen abgetrennt worden waren, wurde zur schnelleren Elution der Bariumionen mit konzentrierterer Ammoniumchloridslösung eluiert.

4. Experimenteller Teil

Die Arten der Trennsäulen und die Vorbehandlung des Austauschharzes, die angewandte Versuchsanordnung und -durchführung sowie die Bestimmung mit Hilfe der Flammenphotometrie entsprechen vollkommen denen, wie sie in dem Beitrag von H. HOLZAPFEL, H. EHRHARDT und W. TISCHER über die Trennung der Alkalimetallionen angegeben worden sind⁵⁾.

⁵⁾ H. HOLZAPFEL, H. EHRHARDT u. W. TISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **62**, 18 (1962).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Februar 1964.