

Analytische Untersuchungen am Anionenaustauscher WOFATIT SBW. II

Versuche zur Trennung der Halogenidionen

Von H. HOLZAPFEL und O. GÜRTLER

Mit 4 Abbildungen

*Herrn Professor Dr. F. Hein zum 75. Geburtstag am 30. Juni 1967
in Verehrung gewidmet*

Inhaltsübersicht

Es wurden Trennversuche der Halogenidionen am stark basischen Anionenaustauscher WOFATIT SBW durchgeführt. Für die Harzbelegung und Elution dienten Nitrat-, Nitrit- und Oxalat-Lösungen. Die Auswahl dieser Anionen erfolgte auf Grund ihrer für die Elutionschromatographie der Halogenide günstigen relativen Affinitätswerte innerhalb der von uns aufgestellten Anionen-Affinitätsreihe zum verwendeten Austauscher¹⁾. Die quantitative Trennung aller vier Halogenide gelingt in einem Arbeitsgang mit einer 1 n Natriumnitratlösung bei einer Säulenfüllung von 150 cm Höhe, wobei die Anionen Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid in der angegebenen Reihenfolge im Eluat erscheinen. Der Trenneffekt bei den Ionenpaaren Fluorid-Chlorid bzw. Chlorid-Bromid kann mit Hilfe von Oxalat- bzw. Nitrit-Lösungen noch wesentlich gesteigert werden.

Mit der Entwicklung brauchbarer Anionenaustauscher und insbesondere mit der Herstellung von Kunstharzaustauschern auf der Basis Polystyrol-Divinylbenzol wurde dem Analytiker die Möglichkeit geboten, die bis dahin umständliche Trennung der Halogenidionen bequem durchzuführen. Bei den bisher bearbeiteten Ionenaustauschertrennungen der Halogenidionen wurden die Austauscher DOWEX 1 und 2, AMBERLITE XE-67 und MG 36²⁻⁶⁾ verwendet. In vorliegender Arbeit wurden Versuche zur Trennung der Halogenide am stark basischen Anionenaustauscher WOFATIT SBW durchgeführt. Die Auswahl der für die Elutionschromatographie benötigten Anionen

¹⁾ H. HOLZAPFEL u. O. GÜRTLER, J. prakt. Chem., Mitt. I, **34**, 91 (1966).

²⁾ B. W. ATTEBERRY and G. E. BOYD, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4805 (1950).

³⁾ W. RIEMANLI u. W. S. LINDENBAUM, Z. analyt. Chem. **26**, 1840 (1952).

⁴⁾ R. C. DE GEISO, W. RIEMANLI u. S. LINDENBAUM, Z. analyt. Chem. **26**, 1840 (1954).

⁵⁾ L. P. LARSEN u. H. C. BECKER, Z. analyt. Chem. **28**, 923 (1956).

⁶⁾ B. I. NABIVANETZ, Analytic. Abstr. **5**, 508 (1958).

erfolgte auf Grund ihrer Stellung innerhalb der bereits erwähnten Anionen-Affinitätsreihe. Dabei wurde von der Überlegung ausgegangen, daß sich hierfür besonders die Anionen eignen, deren relative Affinitätswerte zwischen denen der zu trennenden Halogenidionen liegen. Als solche boten sich Nitrat, Nitrit und Oxalat an. In Vorversuchen wurden die zur Elution geeigneten Konzentrationen ermittelt.

2. Versuchsergebnisse

Eine Aussage über den Trenneffekt zweier Ionen 1 und 2 ist nach KRAUS und MOORE⁷⁾ aus dem Wert der Differenz $E_E^1 - E_B^2$ ersichtlich, d. h. die Trennung der Ionen ist quantitativ, wenn die Bedingung $E_E^1 - E_B^2 > 0$ erfüllt ist. Wird dieser Wert gleich oder kleiner als Null, so ist die Trennung unvollständig und die Elutionskurven berühren bzw. überlagern sich.

Der erste Trennversuch wurde mit einer 75 cm hohen Harzfällung durchgeführt. Die erzielten Werte sind in Tab. 1 angeführt.

Tabelle 1 (Abb. 1)

Säulendim. $0,78 \text{ cm}^2 \cdot 100 \text{ cm}$ (Harzfällung = 75 cm); Korngröße 0,1–1,2 mm; Harz- NO_3 -Form, 4% vernetzt; Temp. 18°C ; Fließgeschw. 1 ml/min. Elutionsmittel 1 n NaNO_3

	Aufgeg. mVal	V_B ml	V_E ml	E_B	E_E	$E_E^1 - E_B^2$
F ⁻	3,0	80	210	0,736	0,281	< 0
Cl ⁻	3,0	140	330	0,420	0,178	< 0
Br ⁻	3,0	270	640	0,218	0,092	> 0
J ⁻	3,0	1080	2240	0,055	0,026	> 0

Erläuterungen:

V_B = Elutionsvolumen bis Austrittsbeginn des zu eluierenden Ions

V_E = Elutionsvolumen bis Elutionsende des betreffenden Ions

E_B = Elutionskonstante bei Elutionsbeginn

E_E = Elutionskonstante bei Elutionsende

Definition der Elutionskonstanten E: $E = d \cdot A/V$

A = Säulenquerschnitt, V = ml Elutionsmittel, d = Wanderung der Ionenkomponente = Harzfällhöhe in cm.

Aus den Werten der Tab. 1 geht hervor, daß nur eine quantitative Trennung von Fluorid-Bromid-Jodid unter den gegebenen Bedingungen möglich ist. Aus diesem Grunde wurde die Harzfällhöhe verdoppelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 dargestellt.

Unter den angegebenen Bedingungen ist die Trennung quantitativ. Die Differenzen der Elutionskonstanten der Ionenpaare Fluorid-Chlorid und

⁷⁾ K. A. KRAUS u. G. E. MOORE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 10 (1951).

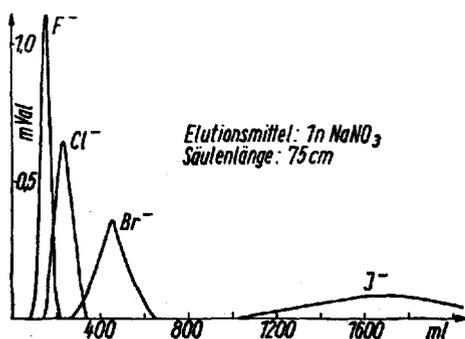


Abb. 1. Harzfüllhöhe: 75 cm; Elutionsmittel: 1n NaNO₃-Lösung; Aufgegebene Halogenidionen-Konzentration: je 3 mMol

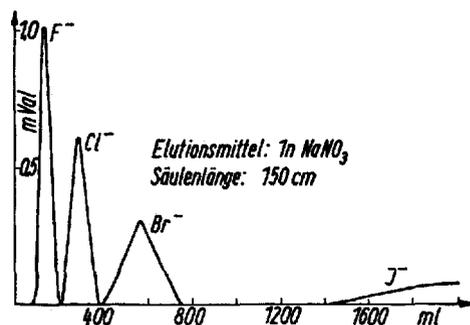


Abb. 2. Harzfüllhöhe: 150 cm; Elutionsmittel: 1n NaNO₃-Lösung; Aufgegebene Halogenidionen-Konzentration: je 4 mMol

Tabelle 2 (Abb. 2)

Säulendim. 0,78 cm² · 200 cm (Harzfüllhöhe = 150); Temp. 18 °C; Harz-NO₃-Form, 4% vernetzt; Korngröße 0,1–1,2 mm; Fließgeschw. 1 ml/min; Elutionsmittel 1 n NaNO₃

	Aufgeg. mVal	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	E _E ¹ - E _B ²
F ⁻	3,0	70	200	1,682	0,588	= 0
Cl ⁻	3,0	200	380	0,588	0,310	> 0
Br ⁻	3,0	390	750	0,302	0,157	> 0
J ⁻	3,0	1440	2610	0,082	0,031	> 0

Chlorid-Bromid sind gleich Null bzw. nur um wenig größer. Da eine Vergrößerung des Chromatographierweges nicht mehr angebracht schien, wurden zur Harzbelegung und als Elutionsmittel Oxalat- und Nitrit-Lösungen verwendet. Die sehr guten Trenneffekte sind in den Tab. 3 und 4 ersichtlich:

Tabelle 3 (Abb. 3)

Säulendim. 0,78 cm² · 200 cm (Harzfüllung 150 cm); Temp. 18 °C; Harz-Oxalat-Form, 4% vernetzt; Korngröße 0,1–1,2 mm; Fließgeschw. 1 ml/min; Elutionsm. 1n Na₂C₂O₄

	Aufgeg. mVal	V _B ml	V _E ml	E _B	E _E	E _E ¹ - E _B ²
F ⁻	3,0	80	230	0,736	0,341	> 0
Cl ⁻	3,0	560	960	0,210	0,123	> 0
Br ⁻	3,0	2050	—	0,038	—	> 0

Tabelle 4 (Abb. 4)

Säulendim. $0,78 \text{ cm}^2 \cdot 200 \text{ cm}$ (Harzfällung 150 cm); Korngröße $0,1-1,2 \text{ mm}$;
 Harz- NO_2 -Form 4% vernetzt; Elutionsmittel 1 n NaNO_2 ; Fließgeschw. 1 ml/min

	Aufgeg. mVal	V_B ml	V_E ml	E_B	E_E	$E_E^1 - E_B^2$
F^-	3,0	80	220	1,472	0,535	
Cl^-	3,0	240	440	0,490	0,268	> 0
Br^-	3,0	600	1010	0,196	0,117	> 0

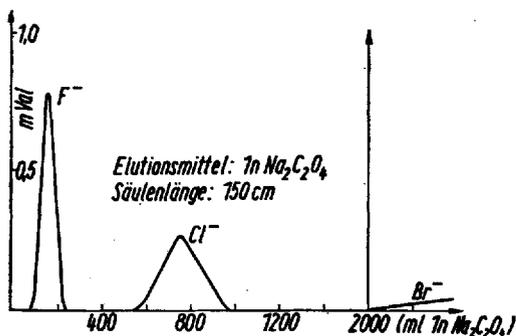


Abb. 3. Harzfüllhöhe: 150 cm ; Elutionsmittel: $1 \text{ n Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung; aufgegebene Halogenidionen-Konzentration: je 3 mMol

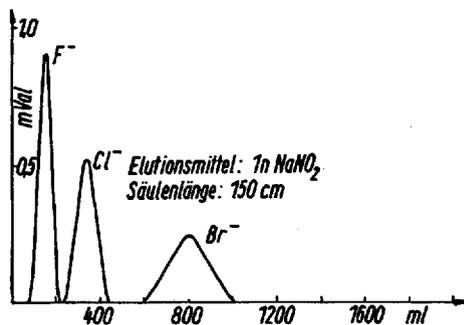


Abb. 4. Harzfüllhöhe: 150 cm ; Elutionsmittel: 1 n NaNO_2 -Lösung; aufgegebene Halogenidionen-Konzentration: je 3 mMol

3. Diskussion der Ergebnisse

Als Ergebnis der Versuche kann festgestellt werden, daß die Trennung der Halogenidionen am handelsüblichen analysenreinen Anionenaustauscher WOFATIT SBW quantitativ erfolgt. Alle vier Anionen können in einem Arbeitsgang mittels einer 150 cm hohen Säulenfüllung, ohne Wechsel des Elutionsmittels, mit einer 1 n Natriumnitratlösung getrennt werden. Dazu werden $2,6 \text{ Liter}$ Elutionsmittel benötigt. Die aus den Affinitätsbestimmungen abgeleiteten Überlegungen über Trennmöglichkeiten werden durch die erzielten Ergebnisse bestätigt. So haftet das Jodid auf Grund seiner großen relativen Affinität zum Austauscher sehr fest und kann nur durch Anionen verdrängt werden, die selbst eine große Affinität aufweisen. Als sehr geeignet hat sich Nitrat erwiesen, das in der Affinitätsreihe zwischen Jodid und Bromid steht. Allerdings muß beachtet werden, daß die Elution mittels Nitratlösung eine genaue Einhaltung der angegebenen Bedingungen voraussetzt, ansonsten kann eine Überlagerung der Fluorid-Chlorid-Bromid-Elutionsbanden auftreten.

Es wurden außerdem Trennversuche der Ionenpaare Fluorid-Chlorid und Chlorid-Bromid mittels Oxalat- bzw. Nitrit-Lösungen durchgeführt. Die relativen Affinitätswerte beider Anionen liegen zwischen denen der genannten Halogenidpaare. Der erzielte Trenneffekt ist sehr überzeugend; die Versuchsbedingungen können dabei viel variabler gehandhabt werden, ohne daß die Gefahr einer Überlagerung der Elutionsbanden besteht. Für die Elution von Jodid eignen sich sowohl Oxalat als auch Nitrit nicht. Am besten verfährt man so, daß zunächst die Anionen Fluorid und Chlorid mittels Oxalat-Lösung und anschließend die Anionen Bromid-Jodid mit Nitrat als Elutionsmittel eluiert werden.

4. Experimenteller Teil

a) Trennsäulen, Austauscherharz und Fraktionssammler

Die Maße der verwendeten Trennsäulen wurden bereits angeführt. Das verwendete WOFATIT SBW wurde vor jedem Versuch entsprechend vorbehandelt. Es wurde ein automatischer Fraktionssammler, der mit Photozelle und mit Zeitautomatik versehen war, verwendet. Die insgesamt 300 Fraktionen wurden auf je 10 ml Volumen eingestellt. Die Versuchsanordnung bestand aus Vorratsgefäß, Trennsäule und Fraktionssammler.

b) Analysenmethoden

Fluorid wurde nach GEYER⁸⁾ bestimmt. Bei dem Trennversuch mit Oxalat als Elutionsmittel wurden die Proben mit verdünntem HNO_3 angesäuert und auf 70°C erhitzt. Darauf wurde das Oxalat mit Permanganat titriert, bis die Farbe der Lösung einige Zeit schwach rosa blieb, und dadurch entfernt. Dann wurden die Proben mit 1 n NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein bis zur schwachen Rosafärbung neutralisiert und volumetrisch bestimmt.

Chlorid, Bromid, Jodid wurden nach der Methode von VOLHARD bestimmt. In den Fraktionen, in denen Chlorid neben Bromid vorlag, wurde zunächst die Summe mit 0,1 n AgNO_3 -Lösung ausgefällt, abfiltriert, nachgewaschen und im Filtrat das überschüssige Silbernitrat nach VOLHARD bestimmt. Das Gemisch der Silberhalogenide im Filter wurde mit der fünffachen Menge Ammoniumbromid innig vermischt und im Muffelofen bei 500°C in das Silberbromid überführt, das dann gravimetrisch bestimmt wurde.

⁸⁾ R. GEYER, Z. anorg. allg. Chem. **252**, 42 (1944).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1966.