

HERSTELLUNG REINSTER ALKALIHALOGENIDE DURCH IONENAUSTAUSCH-CHROMATOGRAPHIE

J. BOSHOLM

*Institut für Anwendung radioaktiver Isotope**
der Technischen Universität Dresden (D.D.R.)

(Eingegangen den 3. August, 1965)

Zur Präparation des Phosphors LiF-200 mit dem Glowmaximum bei 200° wird LiF aus einer Lösung von sehr reinem LiCl gefällt und dabei mit Mg dotiert^{1,2}. Bei wechselndem Ausgangsmaterial erhält man im allgemeinen eine andere Glowverteilung, da bereits Spurenverunreinigungen bestimmter Elemente (z.B. Ag, Ca und Eu) zur Ausbildung eines für dosimetrische Zwecke unerwünschten Glowmaximums bei niedrigeren Temperaturen führen². Deshalb musste eine Reinigung des Ausgangsmaterials durchgeführt werden, die unabhängig von dessen Qualität reinstes LiCl liefert, das sich zur Herstellung eines Phosphors mit reproduzierbaren Eigenschaften eignet.

Zu diesem Zweck wurden vorhergehende Versuche mit den Kationenaustauschern Wofatit KPS³ und Wofatit CP⁴ auf weitere Elemente ausgedehnt und ergaben die prinzipielle Eignung dieser Harze für die Reinigung von LiCl. Die Konzentration der anfallenden LiCl-Lösung war jedoch in beiden Fällen für eine direkte Weiterverarbeitung zu niedrig.

TABELLE I

ANWENDUNG VON CHELATHARZEN ZUR SPURENBESTIMMUNG IN ALKALIHALOGENIDEN

<i>Matrix</i>	<i>Spur</i>	<i>Harz</i>	<i>Methode</i>	<i>Literatur</i>
2 M LiCl	Ca	Dowex A1	Chromatog.	(6)
3 M NaCl	Ca	Dowex A1	Chromatog.	(7)
5 M NaCl	Ca, Mg	Eigenes	Extraktion	(8)
5 M NaCl	Cu, Mn	Dowex A1	Extraktion	(9)
1 M NH ₄ Cl	Cu	Dowex A1	Chromatog.	(10)
Eigenschaften, Anwendung von Dowex A1				(11)

EDTA bildet mit Ausnahme der Alkalimetalle mit praktisch allen Kationen sehr stabile Komplexe⁵. Analog müsste sich ein Austauscher mit Iminodiacetat-Gruppen verhalten und damit besonders zur Abtrennung von Spurenverunreinigungen aus Alkalimetallsalzen geeignet sein. In den letzten Jahren sind bereits mehrere Arbeiten bekannt geworden, die zur Spurenbestimmung im p.p.m.-Bereich in Alkalihalogeniden chelatbildende Harze anwenden (Tabelle I). Da bei diesen Harzen der Austausch der Spurenelemente auch aus konzentrierten Lösungen möglich ist,

* Direktor: Prof. Dr.-Ing. habil. LIESELOTT HERFORTH.

wurde versucht, grössere Mengen LiCl auf diese Weise zu reinigen. Ein entsprechendes Harz wurde durch Umsatz des Anionenaustauschers Wofatit L150 mit Chloressigsäure erhalten und in dieser Arbeit verwendet.

EXPERIMENTELLES

Herstellung des Chelatharzes

TAKAGI UND IMOTO⁸ beschreiben die Herstellung eines Chelatharzes durch Umsatz von Amberlite IR-4B mit Chloressigsäure. Auf gleiche Weise wurden von uns Diacetatgruppen in das Polyalkyleniminharz Wofatit L150 eingeführt.

100 g des lufttrockenen Anionenaustauschers (Cl⁻-Form) wurden unter Rühren mit einer neutralen Lösung von 500 g Monochloressigsäure in 30%iger NaOH versetzt und in die auf 70° erwärmte Aufschlämmung im Verlauf von zwei Stunden eine konzentrierte Lösung von 240 g NaOH zutropfen gelassen. Anschliessend wurde noch einige Stunden erwärmt, das Harz abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Zerkleinern und Aussieben wurden die gewünschten Kornfraktionen erhalten.

Nachweis der Elemente

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden unter Verwendung der radioaktiven Isotope: ²²Na, ⁴²K, ¹³⁷Cs, ⁴⁵Ca und ^{110m}Ag durchgeführt. Die Messung des ⁴⁵Ca erfolgte unter Berücksichtigung der Selbstabsorption innerhalb der LiCl-haltigen Proben mit einem Endfensterzählrohr. Die anderen Isotope wurden im Bohrlochkristall eines Szintillationszählers gemessen.

Die Bestimmung der Elemente: Li, Mg, Al, Mn und Fe wurde nach bekannten spektrofotometrischen Verfahren¹² vorgenommen, wobei die Proben zu 10 ml aufgefüllt und in 1 cm Küvetten ihre Extinktion mit einem Spektrofotometer (Uvispek, Hilger & Watts) gemessen wurde.

Eigenschaften des Chelatharzes

Da die meisten Kationen gegenüber dem Chelatharz sehr hohe Verteilungsverhältnisse besitzen, wurde die totale Austauschkapazität aus Gleichgewichtsversuchen ermittelt. Eine eingewogene Harzmenge (Li⁺-Form) wurde mit einem Überschuss des jeweiligen Elementes (Ca²⁺, Mn²⁺, Cu(NH₃)₄²⁺ und Al³⁺) versetzt und nach der Gleichgewichtseinstellung aus der Abnahme des Gehaltes die Kapazität berechnet. Ausserdem wurde nach Elution mit Salzsäure der Lithiumgehalt bekannter Harzmengen bestimmt.

Für einige Kationen wurde die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung verfolgt, indem das Harz mit einer wässrigen LiCl-Lösung geschüttelt und das Fortschreiten des Austausches durch Probennahme und Bestimmung der Konzentration des Kations zu verschiedenen Zeiten gemessen wurde.

Um die Beständigkeit des Harzes zu prüfen, wurde seine Kapazität und das Durchbruchvolumen von Calcium an einer ständig bei 50° benutzten Säulenfüllung längere Zeit bestimmt.

Verteilungsverhältnisse

Für das Chelatharz wurden die Verteilungsverhältnisse (K_d) einiger Kationen in

Abhängigkeit von der LiCl-Konzentration aus Gleichgewichtsversuchen ermittelt. Unter gleichen Bedingungen wurden zum Vergleich die K_d -Werte bei Verwendung der Harze Wofatit KPS (Sulfonsäuregruppen) und Wofatit CP (Carboxylgruppen) bestimmt. Ausserdem wurden beim Chelatharz die Verteilungsverhältnisse von Calcium in Gegenwart der Chloride verschiedener Alkalimetalle sowie bei Verwendung von Lithiumsalzen mit unterschiedlichen Anionen gemessen. Wofatit KPS wurde dabei in der H^+ -Form eingesetzt, während Wofatit CP und das Chelatharz zuvor mit den entsprechenden Kationen beladen wurden.

Die Untersuchungen wurden bei Zimmertemperatur mit einer Kornfraktion von 0.08–0.12 mm Durchmesser durchgeführt, wobei Harzmengen von 0.1 g mit 2–4 ml wässriger Phase (pH 7) in kleine Schliffampullen gefüllt und wegen der langsamen Gleichgewichtseinstellung für einzelne Kationen mehrere Stunden in einer Überkopfschüttelmaschine durchmischt wurden.

Elutionsversuche

Der Einfluss der Elutionsbedingungen auf die Entfernung der Spurenverunreinigungen aus LiCl bei Verwendung des Chelatharzes wurde an einer kleinen Säule mit 0.5 cm Durchmesser untersucht. Bei sonst konstanten Bedingungen wurden nacheinander Elutionsgeschwindigkeit, Temperatur, Ca-Gehalt, Säulenlänge und LiCl-Konzentration variiert und der Durchbruch von Calcium bei Übergabe einer mit ^{45}Ca indizierten LiCl-Lösung über die Säule gemessen.

Reinigung von LiCl

Die Ergebnisse der Modelluntersuchungen wurden zur Auswahl der Arbeitsbedingungen bei der Abtrennung der Verunreinigungen von grösseren Mengen LiCl benutzt.

Die zur Reinigung verwendete Säule hatte einen Durchmesser von 3 cm und war 10 cm lang. Sie wurde mit 25 g Chelatharz (Li^+ -Form, 0.12–0.20 mm) gefüllt. Das LiCl wurde in 10 molarer Lösung mit einer Flussrate von 5 ml/min (0.75 ml/cm² min) bei 50° über die Säule gegeben.

Um die Leistungsfähigkeit der Säule zu prüfen, wurde in einem Vorversuch die Durchbruchskapazität von Calcium wie oben beschrieben, ermittelt.

Die Regeneration des Harzes erfolgte, nachdem 80 % der Durchbruchskapazität ausgenutzt waren. Mit einem geringen Überschuss an 1 N HCl wurden die eingetauschten Verunreinigungen von der Säule verdrängt und diese nach Waschen mit Wasser durch Übergabe von 1 N LiOH* wieder in die Li^+ -Form überführt.

Um die Säule nicht unnötig zu belasten, wurde vor der chromatografischen Reinigung handelsüblicher Produkte eine Eisenhydroxid-Fällung durchgeführt.

Analysen

Um den Erfolg der Reinigung zu überprüfen, wurden sowohl von den Ausgangs- als auch Endlösungen Proben von 0.1 g bzw. 1 g Lithium auf ihren Gehalt an Calcium, Eisen und der Summe der Schwermetalle spektrofotometrisch analysiert.

Calcium wurde mit Cresolphthalexon⁴ bestimmt, wobei die Abtrennung des Lithiums aus 5 molarer Lösung mit Hilfe einer kleinen Chelatharz-Säule erfolgte. Eisen

* Die LiOH-Lösung wurde zuvor durch Übergabe über eine mit dem Chelatharz gefüllte Säule gereinigt.

wurden mit Phenanthrolin in Gegenwart des LiCl^{12} und die Summe der Schwermetalle nach Extraktion mit Diäthylthiocarbamat als Kupfer¹⁴ nachgewiesen.

ERGEBNISSE

Eigenschaften des Chelatharzes

Das Litergewicht des lufttrockenen Harzes beträgt *ca.* 750 g. Seine Farbe ist weiss bis hellgelb.

Die mit einigen Kationen ermittelten totalen Austauschkapazitäten des Chelatharzes sind in Tabelle II angegeben. Den für Lithium gefundenen Wert von 1.95

TABELLE II

AUSTAUSCHKAPAZITÄT DES CHELATHARZES FÜR EINIGE KATIONEN

Kationen	Kapazität	
	(mVal/g)	(mMol/g)
Li^+	1.95	1.95
Ca^{2+}	2.20	1.10
Mn^{2+}	3.80	1.90
Cu^{2+}	3.78	1.89
Al^{3+}	5.55	1.85

mVal/g lufttrockenes Harz erhält man für die anderen Elemente (mit Ausnahme von Calcium) annähernd, wenn man die Kapazität in mMol/g angibt. Daraus folgt, dass diese Elemente nur eine Valenz beim Austausch betätigen. Beim Calcium sind dagegen scheinbar beide Valenzen am Austausch beteiligt. Das könnte auch die Ursache der hier besonders langsamen Gleichgewichtseinstellung sein.

Beim Überführen der Li^+ -Form des Harzes in die H^+ -Form und umgekehrt, tritt die grösste Volumenänderung ein. Sie beträgt *ca.* 10% des gequollenen Harz-

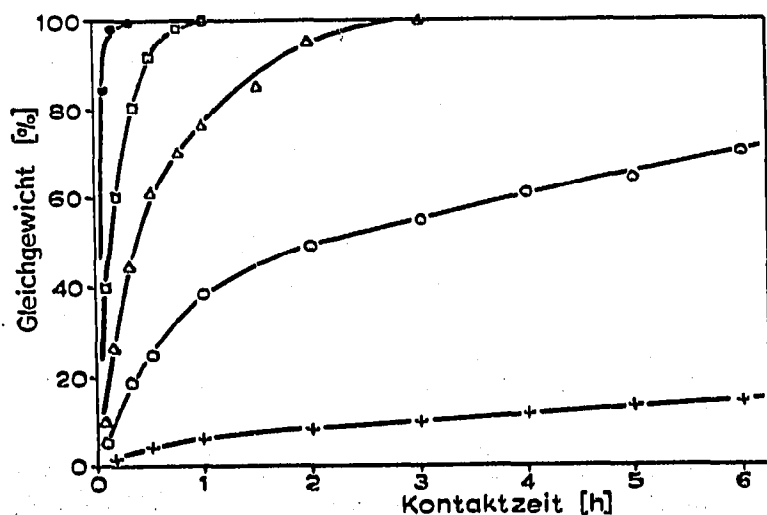


Fig. 1. Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung am Chelatharz für verschiedene Austauschprozesse und Korngrössen. ● = Li^+ - Na^+ , Ca^{2+} - H^+ , Na^+ - H^+ (0.20-0.25 mm); Li^+ - Ca^{2+} : □ = 0.05-0.08 mm, ▲ = 0.08-0.12 mm, ○ = 0.20-0.25 mm, + = 0.40-0.63 mm.

volumens. Dieser Wert bereitet bei der Verwendung des Austauschers in Säulen keine Schwierigkeiten und liegt wesentlich günstiger als beim käuflichen Dowex A1, wo die Volumenänderung 50 % beträgt^{6, 11}.

Fig. 1 zeigt die Abhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung von der Zeit für einige Kationen und für verschiedene Kornfraktionen des Chelatharzes aus 10 molarer LiCl-Lösung. Der gegenüber anderen Ionen langsame Austausch von Calcium wird ebenfalls für Dowex A1 beschrieben und beruht auf unterschiedlichen Reaktionsmechanismen von chelatbildenden und anderen Kationen¹³. In der H⁺-Form erfolgt kein Austausch von Ca-Ionen aus einer neutralen Lösung.

Die anschliessenden Elutionsversuche wurden zur Erhöhung der Austauschgeschwindigkeit bei 50° durchgeführt. Dabei weist das Harz auch bei mehrwöchiger täglicher Benutzung keine merkliche Änderung seiner Eigenschaften auf. Lediglich nach der ersten Verwendung des hergestellten Harzes wird eine merkliche Erhöhung seiner Austausch- und Durchbruchkapazität beobachtet.

Verteilungsverhältnisse

Die in Abhängigkeit von der LiCl-Konzentration gemessenen Verteilungsverhältnisse einiger Kationen sind für die Harze Wofatit KPS, Wofatit CP und das Chelatharz in den Tabellen III, IV und V angegeben.

Die K_d -Werte der einzelnen Alkalimetalle unterscheiden sich beim Chelatharz und bei Wofatit CP nur unwesentlich. Der Unterschied zwischen den Alkalimetallen

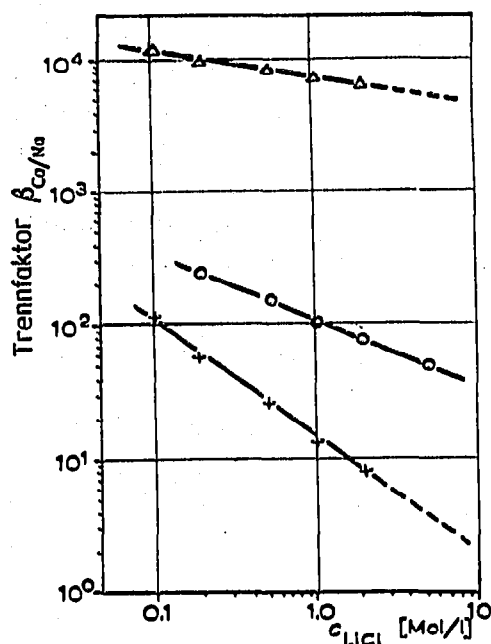


Fig. 2. Trennfaktoren $\beta_{Ca/Na}$ bei einigen Kationenaustauschern in Abhängigkeit von der LiCl-Konzentration. + = Wofatit KPS; O = Wofatit CP; Δ = Chelatharz.

und den anderen Elementen ist jedoch beim Chelatharz wesentlich grösser als bei Wofatits KPS und Wofatit CP. Deutlich zeigen das die Trennfaktoren $\beta_{Ca/Na}$, die in Fig. 2 in Abhängigkeit von der LiCl-Konzentration für die drei Austauscher aufgetragen sind. Neben um fast zwei Zehnerpotenzen grösseren Werten, zeigt sich beim Chelatharz

TABELLE III

VERTEILUNGSVERHÄLTNISSE EINIGER KATIONEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LiCl-KONZENTRATION FÜR WOFATIT KPS (H⁺-FORM)

Kationen	c _{LiCl} (Mol/l)								
	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0
Li ⁺	108	46	22	12					
Na ⁺	500	180	87	42	16	7	3.5		
K ⁺	870	340	182	101	34	17	7.2		
Cs ⁺	1250	530	270	135	51	26	12	4.9	
Mg ²⁺				390	91	19	4.4		
Ca ²⁺			2500	540	115	27	9	1.5	
Ag ⁺			40	38	36	35	36	25	24
Mn ²⁺			1240	708	140	57	23	6.8	
Al ³⁺			4310	2550	785	575	440	320	
Fe ³⁺			3340	1220	180	52	13	1.2	

TABELLE IV

VERTEILUNGSVERHÄLTNISSE EINIGER KATIONEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LiCl-KONZENTRATION FÜR WOFATIT CP (Li⁺-FORM)

Kationen	c _{LiCl} (Mol/l)								
	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0
Na ⁺	230	95	43	21	7.6	4.0	1.9		
Cs ⁺	260	110	54	28	10	5.2	2.0		
Mg ²⁺					705	240	65	16	6
Ca ²⁺				4200	1100	403	141	34	
Ag ⁺					1220	600	330	92	46
Mn ²⁺					10 ⁴	4000	1360	188	16
Al ³⁺							10 ³	62	6.6
Fe ³⁺							10 ³	360	33

TABELLE V

VERTEILUNGSVERHÄLTNISSE EINIGER KATIONEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER LiCl-KONZENTRATION FÜR DAS CHELATHARZ (Li⁺-FORM)

Kationen	c _{LiCl} (Mol/l)								
	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.0	2.0	5.0	10.0
Na ⁺	17	9	5.1	3.2	0.2				
Cs ⁺	21	11	5.2	2.5	0.1				
Mg ²⁺						1600	720	212	93
Ca ²⁺					6470	2860	1415	515	210
Ag ⁺									> 10 ⁴
Mn ²⁺									> 10 ⁴
Al ³⁺									> 10 ⁴
Fe ³⁺									> 10 ⁴

auch eine geringere Abhängigkeit von der LiCl-Konzentration, so dass dieser Austauscher besonders für die Reinigung konzentrierter Lösungen geeignet ist.

Die Verteilungsverhältnisse der untersuchten Elemente stehen beim Chelatharz in einem Verhältnis, das qualitativ dem der Stabilitätskonstanten ihrer EDTA-Komplexe⁵ entspricht. So sind die K_d -Werte für Na⁺ und Cs⁺ wesentlich kleiner als der für Ca²⁺. Für Mg²⁺ liegt er in der gleichen Größenordnung, während Ag⁺, Mn²⁺, Fe³⁺ und Al³⁺ beträchtlich höhere Werte besitzen. Für die anderen Elemente mit sehr stabilen EDTA-Komplexen (z.B. Cd, Cu, Hg, Pb, Zn usw.) können deshalb unter diesen Bedingungen gleichfalls sehr hohe Verteilungsverhältnisse angenommen werden.

Da Calcium kleinere Verteilungsverhältnisse als die anderen interessierenden Kationen hat, wurde in weiteren Versuchen ⁴⁵Ca als Leitelement verwendet.

Die Leistungsfähigkeit der einzelnen Harze für die präparative Reinigung von LiCl soll ein Vergleich der LiCl-Konzentration für das Verteilungsverhältnis $K_{d(Ca)} = 200$ zeigen. Dieser Wert wird bei Wofatit KPS bereits mit 0.4 molarer, bei Wofatit CP mit 1.5 molarer und beim Chelatharz erst mit 10 molarer LiCl-Lösung erreicht. Mit dem letzten Harz kann man also an kleinen Säulen relativ grosse Mengen des Salzes aufarbeiten.

TABELLE VI

VERTEILUNGSVERHÄLTNISSE VON CALCIUM IN GEGENWART VERSCHIEDENER ALKALICHLORIDE FÜR EINIGE KATIONENAUSTAUSCHER

Harz (c _{LiCl})	Wofatit KPS (0.2 Mol/l)	Wofatit CP (1.0 Mol/l)	Chelatharz (4.0 Mol/l)
LiCl	540	400	600
NaCl	290	510	1600
KCl	220	1750	6050
CsCl	—	4700	15000

In Tabelle VI sind die für Calcium in Lösungen verschiedener Alkalichloride gemessenen Verteilungsverhältnisse angeführt. Im Gegensatz zum stark sauren Kationenaustauscher Wofatit KPS ist beim schwach sauren Wofatit CP und beim Chelatharz die Affinität zum Austauscher und damit das Elutionsvermögen umgekehrt proportional dem nichthydratisierten Ionenradius der Alkalimetallionen. Für Wofatit CP und das Chelatharz findet man somit die niedrigsten Verteilungsverhältnisse für Calcium in Gegenwart von LiCl.

TABELLE VII

VERTEILUNGSVERHÄLTNISSE VON CALCIUM IN GEGENWART VON LITHIUMSALZEN VERSCHIEDENER ANIONEN FÜR EINIGE KATIONENAUSTAUSCHER

Harz (c _{LiA})	Wofatit KPS (0.2 Mol/l)	Wofatit CP (1.0 Mol/l)	Chelatharz (5.0 Mol/l)
LiCl	540	400	515
LiClO ₄	560	450	—
LiNO ₃	330	250	140
Li ₂ SO ₄	550	140	—

Die in Gegenwart von Lithiumsalzen mit verschiedenen Anionen gemessenen Verteilungsverhältnisse für Calcium sind in Tabelle VII aufgetragen und zeigen für die Nitrate und Sulfate teilweise erheblich kleinere K_d -Werte. Aufgrund der zu geringen Löslichkeit der meisten Salze, lassen sich die beim Chelatharz möglichen hohen Konzentrationen jedoch nur bei Verwendung der Lithiumhalogenide erreichen.

Elutionsversuche

Die günstigsten Arbeitsbedingungen für die Reinigung grösserer Mengen LiCl bei Verwendung des Chelatharzes wurden aus Modellversuchen an einer kleinen Säule ermittelt. Den Durchbruch des Calciums in Abhängigkeit von den untersuchten Elutionsbedingungen zeigt Fig. 3. Während über der Abszisse die variierte Grösse aufgetragen wurde, ist auf der Ordinate die beim Durchbruch des Calciums erreichte Ausnutzung der Harzkapazität angegeben.

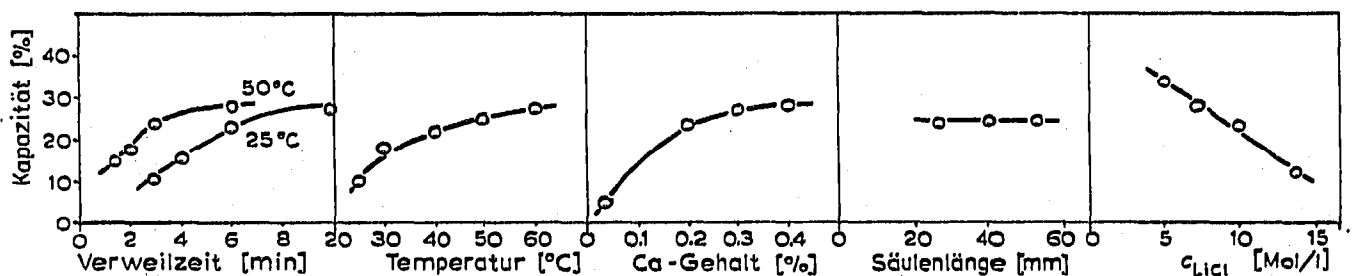


Fig. 3. Durchbruch von Calcium beim Chelatharz in Abhängigkeit von den Arbeitsbedingungen. Säule: 30 × 5 mm; Flussrate: 1 ml/cm² min; Temperatur: 50°; LiCl-Konzentration: 10 Mol/l; Ca-Gehalt: 0.2 Gew.-%.

Wie sich aus Fig. 3 ergibt, strebt die Durchbruchkapazität des Calciums für alle Parameter einem Grenzwert von 25–30 % der Harzkapazität zu. Lediglich bei Einsatz verdünnter LiCl-Lösungen wird eine höhere Belastung der Säule erreicht. Das hängt wahrscheinlich mit der geringen Austauschgeschwindigkeit des Calciums zusammen, wodurch der aus Gleichgewichtsversuchen ermittelte K_d -Wert an der Säule nicht erreicht und das Calcium vorzeitig eluiert wird. OLSEN und Mitarbeiter⁶ geben für Dowex A1 bei 2 molarer LiCl-Lösung eine ausnutzbare Kapazität von nur 1 % für die vollständige Absorption des Calciums an.

Reinigung von LiCl

Der Durchbruch der Ca-Aktivität erfolgt bei der mit 25 g Chelatharz gefüllten Säule nach Übergabe von 1250 ml der 10 molaren LiCl-Lösung. Das entspricht bei einem Calciumgehalt von 0.2 % einer Belastung des Harzes zu 20 % seiner Kapazität. Die gegenüber den Modelluntersuchungen an der kleinen Säule geringere Durchbruchskapazität ist auf den im Verhältnis zur Länge der Säule grossen Durchmesser und dadurch bedingten schlechten strömungstechnischen Eigenschaften zurückzuführen.

Zur vollständigen Reinigung des LiCl wurden in einem Ansatz 1000 ml der 10 molaren Lösung aufgefangen und anschliessend die Säule regeneriert. Sollen lediglich die Schwermetallspuren entfernt werden, so ergibt sich aus den Verteilungsverhältnissen, dass mit einer Säulenfüllung die ca. 100fache Menge an LiCl gereinigt werden

kann. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, dass nach Übergabe von 1000 ml der LiCl-Lösung Eisen- und Kupferspuren in einer nur 1 mm breiten blaugrünen Zone am oberen Rand der Säulen absorbiert sind.

Analysen

Die Ergebnisse der spektrofotometrischen Analysen der Ausgangs- und Endprodukte der Reinigung sind in Tabelle VIII für zwei LiCl-Qualitäten, die sich im wesentlichen durch ihren Eisengehalt unterscheiden, angegeben.

Aus den Werten ist ersichtlich, dass die Hydroxidfällung nur den Eisengehalt unter seine Nachweisgrenze erniedrigt. Die dabei erreichte Erniedrigung des Wertes der Summe der Schwermetalle entspricht der abgetrennten Eisenmenge.

TABELLE VIII

ERGEBNISSE DER REINIGUNG VON LiCl (ANGABEN IN MOL-%)

	<i>LiCl rein</i> (VEB Laborchemie Apolda)			<i>LiCl opt. rein</i> (VEB Fluorwerke Dohna)		
	Ca	Fe	Σ Me	Ca	Fe	Σ Me
Ausgangsprodukt	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$0.25 \cdot 10^{-3}$	$1.86 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	$< 0.6 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$
Hydroxidfällung	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$< 0.6 \cdot 10^{-5}$	$1.50 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
Endprodukt	$< 1.7 \cdot 10^{-5}$	$< 0.6 \cdot 10^{-5}$	$< 0.7 \cdot 10^{-5}$	$< 1.7 \cdot 10^{-5}$	$< 0.6 \cdot 10^{-5}$	$< 0.7 \cdot 10^{-5}$

Erst nach der chromatografischen Reinigung liegt der Gehalt der bestimmten Elemente unter ihrer Nachweisgrenze und beträgt bezogen auf 1 g Lithium: $< 1 \mu\text{g}$ Ca, $< 0.5 \mu\text{g}$ Fe bzw. $< 0.5 \mu\text{g}$ Cu für die Summe der Schwermetalle.

Untersuchungen der Thermolumineszenz von Phosphoren, die aus dem gereinigten LiCl hergestellt waren, ergaben ebenfalls keinen Hinweis für noch enthaltene Verunreinigungen.

Unter Verwendung des Chelataustauschers erhält man also ein sehr reines LiCl, das den Anforderungen an ein Ausgangsmaterial zur Präparation von Phosphoren genügt. Wie die gemessenen Verteilungsverhältnisse und eigene Versuche ergaben, lassen sich unter gleichen Bedingungen noch grössere Mengen der anderen Alkali-chloride reinigen.

DANK

Zum Schluss sei Herrn EDELMANN für die Thermolumineszenzuntersuchungen sowie Frau SALZMANN für die wertvolle Hilfe bei den experimentellen Arbeiten gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsatz eines Polyalkyleniminharzes mit Chloressigsäure wurde ein Chelatharz erhalten und seine Eigenschaften bestimmt (Kapazität: 2.0 mMol Li⁺/g, Volumenänderung beim Umladen Li⁺/H⁺-Form: 10 %, Haltbarkeit: nach drei

Monaten keine merkliche Änderung). Ein Vergleich der Verteilungsverhältnisse einiger Kationen an verschiedenen Austauschern (Sulfonsäure-, Carboxyl- bzw. Iminodiacetat-Gruppen) ergab, dass zur präparativen Reinigung von LiCl nur das Chelatharz geeignet ist.

Mit einer Säulenfüllung von 25 g Chelatharz konnten 500 g LiCl in 10 molarer Lösung bis zum Durchbruch der Erdalkalimetalle gereinigt werden. Vielfache Mengen LiCl lassen sich mit der gleichen Säule bis zum Durchbruch der Schwermetalle aufarbeiten. Der Gehalt der Verunreinigungen betrug nach der chromatografischen Reinigung kleiner als 10^{-5} Mol-% Ca, Fe bzw. Summe der Schwermetalle.

SUMMARY

A chelating resin was prepared by allowing a polyalkyleneimine resin to react with monochloroacetic acid and its properties were determined (capacity: 2.0 mmoles Li^+ /g; volume change on conversion of the Li^+ to the H^+ form: 10%; stability: no marked change after three months). A comparison of the distribution coefficients for some cations on various exchangers (with sulphonic acid, carboxylic acid and iminodiacetic acid groups) showed that only the chelating resin was suitable for the purification of LiCl.

With a column containing 25 g of chelating resin, 500 g LiCl, 10 M solution, could be purified before the break-through of the alkaline earth metals. With the same column many times this amount of LiCl can be worked up before the break-through of the heavy metals. The impurity content after chromatographic purification was less than 10^{-5} mol. % Ca, Fe and total heavy metals.

LITERATUR

- 1 M. FRANK UND B. U. EDELMANN, *Kernenergie*, 9, No. 3 (1966) im Druck.
- 2 J. R. GASKILL, D. E. JONES, J. E. HUFF UND P. R. VEITH, Report UCRL-7637 (1964) 1.
- 3 J. BOSHOLM, *J. Prakt. Chem.*, 29 (1965) 65.
- 4 J. BOSHOLM, *Anal. Chim. Acta*, 34 (1966) 71.
- 5 K. B. JAZIMIRSKI UND W. P. WASSIJEW, *Instabilitätskonstanten von Komplexverbindungen*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1963.
- 6 R. L. OLSEN, H. DIEHL, P. F. COLLINS UND R. B. ELLESTAD, *Talanta*, 7 (1961) 187.
- 7 A. J. VON REYDEN UND R. L. M. VAN LINGEN, *Z. Anal. Chem.*, 187 (1962) 241.
- 8 T. TAKAGI UND H. IMOTO, *Japan Analyst*, 7 (1958) 565.
- 9 H. IMOTO, *Japan Analyst*, 10 (1961) 124, 1354.
- 10 R. TURSE UND W. RIEMAN, *Anal. Chim. Acta*, 24 (1961) 203.
- 11 DOW-164-80-64 (1964).
- 12 E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, New York, 1959.
- 13 R. TURSE UND W. RIEMAN, *J. Phys. Chem.*, 65 (1961) 182.
- 14 A. B. BLANK, N. T. SIZONENKO UND A. M. BOLGAKOWA, *J. Anal. Chem. USSR*, 18 (1963) 1046.