

CHROMATOGRAPHIE UND ELEKTROCHROMATOGRAPHIE ANORGANISCHER SALZE MIT HYDROGENSULFAT- UND PYROSULFAT- SCHMELZEN

HUBERT KÜHNEL UND MUHAMMAD ASLAM KHAN*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus Liebig-Universität, Giessen, und
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule, Hannover (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. November 1965)

Bei der Chromatographie anorganischer Ionen bietet die Verwendung geschmolzener Salze als Laufmittel die Möglichkeit, die Adsorption an der festen Phase in vielseitiger Weise zu variieren. Als Adsorbens wurden hierfür verschiedene Glas-, Al_2O_3 -, SiO_2 -Pulver oder Glasfaserpapier eingesetzt. Umfangreiche Untersuchungen liegen vor allem für niedrig schmelzende Nitratgemische vor. Erste Arbeiten dieser Art wurden von GRUEN und Mitarb.¹⁻³ sowie etwas später von BENARIE⁴ veröffentlicht, wobei durch Zusatz von Chloriden die adsorbierten Ionen wieder eluiert werden konnten.

Aus Bestimmungen der Adsorptionsgleichgewichte von Co^{2+} - und Cd^{2+} -Ionen zwischen Al_2O_3 und Nitratschmelzen mit bestimmtem Chloridzusatz errechneten LILJENZIN und Mitarb.^{5,6} die Konstanten für die stufenweise Bildung von Chlorokomplexen in der Schmelze. LINDNER UND JOHNSON⁷ gelang die Trennung des La von Nd und des Tb von Tm durch Adsorption in Säulen mit Al_2O_3 oder Pyrexglas-Pulver. Die Salze der Seltenerdmetalle waren dabei in einer LiNO_3 -Schmelze gelöst und liessen sich anschliessend durch Zusatz von ZnCl_2 zur Nitratschmelze eluieren.

DRUDING⁸ benutzte die Dünnschichtchromatographie-Technik, um an Silicagel Ag, Pb, Tl(I) und Hg(I) mit LiNO_3 - KNO_3 -Schmelze zu trennen. Aus geschmolzenen Alkalichloriden findet wegen der Bildung von Chlorokomplexen keine Adsorption der Metallionen statt, doch konnten ROACH UND HIMMELBLAU⁹ zeigen, dass aus KCl-ZnCl_2 -Schmelzen Ca und Sr an Al_2O_3 adsorbiert werden.

Zusätzliche Trenneffekte sind durch die Methoden der Elektrochromatographie zu erwarten, da sich hier noch die unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Ionen auswirken und nicht mehr allein eine gewisse Adsorption an der festen Phase vorausgesetzt werden muss. Auf dementsprechende Arbeiten soll im zweiten Abschnitt näher eingegangen werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die Anwendungsmöglichkeiten von Hydrogen- und Pyro-sulfatschmelzen untersucht.

I. CHROMATOGRAPHIE

Die Chromatographieversuche wurden in einer elektrisch beheizten, mit der gepulverten, festen Phase gefüllten Glassäule ausgeführt. Durch eine geeignete Vor-

* Aus der Dissertation M. ASLAM KHAN, Giessen, 1965. Gegenwärtige Adresse: Institute of Chemistry, Panjab University, Lahore, West-Pakistan.

richtung wurde ein bestimmter Gasdruck auf das Laufmittel ausgeübt, um eine ausreichende Durchflussgeschwindigkeit der Schmelze zu erhalten. Die Salzschnmelze tropfte aus der Säule auf eine darunter langsam rotierende Glasscheibe, wo sie zu einem Ring erstarrte, in dem die transportierten Salze analytisch nachgewiesen wurden.

Schnmelze, Adsorbens und Metallsalze

Alkalihydrogensulfatschnmelzen stehen in dem für die Chromatographieversuche bevorzugten Temperaturbereich um 250° nach der Gleichung:



mit einem bestimmten Wasserdampfdruck und einer Pyrosulfatkonzentration im Gleichgewicht¹⁰. Da diese thermische Zersetzung bei den Sulfaten mit kleinen Kationen begünstigt ist, wurde bevorzugt KHSO_4 eingesetzt. Dieses schmilzt bei 207° und die Pyrosulfatbildung verläuft auch bei 250° noch so langsam, dass weder die Entwicklung von Dampfblasen noch eine merkliche Veränderung der Eigenschaften der Schmelze durch Pyrosulfat eintritt; dabei ist die Viskosität bereits so niedrig, dass sich bei der später beschriebenen Versuchstechnik ausreichende Laufgeschwindigkeiten ergeben. Höhere Temperaturen führen dagegen zu Störungen. So berichten THILO UND VAN LAMPE¹¹, dass eine KHSO_4 -Schmelze, die 15 Std. bei 310° gehalten wird, sich zu 90–95 % zum $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ umsetzt. Nach Abspaltung des gesamten Wassers enthält die Schmelze ca. 5 % SO_4^{2-} , das durch die Abgabe von SO_3 aus dem Pyrosulfat entstand. Diese Ergebnisse stehen mit Raman-spektroskopischen Messungen von WALRAFEN, IRISH UND YOUNG¹² im Einklang, die zeigten, dass bei 500° ein Maximum des $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ -Gehaltes erreicht wird, der bei höheren Temperaturen durch Zersetzung zu SO_3 und SO_4^{2-} wieder abnimmt.

Kaliumpyrosulfat, das bei 350–400° schmilzt, wurde im Temperaturbereich um 430° eingesetzt, um adsorbierte Ionen zu eluieren.

Natriumhydrogensulfat (FP 178°) zersetzt sich bereits bei 210° recht erheblich¹¹ und führte schon bei 230° zu Störungen, da sich in der Füllung der Chromatographiersäule Dampfblasen entwickelten.

Bei der Wahl der *festen Phase* war die Beständigkeit gegen die Schmelzen Voraussetzung. Insbesondere wurden Silicatgläser herangezogen, für die eine gewisse Ionenaustauscherwirkung zu erwarten war. Sie wurden in einer einheitlichen Korngrößenfraktion von 0.075–0.12 mm eingesetzt, die eine günstige Durchlaufgeschwindigkeit ermöglichte.

Reine *Na- und K-Silicate* wurden durch Zusammenschmelzen von Alkali-carbonat und Quarz in Mischungsverhältnissen hergestellt, die annähernd den Formeln $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ und $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ entsprachen. Sie setzten sich mit der Hydrogensulfat-Schnmelze zumindest an der Oberfläche zu Kieselsäuren um, wobei sich durch Quellung und K_2SO_4 -Abscheidung die Säulen verstopften. Nach einer Vorbehandlung mit Schnmelze oder konz. Schwefelsäure zeigten die Silicatkörner bei der Verwendung keine weitere Veränderung. Da aber gegenüber den später beschriebenen technischen Gläsern keine besonderen Adsorptionseffekte auftraten, wurde auf ihre weitere Untersuchung verzichtet.

Bei Silicaten der Zusammensetzung 32.5 % SiO_2 , 55.3 % B_2O_3 , 12.2 % Na_2O

und 39.5 % SiO_2 , 16.5 % Al_2O_3 , 44.0 % Na_2O (Gew.-%) wirkte sich der Kontakt mit der Schmelze dahingehend aus, dass die zunächst einheitlichen Kornfraktionen undurchsichtig wurden und sich in wesentlich kleinere Partikel zerteilten. Ein kiesel-säurereicherer Borosilicatglas der Zusammensetzung 48 % SiO_2 , 28 % B_2O_3 , 24 % Na_2O zeigte nach dem Erhitzen mit der Schmelze zwar eine Trübung der Körner, wurde aber nicht weiter angegriffen. Es verhielt sich bei Trennversuchen praktisch ebenso wie Alkalicalciumsilicat-Gläser.

Für die meisten Versuche wurde Jenaer Glas G 20 eingesetzt, das lediglich bei der Elution mit Pyrosulfat über 400° spurenweise Aluminium abgab.

Um die Adsorption des Al^{3+} und die Trennung anderer Ionen davon zu untersuchen, wurde ein Al-freies Spezialglas der "Deutschen Spiegelglas A.G. Grünenplan" eingesetzt, das im folgenden als DSG-Glas bezeichnet wird*. Tabelle I gibt die Analysen dieser Gläser zusammen mit den Vergleichswerten für normales Fensterglas.

Die zu untersuchenden Ionen wurden in Form ihrer z. T. wasserhaltigen Sulfate in KHSO_4 -Schmelze gelöst, die nach dem Erstarren pulverisiert wurde. Für die Versuche wurde jeweils soviel Substanz eingesetzt, dass 0.2–0.4 mg der Metallionen auf den Startpunkt der Säule kamen.

Die Löslichkeit von NiSO_4 und MnSO_4 wurde in KHSO_4 bei 250° durch eine einfache Filtermethode quantitativ bestimmt. Die gelöste Menge blieb nach 60 Min. praktisch konstant und betrug im Falle des NiSO_4 0.54, beim MnSO_4 0.46 Gew.-%.

Bei Al-, Ce(III)- und Fe(III)-Salzen ergaben sich keine klaren Lösungen. Da die milchig trüben Mischungen aber auch noch die feinsten Glasfritten passierten, war die später beobachtete Adsorption des Eisens und Aluminiums sicher nicht auf einen Filtriereffekt zurückzuführen.

Im Falle des Vanadyl(IV)sulfates erreichte die verhältnismässig grosse Löslichkeit nach 70 Min. mit 4.5 Gew.-% ein Maximum, um dann wieder langsam abzusinken, so dass in der Schmelze, die nach 3 Std. auch schon einen höheren Pyrosulfatgehalt aufwies, nur mehr 3 % Vanadin vorlagen. Die Farbe hatte sich dabei von grünblau nach gelbgrün verändert. Dieses Verhalten der Vanadinsalze führte auch bei den späteren Versuchen zu besonderen Effekten.

Apparatur

Die Chromatographiersäule bestand aus einem 23 cm langen Glasrohr von 6 mm Innendurchmesser, das sich oben zu einem 16 cm langen Teil von 18 mm Durchm. erweiterte, der die als Laufmittel dienende Schmelze aufnahm. Am oberen Ende des Rohres befand sich ein NS 29-Schliffkern. Der enge Teil der Säule, der beim Versuch das Glaspulver enthielt, lief unten zu einer Spitze mit einer 0.1–0.2 mm weiten Öffnung aus. Oben wurde die Säule mit einer durch Stahlfedern gesicherten Schliffkappe verschlossen, die mit der Druckgasleitung verbunden war.

Zum Beheizen der Säule erwies sich ein kleiner Elektroofen als zweckmässig, dessen Kern ein 35 cm langer, zylindrischer Aluminiumblock von 35 mm Durchm. bildete. Er war in der Längsachse mit einer Bohrung von 8 mm Durchm. versehen, die sich oben so erweiterte, dass man den Säulenkopf mit dem Schmelzevorrat noch ca. 10 cm tief in den Heizblock senken konnte. Auch am unteren Ende des Ofens

* Für die kostenlose Herstellung der Glasproben danken wir der obengenannten Firma, insbesondere Herrn Dr. O. Gott.

TABELLE I
ZUSAMMENSETZUNG DER TECHNISCHEN GLÄSER

Nr.	Glas	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	BaO	MgO	As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	
		Gew.-%										
1	Jena G 20	75.3	7.5	5.7	0.8	0.8	6.0	3.5	—	0.1	—	
2	DSG	71.0	—	17.3	—	11.0	—	—	0.5	—	0.2	
3	Normalglas	71.5	—	14.0	—	13.0	1.5	—	—	—	—	
		Mol.-%										
1	Jena G 20	80.45	6.91	5.91	0.55	0.92	3.77	1.46	—	0.03	—	
2	DSG	70.77	—	16.71	—	11.74	—	—	0.74	—	0.04	
3	Normalglas	66.3	—	12.59	—	12.92	8.19	—	—	—	—	

war diese Bohrung erweitert, so dass sich die Spitze der Säule zwar innerhalb des Heizraumes befand, jedoch die austretenden Schmelzetropfen nicht mit dem Metall in Berührung kamen. Der Aluminiumblock trug eine entsprechend isolierte Heizwicklung. Mit Hilfe eines Temperaturreglers, der durch ein in der Mitte der Heizwicklung angebrachtes Thermolement gesteuert wurde, liessen sich konstante Temperaturen bis 600° einstellen.

Den Aufbau eines Quecksilberventils, das zum Festlegen des auf die Schmelze wirkenden Gasüberdruckes diente, zeigt Fig. 1.

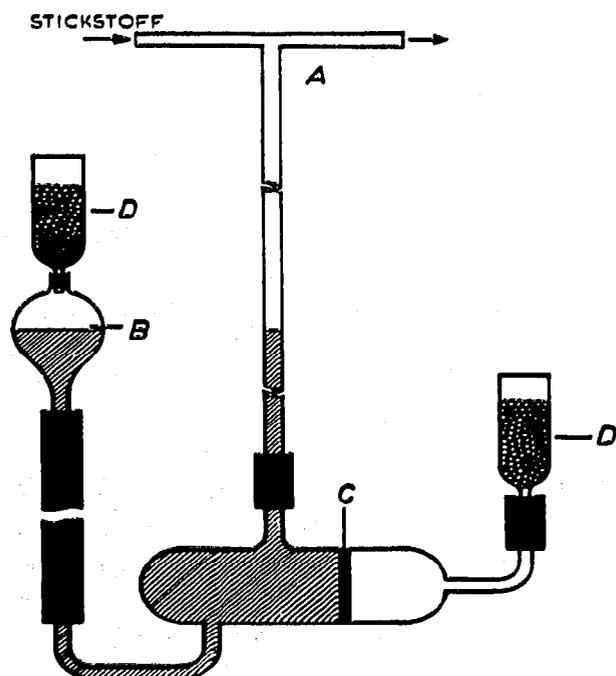


Fig. 1. Quecksilberventil zur Herstellung konstanter Gasdrücke. A-D, siehe Text.

Es war durch ein T-Stück (A) in die Rohrleitung geschaltet, die einen sehr langsamen Stickstoffstrom von der Druckgasflasche zur Schliffkappe der Chromatographiersäule führte. Mit Hilfe der Niveaubirne (B) wurde ein bestimmter Druck eingestellt, nach dessen Erreichen der Gasüberschuss über eine G-3-Glasfritte (C) im unteren Teil des Gerätes nach aussen abströmte. Um Hg-Dämpfe zu absorbieren, trugen Austrittsöffnung und Niveaubirne mit Jodkohle gefüllte Glasröhrchen (D). Das Gerät gestattete, Drucke bis zu 700 mm Hg-Säule einzustellen, ohne dass das Quecksilber durch die Glasfritte drang.

Zum Auffangen der Schmelze eigneten sich Duranglasscheiben von 30 cm Durchm., die durch einen Uhrwerksantrieb mit 1 Umdrehung in 8 oder 12 Stunden rotierten.

Versuchsablauf

Auf einen kleinen Glaswollepfropf in der unteren Spitze der Säule wurde so viel Glas der Korngrösse 0.075–0.12 mm in den engen Rohrteil gefüllt, dass oben noch 2 cm frei blieben. Dann wurden 5–10 g KHSO_4 zugegeben und nach dem Einsetzen der Säule in den Ofen aufgeschmolzen. Unter Gasdruck wanderte die Schmelze

langsam durch die Glasfüllung bis ihr Meniskus die obere Grenze des Glaspulvers erreicht hatte. Dann wurde die Schliffkappe vorsichtig entfernt und die Mischung der zu transportierenden Salze mit der Trägerschmelze (ca. 100 mg) durch einen langhalsigen Trichter in die Säule gebracht. Nachdem die Mischung geschmolzen war, wurde sie durch Gasdruck unter die Obergrenze des Glaspulvers bewegt und noch soviel Glaspulver nachgefüllt, bis dieses noch 5 mm hoch im erweiterten Teil stand. Danach wurde eine ausreichende Menge Trägersalz zugegeben. Nachdem dieses geschmolzen war, wurde die Säule endgültig geschlossen und ein Druck von ca. 400 Torr. auf die Schmelze gegeben. Diese tropfte aus der Säule auf die rotierende Scheibe, wo sie zu einem gleichmässigen Ring erstarrte. Die Durchflussgeschwindigkeit war so bemessen, dass die Tropfen im Abstand von 60 Sek. abfielen. Ihr Gewicht betrug ca. 40 mg, so dass in einer Stunde etwa 2.5 g Salz austraten. Eine langsamere Tropfenfolge von 120 Sek. hatte keinen Einfluss auf den Grad der Trennung. Glaspulver wesentlich geringerer Korngrösse als 0.07 mm konnte nicht verwendet werden, da dann selbst bei höherem Druck die Schmelze nicht mehr durchfloss.

Der Schmelzering wurde am Ende des Versuches in Sektoren geeigneter Grösse aufgeteilt, die ausgewogen und auf ihren Gehalt an transportierten Ionen hin analysiert wurden. Zum Nachweis dienten die üblichen photometrischen Bestimmungsmethoden, wie sie in den Vorschriften von ZIMMERMANN¹³ und SANDELL¹⁴ vorliegen. Die Konzentrationen werden im folgenden in mg Metallion/g Schmelze angegeben.

Versuchsergebnisse

Die Salze der Alkalimetalle, des Li, Mn(II), Co(II), Ni, Cu(II), U(VI) und Ce(III) wurden von keinem der verwendeten Gläser adsorbiert und traten folglich mit der Front der Schmelze in einer sehr engen Zone quantitativ aus der Säule aus. Das durch seine Färbung gut erkennbare Kobalt- oder Nickelsulfat wurde deshalb benutzt, um die Lage der Front der Schmelze zu kennzeichnen. Um die Verteilung besonders der stärker adsorbierten Ionen im Schmelzering zu erfassen, wurden ihre Konzentrationen in Abhängigkeit von der nach Erscheinen der Front aus der Säule getropften Salzmenge in Gramm aufgetragen.

Aluminium wurde aus KHSO_4 -Schmelze bei 250° von allen Glassorten vollkommen adsorbiert. Ebenso wurde Fe(III) von Jenaer- und DSG-Glas stark adsorbiert und trat auch nach längerer Laufzeit des Versuches nur in Spuren unter 5 γ /g in der Schmelze auf. Dabei war jedoch zu beobachten, dass mit der Front innerhalb der ersten 3 g der Schmelze etwas grössere Konzentrationen zwischen 5 und 15 γ Fe erschienen. Es dürfte sich dabei um Spuren zweiwertigen Eisens aus Verunreinigungen der Glasmasse handeln. Eisen(II)-Ionen befanden sich bei Verwendung von Jenaer Glas an der Front der Schmelze, doch verteilte sich ein Rest über eine lange Strecke des Schmelzeringes. Bei Verwendung anderer Glasarten war sogar manchmal ein zweites Maximum zu beobachten. Dies beruht auf einer teilweisen Oxydation zum Fe^{3+} durch das Laufmedium.

Bei einer Korngrösse von 0.075–0.12 mm besaßen die Gläser eine Oberfläche von etwa 150 cm^2 /g. Es wurde nicht untersucht, inwieweit bei Al- und Fe(III)-Salzen auch dann noch einwandfreie Trennungen zu erzielen sind, wenn bei gleicher Dimensionierung der Säulen wesentlich grössere Mengen eingesetzt werden. Die Adsorption des Eisens und Aluminiums beruht vermutlich auf der hohen Affinität zu den Oxidionen in der Glasoberfläche. In diesem Zusammenhang ist auch die

Feststellung von GRJOTHEIM und Mitarb.¹⁵ wichtig, dass Al^{3+} in Sulfatschmelzen eine so hohe Acidität besitzt, dass es bei 800° unter Ausfällung als Al_2O_3 Schwefeltrioxid freisetzt.

Ein komplizierteres Verhalten zeigten Cr(III), Ti(IV) und Vanadin(IV), besonders bei den späteren Versuchen zur Trennung von Fe(III). Beim Titan befand sich der Hauptanteil an der Front der Schmelze, während ein kleiner Rest unter Schwanzbildung erst durch grössere Mengen des Hydrogensulfates desorbiert wurde. Beim Chrom lief etwa ein Drittel der eingesetzten Menge mit der Front und der Rest verteilte sich über mehr als 40 g des Laufmittels. Auch beim Vanadin wanderte nur etwa die Hälfte als grünblaue Zone mit der Front. Der andere Teil blieb mit grügelber Farbe im oberen Teil der Glasfüllung adsorbiert und konnte erst mit Pyrosulfat bei 400° eluiert werden.

Eine Steigerung der Temperatur oder eine Erhöhung der Pyrosulfatkonzentration bewirkten eine zunehmende Elution des adsorbierten Eisens bzw. Aluminiums. Ab 400° wurden dieses und alle anderen adsorbierten Ionen durch $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Schmelze quantitativ eluiert.

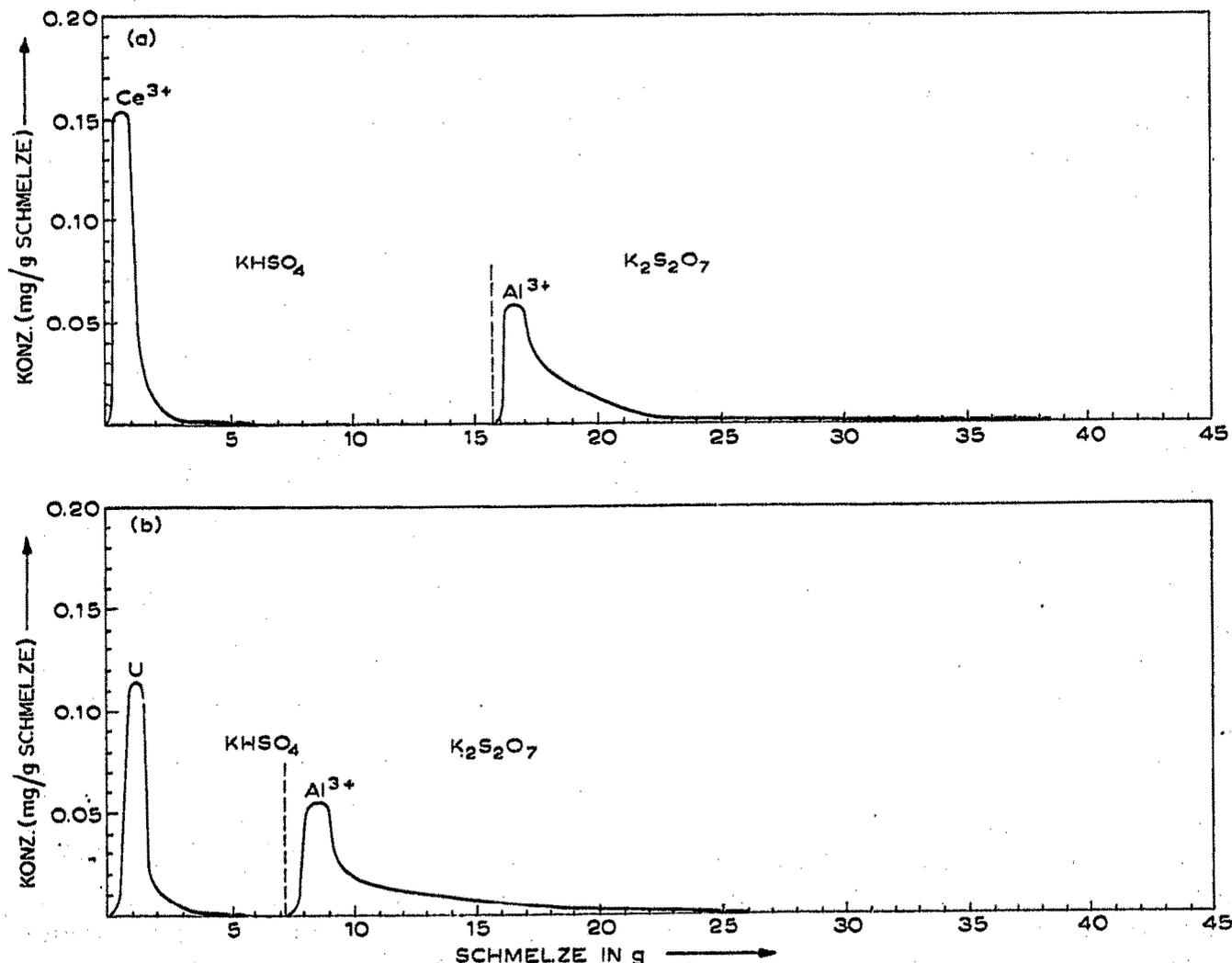


Fig. 2. Trennungen durch Chromatographie an DSG-Glas der Korngrösse 0.075–0.12 mm mit KHSO_4 bei 250° bzw. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ bei 420° . (a) Ce(III)–Al; (b) U(VI)–Al.

Damit konnten Trennungen erreicht werden, indem man zunächst die aus KHSO_4 -Schmelze nicht adsorbierbaren Salze mit der Front der Schmelze durchlaufen liess und anschliessend die adsorbierten Ionen bei $400\text{--}430^\circ$ mit Pyrosulfat eluierte. So wurde mit DSG-Glas das Al vom Co(II), Ni(II), Ce(III) und U(VI) getrennt, wie es Fig. 2 für die Beispiele einer Ce(III)-Al- und einer U(VI)-Al-Mischung aus etwa gleichen Mengen von 0.3 mg zeigt. Ganz analoge Kurven ergaben sich für die anderen Salze. Auch eine Ti(IV)-Al-Trennung ist möglich, wenn die Elution nicht zu früh stattfindet.

Trennungen vom dreiwertigen Eisen wurden an Jenaer Glas durchgeführt. Sie verliefen glatt mit Co(II), Ni, Cu(II), Ce(III) und U(VI). Titanylsulfat verursachte ein teilweises Mitlaufen des Fe(III), wie das Verteilungsdiagramm der Fig. 3a zeigt. Dieser merkwürdige Effekt war unabhängig davon, ob Eisenammoniumalaun oder $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt wurde. Es kann sich auch nicht um eine Verdrängung des Eisens durch das Titan handeln, denn wenn an Stelle des reinen KHSO_4 eine Lösung mit 1 mg Ti/g Schmelze als Laufmittel benutzt wurde, verhielt sich das Fe^{3+} wie bei der reinen Hydrogensulfatschmelze. Beim Versuch einer Trennung des Cr^{3+} vom Titan lief auch hier fast das gesamte Chrom zusammen mit dem Titan, während in dessen Abwesenheit der grössere Anteil in der Säule verblieb.

Ein ähnlicher Mitführeffekt war auch beim Vanadyl(IV)sulfat, wenn auch nicht so ausgeprägt, festzustellen (siehe Fig. 3b) und auch $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bewirkt eine gerade noch erkennbare, erhöhte Elution des Eisens durch KHSO_4 . Eine Erklärung dieser Erscheinung würde weitgehend spekulativen Charakter tragen und bedarf noch weiterer experimenteller Untersuchung.

II. ELEKTROCHROMATOGRAPHIE

Um den elektrolytischen Transport verschiedener Ionen in Salzschnmelzen zu untersuchen, wurden bisher, wie auch im Falle der gewöhnlichen Chromatographie, die Nitrate bevorzugt. So bestimmten z.B. ARNIKAR, BONIN UND CHEMLA durch Markierung mit radioaktiven Isotopen die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten von Li^+ und $\text{Na}^{+10,17}$ sowie anderer Alkali- und der Halogenidionen¹⁸⁻²⁰. Die Trennung der verschiedensten anorganischen Ionen haben ALBERTI und Mitarb.^{21,22} sowie BAILEY UND STEGER²³ durch Elektrophorese in KNO_3 - LiNO_3 - oder LiCl - KCl -Eutektika ausgeführt.

Für die eigenen Arbeiten wurde als Elektrolyt das bei 203.5° schmelzende Eutektikum aus 10 Mol-% KHSO_4 und 90 Mol-% $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ verwendet²⁴ und eine geschlossene Trennsäule aus Pyrexglas entwickelt, um Veränderungen des HSO_4^- - $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ -Verhältnisses durch das Abdampfen von Wasser zu vermeiden. Ihr Aufbau geht aus Fig. 4 hervor.

Die beiden Elektrodenkammern waren zwischen Schliff und Glasfritte 45 cm lang, bei einem Durchm. von 22 mm. Die Gesamtlänge der eigentlichen Trennsäule betrug ca. 54 cm und ihr Lumen 5 mm. Die Schliffkerne trugen während der Elektrolyse Verschlusskappen mit den Elektroden. Die gesamte Elektrolysesäule stand mit ihrem unteren Teil 40 cm tief in einem Luftofen, der aus einem Asbestkasten bestand, der mit Elektroheizung, einem Ventilator zur Luftumwälzung und Schaugläsern ausgestattet war. Darin konnten konstante Temperaturen bis 500° erreicht werden.

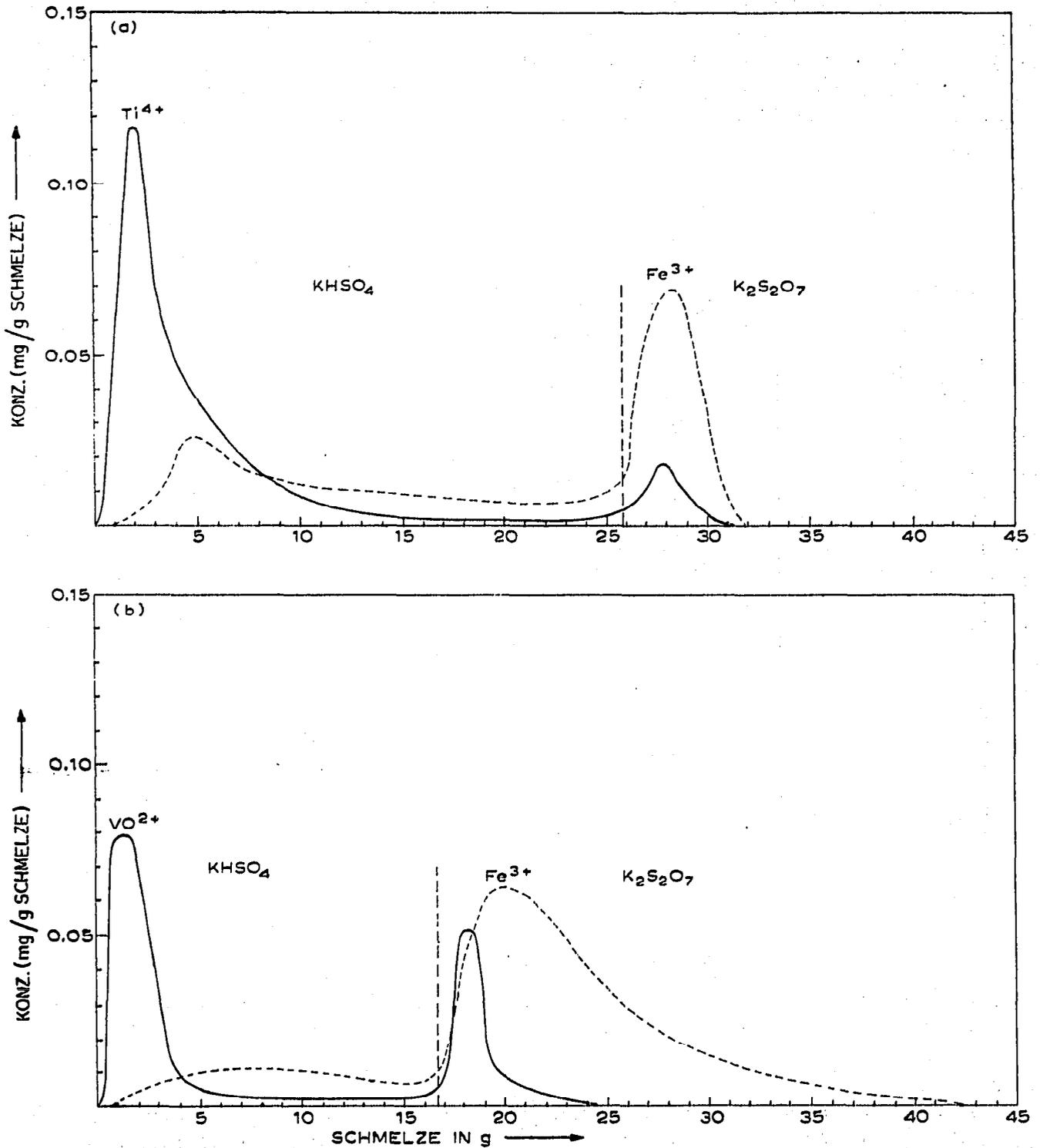
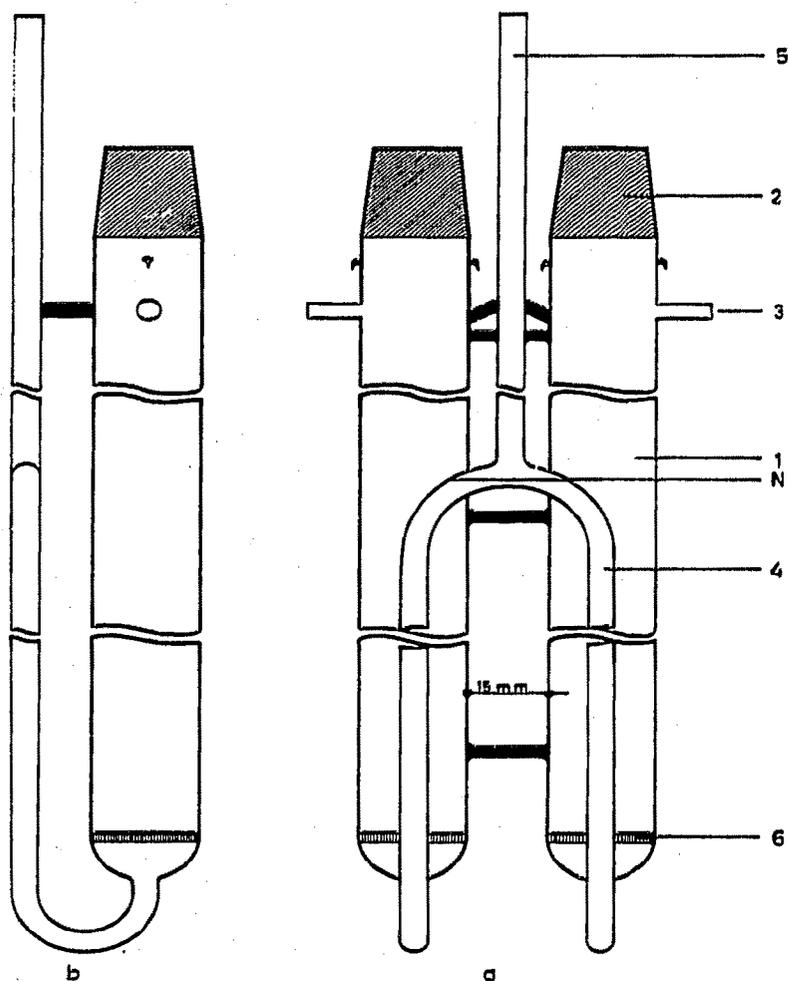


Fig. 3. Chromatographieveruche an Jenaer Glas der Korngrösse 0.075-0.12 mm mit $KHSO_4$ bei 250° bzw. $K_2S_2O_7$ bei 420° . (a) $Ti(IV)$ - $Fe(III)$; (b) $V(IV)$ - $Fe(III)$.

Die Elektrode bildete ein starker Draht aus der Heizleiterlegierung Kanthal A*. Diese Legierung wurde als Anode zwar auch von der Schmelze angegriffen, doch war sie im Vergleich zu anderem Material noch am beständigsten. Elektroden aus Substanzen wie Graphit, W, Mo, Ti, Au, Pt usw. wurden schnell zerstört. Siliciumcarbid erwies sich zwar als beständig, überzog sich aber mit einer isolierenden Deckschicht.



a. VORDERANSICHT
b. SEITENANSICHT

Fig. 4. Säule für Elektrochromatographie. 1 = Elektrodenraum; 2 = Schliff NS 29; 3 = Stützen für Gasableitung; 4 = Trennrrohr; 5 = Einfüllrohr für zu trennende Salze; 6 = Glasfritte Go.

Versuchsablauf

In die Elektrodenräume (1) wurde, jeweils 10 cm hoch, reines geglühtes Quarzpulver der Korngröße 0.6–0.75 mm gefüllt. Durch das Rohr am U-förmigen Mittelteil (4) der Transportsäule wurde ebenfalls Quarz der Kornfraktion 0.5–0.6 mm soweit eingefüllt, dass ein kleiner Teil an der Einmündung des Zugaberohres leer blieb. In diesen Raum kam später das zu trennende Salzgemisch. Wählte man die Körnung des Quarzes zu grob, so entstanden beim Elektrolysieren in der Trennsäule

* Fe-Cr-Al-Co-Legierung der Firma Aktiebolaget Kanthal, Hallstahammar.

Gasblasen, dadurch Engstellen und oft unter Funkenbildung örtliche Überhitzungen, die zur Zerstörung des Gerätes führten. Bei zu geringer Korngrösse ergab sich ein zu hoher Widerstand der Zelle. Die Quarzfällung der Elektrodenräume wurde mit einem Plättchen aus grober Glasfritte abgedeckt und mit einem Glasstab belastet, um ein Hochsteigen der Quarzkörner in der Schmelze zu vermeiden. Nach dem Aufheizen im Luftofen wurden in beide Elektrodenkammern gleichzeitig gleiche Mengen des vorher aufgeschmolzenen Eutektikums gegossen. Dadurch stieg die Schmelze durch die Fritten und das Quarzpulver von beiden Seiten gleichmässig in das Trennrohr, um sich am Ansatzpunkt des Einfüllrohres (5) zu vereinigen. Die Menge wurde so bemessen (ca. 200 g), dass das Niveau in Höhe der in Fig. 4 mit N gekennzeichneten Linie stand. Nach dem in 2 bis 3 Std. abgeschlossenen Niveauausgleich wurden 10–20 mg der zu transportierenden Salze, die ganz analog wie bei der Säulenchromatographie mit 200 mg des Eutektikums verdünnt waren, durch das Füllrohr (5) in die Mitte der Trennröhre gebracht, so dass eine 1 cm lange Zone der gelösten Salze entstand. Im Kathodenraum wurden noch 3 ml konz. H_2SO_4 zugefügt und nach Einsetzen der Elektroden bei 320–350° mit einer Gleichspannung von 180–270 V bei einem Strom von 60 mA elektrolysiert.

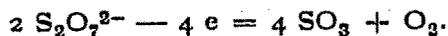
Für die Trennungsversuche wurden die gleichen Sulfate wie bei der Säulenchromatographie benutzt; vorwiegend mit Kationen, die durch ihre Farbe das Wandern der Zone direkt erkennen liessen. Im Falle des Ce(III) und Ti(IV) wurde die Säule nach Beendigung des Versuchs in kleine Stücke zertrennt und der Inhalt sektorenweise analysiert. Uran liess sich sehr empfindlich durch seine Fluoreszenz unter der UV-Lampe nachweisen.

Ergebnisse der Versuche

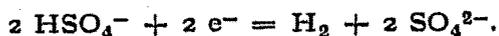
Der Gesamtwiderstand der Trennsäulen betrug 2900–3800 Ω . Der spezifische Widerstand im Trennrohr mit Quarz der Kornfraktion 0.5–0.6 mm fiel mit steigender Temperatur von 595 $\Omega \cdot cm$ bei 325° auf 450 $\Omega \cdot cm$ bei 350°. An der Anode entwickelte sich nach den Reaktionen:



bzw.:



Sauerstoff und etwas Schwefeltrioxid, das in den Abzug geleitet wurde. An der Kathode wurde Wasserstoff freigesetzt. Da sich hierbei nach der Gleichung:



Sulfat anreicherte, war der Zusatz von konz. H_2SO_4 nötig, um Störungen durch die Ausscheidung von K_2SO_4 zu vermeiden.

Die Ergebnisse und Versuchsdaten sind in Tabelle II zusammengefasst. Als zurückgelegter Weg wurde dabei die Lage des Intensitätsmaximums der Farbzone, (bzw. bei analytischer Untersuchung, des Punktes maximaler Konzentration) vom Startpunkt bezeichnet. Eine spezifische Geschwindigkeit V wurde dabei berechnet aus der Beziehung:

$$V = \frac{s \cdot q}{t \cdot I}$$

TABELLE II

VERSUCHSERGEBNISSE DER ELEKTROCHROMATOGRAPHIE

Nr.	Getrennte Ionen	Eingesetzte Mengen der Salze (mg) als Metallion	Versuchstemperatur (°C)	Elektrolyse-dauer (Std.)	Wanderungsrichtung Kathode (—) Anode (+)	Strommenge (A · Std.)	Zurückgelegter Weg (mm)	Spezifische Geschwindigkeit (cm ² /A · Std.)
1	Co ²⁺ -VO ²⁺	20 + 10 als Salze	325	26	Co (—) V (+)	2.22	Co 56 V 60	0.83 0.90
2	Co ²⁺ -UO ₂ ²⁺	1 + 1	330-340	38	Co (—) U (+)	2.28	Co 55 U 65	0.80 0.94
3	Ni ²⁺ -VO ²⁺	2.5 + 1.5	330-340	44	Ni (—) V (+)	2.11	Ni 56 V 60	0.88 0.94
4	Cu ²⁺ -VO ²⁺	5 + 5	350	22	Cu (—) V (+)	1.8	Cu 55 V 57	1.01 1.05
5	Ni ²⁺ -UO ₂ ²⁺	5 + 2.5	350	22	Ni (—) U (+)	1.8	Ni 54 U 50	0.990 0.92
6	Cu ²⁺ -UO ₂ ²⁺	5 + 2.5	350	24	Cu (—) U (+)	1.63	Cu 40 U 52	0.81 1.05
7	Co ²⁺ -TiO ₂ ²⁺	2 + 2	345-350	24	Co (—) Ti (+)	1.78	Co 45 Ti 50	0.84 0.93
8	Ce ³⁺ -UO ₂ ²⁺	0.6 + 0.6	350	38	Ce (—) U (+)	2.7	Ce 75 U 80	0.92 0.98
9	Ce ³⁺ -VO ²⁺	0.6 + 0.6	350-355	38	Ce (—) V (+)	2.55	Ce 55 V 65	0.72 0.85
10	Co ²⁺ -Cr ³⁺	—	300	—	Co (—) Cr (—)	—	—	—

Hierin bedeuten

s = Weg der Zone in der Zeit t (cm),

I = Stromstärke (A),

t = Elektrolysedauer (Std.),

q = Querschnitt des Trennrohres (0.332 cm^2).

Diese Grösse gilt jedoch nur für eine Quarzpackung bestimmter Korngrössenfraktion. Sie stellt auch nur ein relatives Mass für die Bewegung der Ionen dar, da die Schmelze durch Elektrophorese selbst eine langsame Verschiebung in Richtung zur Anode erfährt. Absolute Messungen der Ionenbeweglichkeit wären nur mit Hilfe einer radioaktiven Indizierung sowohl der Sulfat als auch der Kaliumionen zu erreichen.

Das Diagramm der Fig. 5 gibt einen Überblick über die Konzentrationsverteilung der Ionen am Ende der Versuche. Die relativ breiten Zonen, die sich in der Mitte noch überlappen, sind hier auf die im Vergleich zu den Säulenchromatographie-Versuchen wesentlich grösseren Salzmengen zurückzuführen, welche zwischen 2 und 5 mg Metallion lagen. Lediglich beim leicht lokalisierbaren U(VI) und dem analytisch untersuchten Ce^{3+} wurden kleinere Mengen eingesetzt, die dann auch vollkommen voneinander zu trennen waren.

Es wandern demnach Uran-, Titan- und Vanadinsalze nach der Anode, Nickel, Kobalt(II), Kupfer(II) und Cer(III) nach der Kathode, und man kann schliessen, dass die erstgenannten Salze komplexe Anionen bilden während die anderen in kationischer Form gelöst sind.

Beim Versuch, Chrom(III) von Kobalt zu trennen, blieb in dem pyrosulfatreichen Eutektikum die Hauptmenge des Chromsulfates ungelöst. Es verschob sich als trüb olivgrüne Zone sehr langsam in Richtung zur Kathode, wogegen das Kobalt wesentlich schneller abwanderte, so dass auch hier zumindest qualitativ eine Trennung stattfand.

Vor dem Einbringen der Kobalt-Uranyl- bzw. Kobalt-Titanylsulfatgemische mussten diesen ein paar Tropfen konz. H_2SO_4 zugesetzt werden, damit das Kobaltsalz in Lösung blieb.

Im Falle der Trennungen vom Vanadin, das in Form des $\text{VO}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ verwendet worden war, ist zu bemerken, dass nur der Teil ins Diagramm aufgenommen wurde, der als grünblaue Zone zur Anode wanderte. Ein erheblicher Anteil war mit bräunlich gelber Farbe am Startpunkt verblieben. Das ganz ähnliche Verhalten bei der Säulenchromatographie zeigt, dass dieses in zwei verschiedenen Formen gelöst ist. Wahrscheinlich handelt es sich bei der blauen Zone um noch teilweise hydratisierte Ionen und bei der gelben Form um wasserfreie Komplexe. Diese Annahme wird auch durch die Farbänderung bei der stufenweisen Entwässerung des $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ nahegelegt²⁵. Dass ein Teil zum Vanadin (V) oxydiert wurde, ist weniger wahrscheinlich.

Um das Verhalten der gelösten Ionen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt betrachten zu können, wird zweckmässigerweise das Kationenpotential, der Quotient aus Kationen-Ladungszahl und -Radius, herangezogen. Die Werte für die bei der Säulenchromatographie stark adsorbierten Ionen des Fe(III) und Al liegen dann bei 5.0 und 6.0 \AA^{-1} , während Cr^{3+} mit dem Ionenpotential 4.7 \AA^{-1} nur noch teilweise zurückgehalten wird. Cer(III) mit 2.9 \AA^{-1} fliesst bereits mit der Front der Schmelze, so dass wohl auch für die anderen Seltenerdelemente (Ionenpotential des $\text{Lu}^{3+} = 3.2 \text{ \AA}^{-1}$) an den bisher untersuchten Adsorbentien mit KHSO_4 -Schmelze

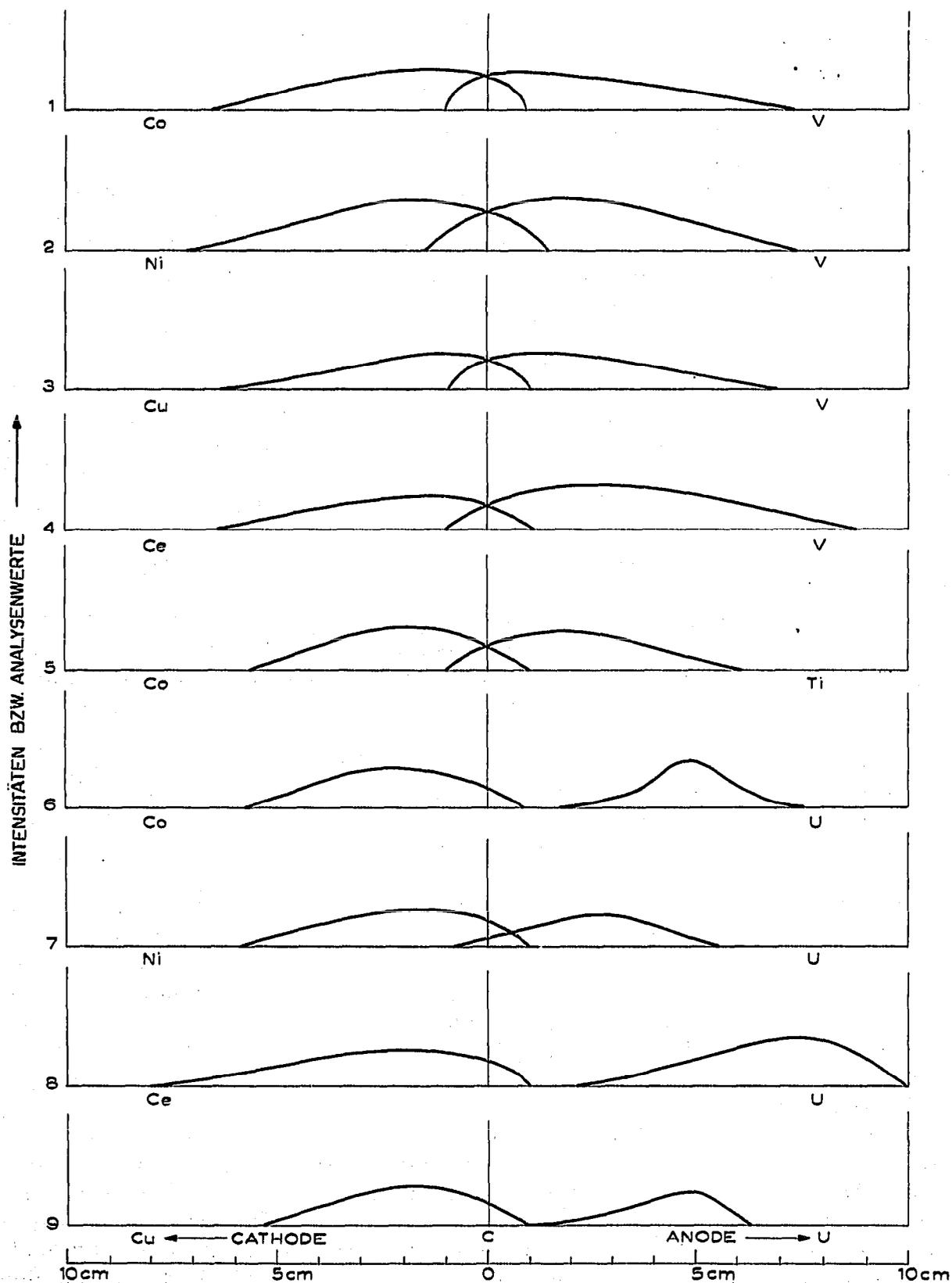


Fig. 5. Die geschätzten relativen Farb- und Fluoreszenzintensitäten bzw. Analysenwerte nach der elektrochromatographischen Trennung von Ionen in $\text{KHSO}_4\text{-K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Eutektikum.

keine Trenneffekte zu erwarten sind. Auch alle zweiwertigen untersuchten Ionen besitzen Ionenpotentiale unter 3.0 \AA^{-1} und werden somit nicht mehr adsorbiert. Ionen mit sehr hohem Potential, wie U(VI) bilden anionische Komplexe. Bei dem besonderen Verhalten des Titans und Vanadins dürfte die Neigung zur Bildung der Titanyl- und Vanadytionen eine Rolle spielen, denn mit 5.9 bzw. 6.0 \AA^{-1} liegt das Kationenpotential in einem Bereich, in dem man eine Adsorption wie beim Aluminium erwarten könnte. Tatsächlich war ja im Falle der Säulenchromatographie des Titans für einen kleinen Anteil eine stärkere Adsorption festzustellen und noch ausgeprägter war dies beim Vanadin für denjenigen Anteil gültig, der bei der Elektrochromatographie nicht zur Anode wanderte.

DANK

Herrn Prof. Dr. P. EHRLICH möchten wir unseren Dank für sein lebhaftes Interesse aussprechen. Ferner danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für Geräte und finanzielle Unterstützung. Zu besonderem Dank sind wir der Friedrich-Ebert-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Untersuchungen zur Trennung verschiedener anorganischer Ionen durch Säulen- und Elektrochromatographie an Silicat-Glaspulvern unter Verwendung von Alkalihydrogensulfat- und Pyrosulfat-Schmelzen als Laufmittel durchgeführt.

Aus KHSO_4 -Schmelze adsorbierten bei 250° Jenaer Glas und aluminiumoxidfreie Gläser Al^{3+} und Fe^{3+} . Alkalimetallionen, zweiwertiges Mn, Co, Ni und Cu, ferner Ce(III), Ti(IV) und U(VI) wurden nicht adsorbiert und konnten dadurch von Eisen und Aluminium getrennt werden. Letztere liessen sich mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ bei 420° vollständig eluieren.

Bei der Elektrochromatographie wandern in eutektischer KHSO_4 - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Schmelze bei 325 - 350° , U(VI), Ti(IV) und zum Teil Vanadin(IV) zur Anode, zweiwertige Ionen sowie das Ce(III) zur Kathode,

SUMMARY

The separation of different inorganic ions by means of column- and electrochromatography has been studied, using powdered silicate glasses as adsorbing medium and molten KHSO_4 or $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ as liquid phase.

Al^{3+} and Fe^{3+} were adsorbed from a KHSO_4 melt by "Jenaer" glass and Al_2O_3 -free glasses. The alkali metal ions and divalent Mn, Co, Ni, Cu as well as Ce(III), Ti(IV) and U(VI) were not retained and could be separated from iron and aluminium. Complete elution of all adsorbed ions was achieved by molten $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ at 420° .

During electrochromatographic experiments with eutectic $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - KHSO_4 melts at 325 - 350° migration towards the anode was observed in the case of U(VI), Ti(IV) and partially V(V). The divalent cations and Ce(III) moved in the direction of the cathode.

LITERATUR

- 1 D. M. GRUEN, *Nature*, 178 (1956) 1181.
- 2 D. M. GRUEN, *Proc. 16th Intern. Congr. Pure Appl. Chem., Paris, 1957*.
- 3 D. M. GRUEN, S. FRIED, P. GRAF UND R. L. MCBETH, *Proc. U.N. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 28 (1958) 112*.
- 4 M. M. BENARIE, *Science*, 128 (1958) 1008.
- 5 J. O. LILJENZIN, R. LINDNER, H. REINHARDT UND H. WIRRIES, *Radiochim. Acta*, 1 (1963) 161.
- 6 J. O. LILJENZIN, H. REINHARDT, H. WIRRIES UND R. LINDNER, *Z. Naturforsch.*, 18a (1963) 840.
- 7 R. LINDNER UND S. JOHNSON, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 1063.
- 8 L. F. DRUDING, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1744.
- 9 T. L. ROACH UND D. M. HIMMELBLAU, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17 (1961) 373.
- 10 H. HAGISAWA UND T. TAKAI, *Bull. Inst. Phys.-Chem. Research*, 16 (1937) 29.
- 11 E. THILO UND F. VAN LAMPE, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 319 (1963) 387.
- 12 G. E. WALRAFEN, D. E. IRISH UND T. F. YOUNG, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 662.
- 13 M. ZIMMERMANN, *Photometrische Metall- und Wasseranalysen*, Wissenschaftl. Verlagsges. mbH, Stuttgart, 1954.
- 14 E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers, London, 1959.
- 15 K. GRJOTHEIM, T. HALVORSEN UND S. URNES, *Can. J. Chem.*, 37 (1959) 1170.
- 16 M. CHEMLA UND A. BONIN, *Compt. Rend.*, 241 (1955) 1288.
- 17 M. CHEMLA, *Compt. Rend.*, 242 (1956) 1450.
- 18 H. J. ARNIKAR, *Compt. Rend.*, 244 (1957) 2241.
- 19 H. J. ARNIKAR UND M. CHEMLA, *Radioisotopes Sci. Res., Proc. Intern. Conf., Paris, 2 (1957) 421*.
- 20 H. J. ARNIKAR, *Ann. Phys.*, 4 (1959) 1291.
- 21 G. ALBERTI, G. GRASSINI UND R. TRUCCO, *J. Electroanal. Chem.*, 3 (1962) 283.
- 22 G. ALBERTI UND S. ALULLI, *J. Chromatog.*, 15 (1964) 420.
- 23 R. A. BAILEY UND A. STEGER, *J. Chromatog.*, 11 (1963) 122.
- 24 LANDOLT-BÖRNSTEIN, II. Band, 3. Teil, *Schmelzgleichgewichte*, Springer, Berlin, 1956.
- 25 J. ROCH, *Compt. Rend.*, 248 (1959) 3549.

J. Chromatog., 23 (1966) 149-164