

194. Trennung von Alkaliionen mit Ionenaustauscher und Komplexon

von W. Buser.

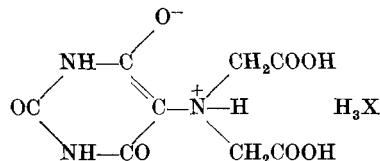
(13. VI. 51.)

Die Trennung von Alkaliionen mit Ionenaustauschern unter Benützung der Elutionsmethode ist mehrfach untersucht worden.

Ein erster Trennungsversuch ist von *W. E. Cohn & H. W. Kohn*¹⁾ mit den radioaktiven Isotopen ^{24}Na , ^{42}K , ^{86}Rb und ^{134}Cs ausgeführt worden. Sie adsorbierten das Gemisch der Alkalichloride auf einer Säule von Dowex 50 in der Säureform und eluierten stufenweise Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure. Die Trennung beanspruchte über 70 Stunden und war noch unvollkommen. Das Verfahren ist von *G. Kayas* für die Trennung von ^{22}Na und K^2), sowie für die Trennung von ^{24}Na , ^{42}K , ^{86}Rb und ^{134}Cs ³⁾ verbessert worden. Er benützte Amberlit IR 100 als Austauscher. Als Elutionsmittel wandte er HClO_4 und HCl an. *J. Beukenkamp & W. Rieman III*⁴⁾ arbeiteten eine Vorschrift zur quantitativen Trennung von Na^+ , K^+ und Mg^{2+} nach dem selben Prinzip aus. Als Austauschmaterial gebrauchten sie kolloidales Dowex und zur Elution benützten sie verd. HCl . Infolge Wahl eines grösseren Säulenquerschnittes und eines sehr feinteiligen Austauschers benötigten sie für die Abtrennung des Na^+ noch ca. 4 Stunden. *R. Wickbold* hat über die Trennung von Li^+ , Na^+ und K^+ berichtet, die nach der gleichen Methode ausgeführt wurde⁵⁾.

Die Trennung ähnlicher Ionen mit Ionenaustauschern durch stufenweise Elution ist wegen der meist geringen Unterschiede in der Affinität zum Austauscher mit einem erheblichen Aufwand an Zeit verbunden. Es sind im Verhältnis zu der zu trennenden Stoffmenge lange Trennsäulen und grosse Mengen an Elutionsmittel erforderlich. Durch Komplexbildung einzelner Bestandteile des zu trennenden Gemisches kann das Elutionsverfahren wesentlich wirksamer gestaltet werden. Auf den Einfluss der Komplexbildung auf die Adsorptions- und Ablösearbeit haben bereits *G. M. Schwab & K. Jockers* hingewiesen⁶⁾. In der Uramildiessigsäure ist von *G. Schwarzenbach*⁷⁾ ein Stoff beschrieben worden, der mit Lithium und Natrium, nicht dagegen mit den andern Alkaliionen stabile Komplexe zu bilden vermag.

Die Uramildiessigsäure (im folgenden als H_3X bezeichnet) ist eine 3wertige Säure mit den unten verzeichneten pk-Werten.



¹⁾ Am. Soc. **70**, 1986 (1948).

²⁾ C. r. 1002 (1949).

³⁾ J. Chim. phys. **47**, 408 (1950).

⁴⁾ Anal. Chem. **22**, 982 (1950).

⁵⁾ Ref. Angew. Ch. **62**, 448 (1950). Nähere Angaben fehlen.

⁶⁾ Angew. Ch. **50**, 546 (1937).

⁷⁾ Helv. **19**, 364 (1946).

Für die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K_k für die Reaktion (1) $X^{-3} + Me^{+1} \rightarrow MeX^{-2}$, (1)
 sowie für die Komplexaciditätskonstanten $K^c_{ac \cdot k}$ für den Vorgang (2) $HX^{-2} + Me^{+1} \rightarrow MeX^{-2} + H^{+1}$ (2)
 gibt Schwarzenbach die nachstehenden Werte an.

$pK_1 = 3,76$		Li	Na
$pK_2 = 2,86$	K_k	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
$pK_3 = 10,44$	$K^c_{ac \cdot k}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$

Das Komplexbildungsvermögen des H_3X , bzw. des HX^{-2} und X^{-3} kann zur Trennung von Alkaliionen nach der Elutionsmethode herangezogen werden¹⁾. Dies wird im folgenden anhand von Elutionskurven für Na^+ und K^+ gezeigt, da sich das Verhalten dieser beiden Alkaliionen durch Verwendung der beiden radioaktiven Isotopen ^{24}Na und ^{42}K in bequemer Weise messen lässt. Aus den Komplexaciditätskonstanten kann man für eine vorgelegte Konzentration an überschüssigem HX^{-2} die Variation des Verhältnisses von komplex gebundenen zu freiem Alkaliion in Abhängigkeit vom pH berechnen:

$$\frac{[MeX^{-2}]}{[Me^{+1}]} = \frac{[HX^{-2}]}{(H^{+1})} \cdot K^c_{ac \cdot k} \quad (3)$$

Die Verhältnisse $\frac{[MeX^{-2}]}{[Me^{+1}] + [MeX^{-2}]}$ in Abhängigkeit vom pH sind in Figur 1 für Li^+ (Kurve A) und Na^+ (Kurve B) dargestellt. Die Kurven sind für eine Konzentration an überschüssigem HX^{-2} von $c = 0,1\text{-m.}$ berechnet²⁾. Eine Verminderung bzw. Erhöhung der Konzentration an HX^{-2} hat eine Verschiebung der Kurven nach rechts bzw. nach links zur Folge.

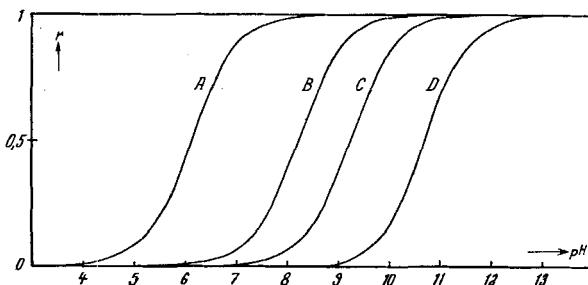


Fig. 1.

$$\text{Kurve A: } r = \frac{[LiX^{-2}]}{[Li^{+1}] + [LiX^{-2}]}$$

$$\text{Kurve C: } r = \frac{[NH_3]}{[NH_3] + [NH_4^{+1}]}$$

$$\text{Kurve B: } r = \frac{[NaX^{-2}]}{[Na^{+1}] + [NaX^{-2}]}$$

$$\text{Kurve D: } r = \frac{[D]}{[D] + [DH^{+1}]}$$

¹⁾ W. Buser, Chim. 4, 261 (1950).

²⁾ Ohne Berücksichtigung der Ionenstärke.

Aus Figur 1 ist ersichtlich, dass unter den angegebenen Verhältnissen z. B. das Na^+ bei einem pH-Wert von 9 zu 85 % komplex gebunden vorliegt, wogegen der Anteil des nicht komplex gebundenen Na^+ bei diesem pH 15 % beträgt. Der günstige pH-Bereich für die Abtrennung des Li^+ und Na^+ von K^+ unter Ausnutzung der komplexbildenden Eigenschaften des H_3X liegt somit bei einem pH-Wert > 9 . Die Abtrennung des Li^+ vom Na^+ muss danach im pH-Bereich von 6,5—7,5 erfolgen.

Als Kationenaustauscher für Elutionsversuche in alkalischem Milieu kommen sowohl Austauschharze mit SO_3^{2-} , wie auch solche mit CO_3^{2-} -Gruppen in Betracht. Für die Trennung zeigte sich Amberlit IR 120 (Sulfonsäuretyp)¹⁾ dem Amberlit IRC 50 (Carbonsäuretyp) überlegen. Die auf der Säule zurückbleibenden Anteile werden vom IR 120 weniger leicht eluiert als vom IRC 50, was die Trennung begünstigt.

Wegen der pH-Empfindlichkeit der Komplexbildungsreaktionen können die Austauscher nicht in der Säureform verwendet werden. Sie müssen in eine dem vorliegenden Zweck angepasste Salzform gebracht werden. Zur Neutralisation der sauren Austauschharze, sowie der Uramildessigsäure bis zu den für die Trennungen günstigen pH-Werten sind prinzipiell einwertige Basen mit grossen Kationen geeignet, deren Affinität zum Austauscher kleiner ist, als die Affinität der auf der Säule zu adsorbierenden Alkaliionen. Am besten werden diese Forderungen durch Derivate des NH_3 erfüllt. Ammoniak selbst fällt ausser Betracht, weil die Affinität des NH_4^+ zum Ionenaustauscher grösser ist als die des Li^+ und Na^+ , und nahezu gleich gross wie die des K^+ ²⁾. Zur Herstellung von Lösungen mit pH-Werten > 10 bei Gegenwart von NH_4^+ ist ausserdem die Basizität des NH_3 zu gering (vgl. Kurve C in Fig. 1). Besser geeignet sind Dimethylamin (im folgenden mit D bezeichnet) und Tetramethylammoniumhydroxyd (im folgenden mit TOH abgekürzt). D besitzt mit $K_B = 5,12 \cdot 10^{-4}$ eine genügende Basenstärke, um in Dimethylammoniumionen (DH^+) enthaltenden Lösungen auch pH-Werte von 11 ohne allzugrossen Konzentrationen an D zu erreichen (vgl. Kurve D in Fig. 1). TOH ist als starke Base noch geeigneter.

Aus den Literaturangaben war nicht ohne weiteres ersichtlich, in welcher Weise die Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkaliionen auf Austauschersäulen durch NH_4^+ , DH^+ und T^+ -Salze beeinflusst werden. T. R. E. Kressman & J. A. Kitchener³⁾ haben in Gleichgewichtsversuchen an selbst synthetisierten Harzen für diese drei Kationen abnehmende Affinität zum Austauscher in der Reihenfolge $\text{T}^+ > \text{DH}^+ > \text{NH}_4^+$ gefunden⁴⁾. Zur Feststellung, in welcher

¹⁾ Siehe z. B. R. Kunin & R. J. Myers, Ion Exchange Resins, J. Wiley and Sons, New York 1950, S. 51 ff.

²⁾ G. E. Boyd, J. Schubert & A. W. Adamson, Am. Soc. 69, 2828 (1947).

³⁾ Soc. 1949, 1208. ⁴⁾ Vgl. auch E. Glueckauf, Endeavour 10, 40 (1951).

Reihenfolge diese Ionen bei Elutionsversuchen wirksam sind, wurde die Wanderungsgeschwindigkeit von $^{24}\text{Na}^+$ auf kleinen Austauschersäulen in der T' -, DH' -, NH_4^+ -, K' -, Na' - und Li' -Form untersucht. Das $^{24}\text{Na}^+$ wurde unter gleichen Bedingungen mit den der Salzform des Austauschers entsprechenden Salzlösungen eluiert. Aus den in Figur 2 dargestellten Versuchen ergibt sich für die Affinität zum Austauscher die Reihenfolge $\text{K}' > \text{NH}_4^+ > \text{Na}' > \text{DH}' > \text{Li}' > \text{T}'$. Die Kurven wurden durch Messung der Radioaktivität im Eluat mit Hilfe eines Zählrohres erhalten.

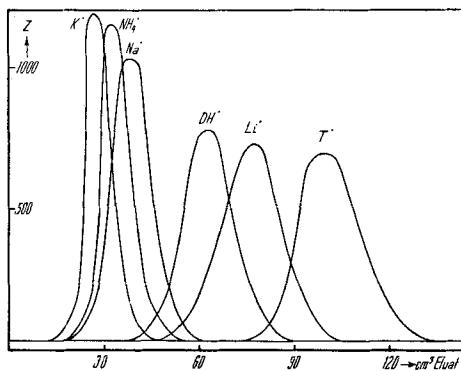


Fig. 2.

Elution von $^{24}\text{Na}^+$ auf Amberlit IR 120 in der K' -, NH_4^+ -, Na' -, DH' -, Li' -, T' -Form

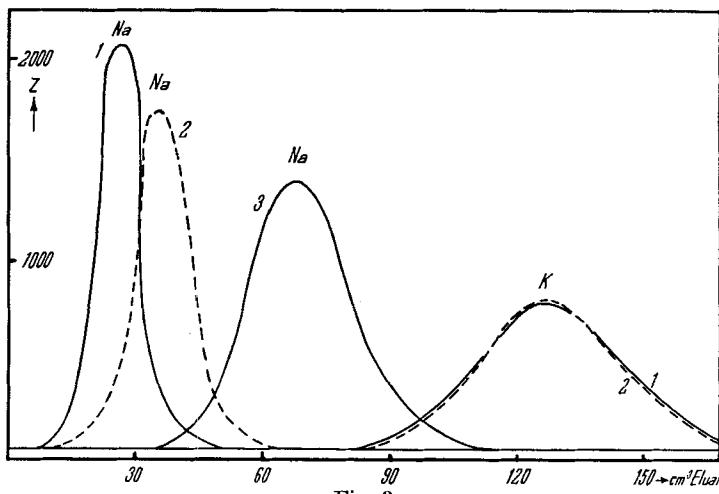


Fig. 3.

Elution von Na^+ und K^+ auf Amberlit IR 120 mit $(\text{DH})_3\text{X}$ bzw. $(\text{DH})_2\text{HX}$

Nr. 1: 0,1 meq Na^+ + 0,2 meq K^+ ; pH = 11

Nr. 2: 0,1 meq Na^+ + 0,2 meq K^+ ; pH = 9

Nr. 3: 0,2 meq Na^+ ; pH = 7,5

Bei Gegenwart von Uramildiacetat im Elutionsmittel kann die Elution des Li' und des Na' stark beschleunigt werden, was in den

Versuchen in Figur 3 und 4 für das Na^+ dargestellt ist. Besonders stark ausgeprägt ist die Verschiebung auf Austauschersäulen in der T'-Form und bei Verwendung von T_3X . Das K^+ wandert unter diesen Umständen sehr langsam durch die Säule, was seine Abtrennung von Li^+ und Na^+ begünstigt. Seine Wanderungsgeschwindigkeit wird durch die Gegenwart von HX^{-2} , X^{-3} oder durch pH-Änderung praktisch nicht berührt.

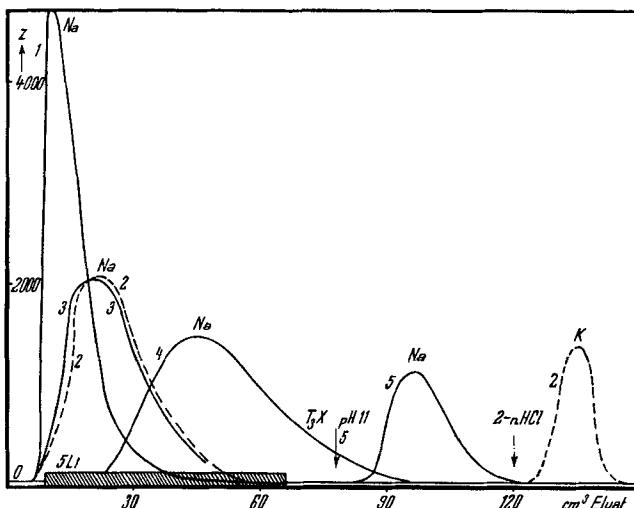


Fig. 4.

Elution von Li^+ , Na^+ und K^+ auf Amberlit IR 120 mit T_3X bzw. T_2HX

Nr. 1: 0,005 meq Na^+ mit 0,1-m. T_3X ; pH = 11

Nr. 2: 0,2 meq Na^+ + 0,1 meq K^+ mit 0,1-m. T_3X ; pH = 11; K^+ mit 2-n HCl eluiert

Nr. 3: 0,2 meq Na^+ + 0,1-m. T_3X ; pH = 12

Nr. 4: 0,2 meq Na^+ + 0,03-m. T_3X ; pH = 11

Nr. 5: 0,1 meq Li^+ + 0,1 meq Na^+ mit 0,1-m. T_2HX ; pH = 7; Na^+ mit T_3X eluiert (Li^+ im Eluat mit Flammenfärbung bestimmt, schraffierte Zone).

Herstellung Na -freier Uramildiessigsäure (H_3X). Das H_3X wurde nach der Vorschrift von Schwarzenbach¹⁾ hergestellt. Die Reinigung der Säure erfolgte einfacher statt durch Umkristallisation durch Filtration über eine Kationenaustauschersäule. Eine 25 cm lange heizbare Säule von 2 cm Durchmesser bestehend aus dem Kationenaustauscher Ionac C 240 (Sulfonsäuretyp, Handelsform) wurde mit 2-n. HCl in die H^- -Form übergeführt und Na^+ -frei gewaschen. Darauf wurde die Säure mit Wasser weggespült.

Zur Reinigung alkalisalzhaltiger H_3X -Lösungen wurde die Säule auf ca. 60° erwärmt und die zur Erhöhung der Löslichkeit des H_3X ebenfalls erwärmte Lösung mit einer Durchflussgeschwindigkeit von ca. 10 cm^3 pro Minute hindurch filtriert. Die durchfliessende gereinigte H_3X -Lösung wurde jeweils auf dem Wasserbad im Vakuum der Wasserstrahlpumpe eingeengt und nach Abkühlen das ausgeschiedene H_3X abfiltriert. Bei ungeheizter Säule sind wegen der Schwerlöslichkeit des H_3X in saurer Lösung sehr grosse Flüssigkeitsmengen erforderlich, wenn eine Verstopfung der Säule durch Abscheidung von H_3X vermieden werden soll.

¹⁾ Loc. cit.

Herstellung von Na-freiem Dimethylamin (D) und Tetramethylammoniumhydroxyd (TOH). D-Lösungen wurden aus wasserfreiem D hergestellt. Eine Reinigung von Na war nicht nötig. Das TOH wurde auf dem üblichen Wege aus Trimethylamin über das Tetramethylammoniumbromid (TBr) durch Umsetzung mit Ag_2O gewonnen. Das mit im Handel bezogenem Ag_2O hergestellte TOH zeigte eine kräftige Natriumflamme. Zur Entfernung des Na⁺ aus dem TOH wurde dieses langsam durch eine 12 cm hohe Austauschersäule von 12 mm Durchmesser, bestehend aus Amberlit IR 120 in der H⁺-Form (Na⁺- und H⁺-frei gewaschen) filtriert. Der Austauscher wird dabei zunächst in die T⁻-Form übergeführt. Sobald er neutralisiert ist, fliesst das TOH durch, während Na⁺ und auch Ag⁺-Spuren auf der Säule zurückbleiben. Wenn das Na⁺ durchbricht, wird die Säule mit Säure wieder völlig von Kationen befreit und ist nach Ausspülen mit Wasser frisch verwendungsfähig. Eine längere Wirksamkeit der Säule wurde erreicht durch Benützung von selbst zubereitetem Ag_2O zur Darstellung des TOH. Das Ag_2O wurde dabei mit KOH gefällt und gründlich ausgewaschen. K⁺ bricht wegen seiner grösseren Affinität zum Austauscher weniger rasch durch als Na⁺. Die Lösungen wurden in Kunstharzflaschen aufbewahrt.

Herstellung der ^{24}Na - und ^{42}K -haltigen Lösungen. ^{24}Na ($t = 14,8$ h) und ^{42}K ($t = 12,4$ h) wurden in Form von Na_2CO_3 oder NaCl und K_2CO_3 oder KCl teils beim Commissariat à l'Energie Atomique in Paris, teils bei der Isotope Division des A.E.R.E. in Harwell bezogen. Das NaCl und KCl aus Harwell wies infolge der starken Neutronenbestrahlung eine erhebliche Aktivität von ^{35}S und ^{36}Cl auf. Zu ihrer Abtrennung wurden die Chloride (1 g NaCl bzw. 3 g KCl) über je eine Kationenaustauschersäule aus Ionac C 240 in der H⁺-Form (22 cm lang, 2 cm Durchmesser) filtriert. Nach dem Auswaschen der radioaktiven Anionen wurden die adsorbierten Kationen mit 2-n. HCl eluiert. Die überschüssige Salzsäure wurde auf dem Wasserbad verflüchtigt. Die Substanzen wurden mit soviel Wasser gelöst (die Carbonate unter Neutralisation mit HCl), dass 1-n. Stammlösungen erhalten wurden.

Vorbereitung der Austauschharze. Als Austauschmaterial wurde der Kationenaustauscher Amberlit IR 120 (Sulfonsäuretyp) verwendet. Das Handelsprodukt wurde im Mörser zerrieben, da für Trennungen eine kleine Korngrösse erwünscht ist¹⁾. Zur Entfernung der groben Partikel wurde durch ein Sieb mit 30 Maschen/cm und zur Entfernung der zu feinen Anteile durch ein solches von 50 Maschen/cm gesiebt. Anhaftendes Mehl wurde weggeschlämmt. Die Harze wurden darauf mit 2-n. HCl gründlich ausgewaschen, bis die abfliessende Säure völlig klar und natriumfrei war. Dann wurden sie mit Wasser gespült und mit 0,2-n. NaOH behandelt, bis keine Laugenaufnahme mehr erfolgte. Schliesslich wurden die Harze nochmals mit 2-n. HCl vom Na⁺ und mit Wasser vom HCl befreit und darauf an der Luft getrocknet. Zur Überführung in die Salzformen wurden die Austauscher in Kunstharzflaschen oder Quarzkolben während 5—20 Stunden mit einem Überschuss an 0,2-n. Hydroxyd umgeschüttelt und darauf durch Dekantieren mit Wasser bis zu annähernd neutraler Reaktion ausgewaschen. Dabei zeigte sich, dass der Amberlit IR 120 beim Ersatz des ionogenen H⁺ der SO_3H -Gruppe durch andere einwertige Kationen praktisch keine Volumänderung erleidet.

Durchführung der Elutionsversuche. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie sie z. B. im Buch von Nachod²⁾ schematisch dargestellt ist. Es wurden Austauschersäulen aus Amberlit IR 120 von 10 mm Durchmesser und 6 cm Höhe benutzt. Das Rohrmaterial bestand teils aus Quarz-, Pyrex- oder Plexiglas. Die abfliessende Lösung wurde in einem 1,5 mm weiten Gummischlauch in die bleigepanzerte Zählrohrkammer geleitet. Diese enthielt ein Stabzählrohr der Marke Tracerlab Typ TGC 5, um das 7 Windungen eines dünnwandigen Glasrohres spiralförmig angeordnet waren. Als Zählapparatur diente ein Tracerlab 64-er Scaler. Zur Elution wurde für jede Salzform des Austauschers

¹⁾ B. H. Ketelle & G. E. Boyd, Am. Soc. **69**, 2800 (1947); R. Djurfeld & O. Samuelson, Acta Chem. Skand. **4**, 165 (450).

²⁾ Vgl. Anordnung in Fig. 4, S. 173 bei F. C. Nachod, Ion Exchange, Academic Press Inc., New York 1949; bzw. G. E. Boyd, L. S. Myers & A. W. Adamson, Am. Soc. **69**, 2849 (1947).

eine Lösung des entsprechenden Kations in Form des Chlorids, bzw. Uramildiacetats gewählt (beim T' wurde statt Chlorid das Bromid verwendet). Vor der Adsorption der Alkalionen wurden die Säulen mit den Elutionslösungen vorgewaschen, bis die ausfliessenden Anteile denselben pH-Wert erreichten, wie die einfließende Lösung. Die Durchflussgeschwindigkeit betrug $3 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ in der Minute.

Die Mittel zur Beschaffung der radioaktiven Substanzen verdanke ich der Studienkommission für Atomenergie. Herrn Prof. Dr. A. v. Muralt danke ich für die Erlaubnis zur Benützung der Apparaturen des Isotopenlaboratoriums in seinem Institut und der Firma Siegfried AG. in Zofingen für die geschenkweise Überlassung von Barbitursäure.

Zusammenfassung.

Es wurde mit Hilfe von Elutionskurven dargelegt, dass die Trennung von Lithium, Natrium und Kalium nach dem Elutionsverfahren mit Hilfe von Kationenaustauschern durch Komplexbildung des Na^+ und Li^+ mit Uramildiessigsäure stark beschleunigt werden kann. Ausserdem wurde gefunden, dass beim vorliegenden Elutionsverfahren die Affinität zum Austauscher in der Reihenfolge $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ > \text{Li}^+ > (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ abnimmt.

Institut für anorganische, analytische
und physikalische Chemie der Universität Bern.

195. Etude de la résorption intestinale des graisses à l'aide de deutéro-glycérol et d'acides gras marqués

par P. Favarger, R. A. Collet¹⁾ et E. Cherbuliez.

(11 VI 51)

Le passage des acides gras à travers la paroi intestinale est à l'heure actuelle une des questions les plus controversées en chimie physiologique. Dans le cas des graisses, le problème est beaucoup plus complexe que pour les glucides et les protides, par suite de l'insolubilité des molécules des acides gras séparés par scission hydrolytique des graisses. Deux théories opposées tentent d'expliquer la résorption des graisses. Selon la théorie lipolytique qui fut développée par Verzár²⁾, les graisses sont d'abord hydrolysées; le glycérol et les acides gras ne franchissent la membrane externe des cellules intestinales qu'après hydrolyse, pour être estérifiés à nouveau à l'intérieur des cellules. Les acides gras seraient résorbés non pas sous forme de savons, car ces composés sont instables au pH de l'intestin grêle supérieur (6,5), mais plutôt sous forme de complexes avec les acides biliaires.

Plus récente est la conception de Frazer³⁾ qui opte pour une résorption de la graisse intacte ou partiellement hydrolysée, sous forme

¹⁾ Thèse n° 1178 (Faculté des Sciences), Genève 1951.

²⁾ F. Verzár & E. J. McDougall, "Absorption from the intestine", London 1936.

³⁾ A. C. Frazer & H. G. Sammons, Biochem. J. 39, 122 (1945).