

Inversion der Calcium-Isotopenseparation an einem Ionenaustauscher durch Veränderung der LiCl-Elektrolytkonzentration

Inversion of the Calcium Isotope Separation at an Ion Exchanger Resin by Variation of the LiCl Electrolyte Concentration

Klaus G. Heumann*, H. Klöppel und G. Sigl
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Regensburg,
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

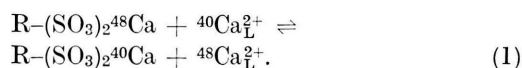
Z. Naturforsch. **37b**, 786–787 (1982);
eingegangen am 1. Februar 1981

Isotope Separation, Calcium,
Strongly Acidic Cation Exchanger,
Concentration Dependence

The calcium isotope separation at a strongly acidic exchanger resin as a function of the concentration of a LiCl solution is investigated in column experiments. Whereas an enrichment of the heavier calcium isotopes in the solution phase is found with a 3 M LiCl solution, an inverse effect is obtained with 8 M and 12 M LiCl solutions. The separation effect ϵ for the 12 M solution is found to be the highest calcium enrichment in a system without a complexing agent. The results are compared with those for other electrolyte solutions and can be explained by the anion/cation interactions.

Calcium-Isotopenseparationen an Ionenaustauschern sind bezüglich der freien Lösung des heterogenen Systems entweder mit Komplexbildnern [1–3] oder mit nichtkomplexbildenden Elektrolyten [4–6] durchgeführt worden. Dabei konnte bisher nur in Systemen mit Säuren durch Veränderung der Elektrolytkonzentration eine Inversion der Calcium-Isotopenseparation innerhalb des gleichen Systems erreicht werden [4, 5]. Die Möglichkeit, sowohl Größe als auch Anreicherungsrichtung einer Isotopentrennung innerhalb gewisser Grenzen durch Veränderung eines Parameters im chemischen System frei einstellen zu können, hat grundsätzliche Bedeutung. Anreicherungsmöglichkeiten für die schweren Calciumisotope ^{44}Ca , ^{46}Ca und ^{48}Ca sind dabei besonders wichtig, da ihr Bedarf für Markierungsversuche vor allem im medizinischen Bereich stark ansteigt.

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Gleichgewicht wird für den Isotopenaustausch zwischen $^{40}\text{Ca}^{2+}$ und $^{48}\text{Ca}^{2+}$ durch Gl. (1) beschrieben:



Der Index L charakterisiert dabei das Calcium in der freien Lösung, während $\text{R}-\text{SO}_3^-$ für das verwendete, stark saure Kationenaustauscherharz auf Polystyrolbasis steht. Die der Gl. (1) entsprechende Gleichgewichtskonstante K_e entspricht dabei dem Wert $1 + \epsilon$ (ϵ Elementartrenneffekt), wobei $\epsilon > 0$ eine Anreicherung des $^{40}\text{Ca}^{2+}$, Werte von $\epsilon < 0$ eine solche von $^{48}\text{Ca}^{2+}$ im Ionenaustauscher bedeuten.

Um einerseits zu untersuchen, ob auch mit anderen Elektrolyten als mit Säuren eine Inversion der Isotopenanreicherung möglich ist, und um andererseits die von uns postulierte Vergleichbarkeit des Elektrolytverhaltens von Isotopenpaaren mit demjenigen einer homologen Ionenreihe [7] zu überprüfen, werden Experimente im System stark saurer Kationenaustauscher/LiCl-Lösung durchgeführt. Da erfahrungsgemäß die Elementartrenneffekte ϵ relativ klein sind, muß zur Vervielfachung des Trenneffekts in chromatographischen Säulen gearbeitet werden. Aus den Ergebnissen der Calciumelution kann dann nach einem in der Isotopenchemie üblichen Verfahren [8] der ϵ -Wert berechnet werden. Bei diesen chromatographischen Versuchen ist eine genügend große Verteilung des Calciums am Austauscher auch bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen wichtig. Diese Bedingung wird mit dem im Austauschgleichgewicht relativ schwach am Kationenaustauscher gebundenen Ionen Li^+ und H^+ in ausreichender Weise erfüllt.

Experimentelles

27,3 g feuchter Austauscher Dowex 50 W-X 12 (200–400 mesh, Bio-Rad) in der Li^+ -Form, die 16,5 g trockenem Austauscher entsprechen, werden in eine bei 20 °C thermostatisierte Säule von 60 cm Länge und 1,1 cm Durchmesser gefüllt. Jeweils ca. 2 mmol Calcium werden als CaCl_2 , gelöst in etwa 1 ml des entsprechenden Elutionsmittels, auf die Säule aufgetragen. Dann wird mit LiCl-Lösungen einer Konzentration von 3 M, 8 M bzw. 12 M bei Elutionsgeschwindigkeiten von ca. 12 ml/h eluiert. Das Calcium wird in Fraktionen von 5 ml aufgefangen und mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie nach der Methode der Matrixangleichung analysiert. Von jeder Elution werden 4–5 Fraktionen an unterschiedlichen Stellen der Elutionskurve für die massenspektrometrische Messung aufgearbeitet. Dazu muß das Calcium von dem hohen Lithiumüberschuß im Eluat in einer separaten Kationenaustauschersäule (Länge 90 cm, Durchmesser 1,4 cm, H^+ -Form) durch Gradientenelution mit HCl abgetrennt werden. Zuerst wird solange mit 0,5 M HCl behandelt, bis das Eluat frei von Lithium ist, um dann mit 3 M HCl das Calcium in einer Fraktion vollständig von der Säule zu waschen. Die anschließend eingedampfte Calciumfraktion gelangt zur massenspektrometrischen Messung, wobei eine detaillierte Beschreibung der Meßtechnik an anderer Stelle gegeben ist [9].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. G. Heumann.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. I faßt die Isotopentrenneffekte für die Isotopenpaare $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ und $^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ zusammen, die sich aus den säulenchromatographischen Versuchen mit den verschieden konzentrierten LiCl-Lösungen ergeben. Zum Vergleich sind in Tab. I auch die Ergebnisse mit aufgeführt, die von uns bereits früher mit Salzsäurelösungen erhalten wurden [4]. Mit zunehmender LiCl-Konzentration nimmt der ε -Wert stark ab und erreicht im Sinne einer Inversion bei einer 8 M und 12 M Lösung einen kleinen bzw. sehr hohen negativen Betrag. Innerhalb der Fehlergrenzen ist der Trenneffekt zwischen $^{48}\text{Ca}^{2+}$ und $^{40}\text{Ca}^{2+}$ um etwa den Faktor 2 größer als beim Isotopenpaar $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$. Die mit einer 12 M LiCl-Konzentration erhaltene Isotopenanreicherung stellt den größten bisher bekannten ε -Wert für Calcium in Systemen ohne Komplexbildner dar.

Tab. I. Isotopentrenneffekte ε des Calciums an einem stark sauren Kationenaustauscher.

Elektrolyt- lösung	$\varepsilon (^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}) \times 10^4$	$\varepsilon (^{48}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}) \times 10^4$
3 M LiCl	2,0	4,8
8 M LiCl	-0,7	- 1,2
12 M LiCl	-8,5	-16,7
3 M HCl	3,7	6,8
6 M HCl	1,5	2,0
9 M HCl	-3,6	- 4,3

Durch diese Ergebnisse ist es erstmals auch mit einem anderen Elektrolyten als mit Säuren gelungen, eine Inversion der Isotopenanreicherung im gleichen System zu erreichen, wobei durch Konzentrationsänderung die Größe des Trenneffekts in einem weiten Bereich variiert werden kann. Daß bei nicht zu hohen Elektrolytkonzentrationen das leichtere gegenüber dem schwereren Calciumisotop in der

Austauscherphase angereichert wird, kann auf die unterschiedlichen effektiven Ionenradien der Isotope zurückgeführt werden. Die Konzentrationsabhängigkeit des ε -Werts ist mit Dehydratationseffekten erklärbar [4]. Die bei einer 3 M Elektrolytlösung direkt vergleichbaren Ergebnisse bei Verwendung von HCl und LiCl zeigen sowohl für $^{44}\text{Ca}^{2+}$ als auch für $^{48}\text{Ca}^{2+}$ einen jeweils kleineren Trenneffekt mit LiCl. Diese deutliche Coionenabhängigkeit im Ionenaustauschersystem ist auf die unterschiedlichen Ion/Ion-Wechselwirkungen zurückzuführen. Dabei begünstigt in LiCl-Lösungen die stärkere Li^+/Cl^- -Wechselwirkung gegenüber derjenigen von H^+ mit Cl^- , welche aus dem kleineren mittleren Aktivitätskoeffizienten für LiCl hervorgeht [10], den Übergang der dehydratisierten schweren Calciumionen in die Austauscherphase mehr als bei Verwendung von HCl. Dies stimmt mit der Vorstellung überein, daß die schweren Isotope den etwas kleineren Paulingschen Ionenradius besitzen [7].

Unser Postulat, daß das Elektrolytverhalten von Isotopenpaaren mit demjenigen einer homologen Ionenreihe vergleichbar ist, wird durch die vorliegenden Ergebnisse dadurch bestätigt, daß man auch in der Alkalimetallreihe bei sehr hohen LiCl-Konzentrationen eine Inversion der Selektivitätsreihenfolge an einem stark sauren Kationenaustauscher gefunden hat [11, 12]. Während bei nicht zu hohen LiCl-Gehalten in der Lösung z. B. Cs^+ vom Austauscher fester als Na^+ gebunden wird, ist ein inverses Verhalten bei größeren Elektrolytkonzentrationen festzustellen. Neben einer Erweiterung für die Verallgemeinerung der Kenntnisse des Elektrolytverhaltens von Isotopen stellen die vorliegenden Ergebnisse eine wichtige Voraussetzung zur Optimierung von Systemen zur chemischen Voranreicherung von Isotopen dar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Hilfe.

- [1] R. Lindner, Z. Naturforsch. **9a**, 798 (1954).
- [2] J. Aaltonen, Suomen Kemistilehti **B 44**, 1 (1970).
- [3] D. A. Lee, J. Inorg. Nucl. Chem. **38**, 161 (1976).
- [4] K. G. Heumann, F. Gindner u. H. Klöppel, Angew. Chem. **89**, 753 (1977).
- [5] K. G. Heumann u. H. Klöppel, Z. Naturforsch. **34b**, 1044 (1979).
- [6] K. G. Heumann u. H. Klöppel, Z. Anorg. Allg. Chem. **472**, 83 (1981).
- [7] K. G. Heumann, K. Baier u. G. Wibmer, Z. Naturforsch. **35b**, 642 (1980).
- [8] E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. **54**, 1203 (1958).
- [9] K. G. Heumann, E. Kubassek u. W. Schwabenbauer, Z. Anal. Chem. **287**, 121 (1977).
- [10] G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, 5. Aufl., S. 168, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- [11] W. A. Platek u. J. A. Marinsky, J. Phys. Chem. **65**, 2113 (1962).
- [12] D. C. Whitney u. R. M. Diamond, Inorg. Chem. **2**, 1284 (1963).