

CHROM. 4305

## IONENAUSTAUSCH BEI HOHEN KONZENTRATIONEN DER ÄUSSEREN LÖSUNG

I. MITT. BEITRÄGE ZUM MECHANISMUS DER SORPTION VON Tl(III) AN DOWEX 50 X8 AUS LÖSUNGEN HOHER KONZENTRATION AN Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>- UND I<sup>-</sup>-IONEN

G. PFREPPER\* UND LI TSCHUN CHI

*Vereinigtes Institut für Kernforschung, Dubna (U.S.S.R.) und Institut für angewandte Radioaktivität der DAW, Leipzig (D.D.R.)*

(Eingegangen am 5. August 1969)

## SUMMARY

*Ion exchange at high concentrations of the mobile phase. Part I. The influence of high concentrations of Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> and I<sup>-</sup> ions on the absorption mechanism of Tl(III) on Dowex 50 X8*

The absorption of Tl(III) from highly concentrated solutions of various metal halides on Dowex 50 X8 has been examined. The partition coefficients were shown to increase at a concentration of  $> 2$  moles/l MCl,  $> 0.5$  moles/l MBr and  $> 0.5$  moles/l MI. In the presence of 5 M NaClO<sub>4</sub>, halogen concentrations of  $\geq 0.1$  moles/l cause a large increase in absorption. These findings and considerations on the invasion of electrolytes show that the increase in  $K_d$  should be ascribed explicitly to the absorption of anionic complexes of the type  $TlX_4^-$  by Dowex 50 X8. Conditions for the absorption are a sufficient concentration of ligands in the resin phase, as well as a high concentration of the mobile phase. Organic solvents cause desorption of the anionic complexes from Dowex 50 X8. The results obtained may indisputably be explained by the assumption that an exchange takes place between the little hydrated  $TlX_4^-$  ions and the organic matrix of the resin.

## EINLEITUNG

Während die Anwendung von Anionenaustauschern auch bei hohen Konzentrationen der äusseren Lösung in der analytischen Praxis und zum Studium von Lösungsgleichgewichten allgemein verbreitet ist, fand die Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Kationenaustauschern bei hohen Konzentrationen erst in den letzten Jahren zunehmendes Interesse. Es wurden bei diesen Untersuchungen einige interes-

\* Gegenwärtige Adresse: Institut für angewandte Radioaktivität der DAW, 705 Leipzig, Permoserstrasse 15.

sante Effekte beobachtet, die den bisherigen Anschauungen über den Kationenaustausch widersprechen.

(1) Die Elutionsordnung in der Reihe der Alkali- und Erdalkaliumionen kehrt sich bei Konzentrationen des Grundelektrolyten von  $> 7 \text{ Mol/l um}^{1-4}$ .

(2) Die Verteilungskoeffizienten für viele, vor allem mehrfach geladene Kationen steigen bei Konzentrationen der äusseren Lösung von 3–5 Mol/l erneut an, wobei z.B. für Ionen wie Sc(III) oder Zr(IV) aus 8–9 N HClO<sub>4</sub>  $K_d$ -Werte von  $10^4$ – $10^5$  (ml/g) erreicht werden<sup>2,4-8</sup>.

(3) Eine Reihe von Elementen wie Au(III), Ga(III), Fe(III) und Tl(III) sowie Jod und Astatin werden aus HCl oder HBr, wo sie stabile Komplexe des Typs  $\text{MX}_4^-$  bilden, von Kationenaustauschern sorbiert. Ihre Sorption nimmt mit der Konzentration des Grundelektrolyten zu<sup>2,5,9-17</sup>. Unter analogen Bedingungen werden diese Elemente von Anionenaustauschern mit hohen Verteilungskoeffizienten sorbiert.

Eine Theorie, die eine umfassende Deutung dieser Anomalien des Sorptionsverhaltens von Kationenaustauschern im Gleichgewicht mit Lösungen hoher Elektrolytkonzentration erlaubt, konnte aus dem bisher vorliegenden experimentellen Material nicht abgeleitet werden. Besondere Schwierigkeiten bereitet dabei die Interpretation der Aufnahme anionischer Komplexe durch Kationenaustauscher. So steht z.B. der Ansicht, dass Ionen des Typs  $\text{MX}_4^-$  durch eine Extraktionswirkung der organischen Matrix des Harzes sorbiert werden<sup>10</sup>, die Meinung gegenüber, dass die Bildung von Ionenassoziaten mit der funktionellen Gruppe des Harzes vom Typ  $(\text{RSO}_3\text{H}_2^+)$  ( $\text{MX}_4^-$ ) als Ursache der Sorption anzusehen ist<sup>13,14,16,18</sup>.

Die vorliegende Arbeit ist deshalb dem Mechanismus der Sorption anionischer Komplexe an Kationenaustauschern gewidmet, da dieser Effekt auf Grund der hohen Selektivität der Sorption neben dem theoretischen auch praktisches Interesse besitzt. Am Beispiel der Sorption von Tl(III) am Harz Dowex 50 X8 untersuchten wir eine Reihe von Faktoren, die in der Literatur bisher weniger beachtet wurden, wie den Einfluss von Kation und Anion des Grundelektrolyten und von organischen Solventien, sowie die Sorption aus gemischten Elektrolytlösungen konstanter Ionenstärke.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### *Ionenaustauscher*

Dowex 50 X8 (100–200 mesh) mit einer Kapazität von 5.02 mÄquiv./g (H-Form) wurde in der üblichen Weise eingefahren, anschliessend mit HCl-Cl<sub>2</sub> behandelt, mit reichlich Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

### *Lösungen*

Zur Herstellung der Lösungen wurden p.a.-Chemikalien und bidestilliertes Wasser verwendet. Die Gehaltsbestimmung erfolgte argentometrisch nach Volhard.

<sup>204</sup>Tl-Lösung. 5 mC <sup>204</sup>TlNO<sub>3</sub> mit einem Trägergehalt von 2 mg Tl wurden in 5 ml verdünnter HCl in der Hitze gelöst und mit einem Cl<sub>2</sub>-Überschuss oxidiert. Das dreiwertige Thallium wurde durch Zutropfen von Ammoniaklösung als Tl(OH)<sub>3</sub> gefällt, der Niederschlag abzentrifugiert und mit reichlich Wasser chloridfrei gewaschen. Man löste ein wenig 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ein Aliquot dieser Stammlösung wurde mit Wasser verdünnt und als Indikator jeweils 1 Tropfen verwendet.

*Arbeitsmethode*

Die Verteilungskoeffizienten wurden im Batch-Verfahren bestimmt. Jeweils 50 oder 100 mg des lufttrockenen Harzes und 2–5 ml Lösung wurden mit einem Tropfen der  $^{204}\text{Tl(III)}$ -Lösung versetzt und zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes drei Tage mit einer Schüttelmaschine gut durchmischt. Die  $\text{Tl(III)}$ -Konzentration betrug  $\leq 3.2 \times 10^{-6}$  Mol/l. Anschliessend wurde vom Harz abgetrennt und die Aktivität in einem Aliquot der Lösung mit einem G–M-Zählrohr gegen einen Aktivitätsstandard gemessen. Die Selbstabsorption wurde durch Messung einer Reihe von Standards korrigiert. Der Verteilungskoeffizient ergab sich nach

$$K_d = \frac{\% \text{ Sorption}}{\% \text{ Lösung}} \times \frac{\text{Volumen der Lösung (ml)}}{\text{Harzmenge (g)}}$$

## ERGEBNISSE

*System Tl(III) – MCl – H<sub>2</sub>O – Dowex 50 X8*

In Tabelle I sind die Ergebnisse der Sorption von  $\text{Tl(III)}$  aus Lösungen einiger Metallchloride zusammengefasst. Nach Durchlaufen eines Minimums bei einer Konzentration von 1–2 Mol/l beobachtet man für alle untersuchten Chloride mit Ausnahme von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ein Wiederansteigen der Verteilungskoeffizienten. Der steile Anstieg von  $K_d$  bei Konzentrationen von  $> 5$  Mol/l  $\text{LiCl}$  steht offenbar im Zusammenhang mit der starken Zunahme des Aktivitätskoeffizienten von  $\text{LiCl}$ <sup>19</sup>.

TABELLE I

SORPTION VON  $\text{Tl(III)}$  AN DOWEX 50 X8 AUS CHLORIDHALTIGEN LÖSUNGEN

Nr.	Konz. MCl (Mol/l)	Verteilungskoeffizient (ml/g)					
		HCl	LiCl	NaCl	KCl	NH <sub>4</sub> Cl	CaCl <sub>2</sub>
1	0.1	$1.18 \cdot 10^1$	$1.56 \cdot 10^2$	$8.15 \cdot 10^1$	$1.43 \cdot 10^2$	$5.61 \cdot 10^1$	$2.44 \cdot 10^1$
2	0.5	2.71	$1.33 \cdot 10^1$	$1.20 \cdot 10^1$	$1.84 \cdot 10^1$	$1.04 \cdot 10^1$	$1.05 \cdot 10^1$
3	1	< 1	7.69	4.10	$1.50 \cdot 10^1$	5.82	4.10
4	2	—	3.88	9.34	$2.55 \cdot 10^1$	5.51	$1.42 \cdot 10^1$
5	3	3.76	7.94	$2.01 \cdot 10^1$	$2.81 \cdot 10^1$	5.27	$1.83 \cdot 10^1$
6	4	—	$2.36 \cdot 10^1$	$2.42 \cdot 10^1$	$1.48 \cdot 10^1$	3.66	$2.82 \cdot 10^1$
7	5	4.17	$2.93 \cdot 10^1$	$2.68 \cdot 10^1$	—	4.22	$3.78 \cdot 10^1$
8	6	—	$5.52 \cdot 10^1$	—	—	—	$2.70 \cdot 10^1$
9	7	5.26	$8.95 \cdot 10^1$	—	—	—	—
10	8	6.67	$1.5 \cdot 10^2$	—	—	—	—
11	10	6.81	—	—	—	—	—

*System Tl(III) – MBr – H<sub>2</sub>O – Dowex 50 X8*

Die Ergebnisse zeigt Tabelle II.

Im Gegensatz zum Chloridsystem steigt  $K_d$  bereits bei einer Konzentration von 0.5 Mol/l MBr an.

*System Tl(III) – MJ – H<sub>2</sub>O – Dowex 50 X8*

Die Sorption von  $\text{Tl(III)}$  an Dowex 50 X8 aus Lösungen einer Jodidkonzentra-

TABELLE II

SORPTION VON Tl(III) AN DOWEX 50 X8 AUS BROMIDHALTIGEN LÖSUNGEN

Nr.	Konz. MBr (Mol/l)	Verteilungskoeffizient (ml/g)					
		HBr	LiBr	NaBr	KBr	NH <sub>4</sub> Br	CaBr <sub>2</sub>
1	0.5	1.10 · 10 <sup>1</sup>	2.52 · 10 <sup>1</sup>	4.07 · 10 <sup>1</sup>	2.08 · 10 <sup>2</sup>	3.87 · 10 <sup>1</sup>	1.40 · 10 <sup>2</sup>
2	1	2.46 · 10 <sup>1</sup>	3.70 · 10 <sup>1</sup>	1.01 · 10 <sup>2</sup>	3.9 · 10 <sup>2</sup>	1.12 · 10 <sup>2</sup>	3.36 · 10 <sup>2</sup>
3	2	5.01 · 10 <sup>1</sup>	1.48 · 10 <sup>2</sup>	2.04 · 10 <sup>2</sup>	8.21 · 10 <sup>2</sup>	2.30 · 10 <sup>2</sup>	5.55 · 10 <sup>2</sup>
4	3	9.85 · 10 <sup>1</sup>	2.02 · 10 <sup>2</sup>	3.63 · 10 <sup>2</sup>	1.08 · 10 <sup>3</sup>	4.15 · 10 <sup>2</sup>	8.60 · 10 <sup>2</sup>
5	4	1.32 · 10 <sup>2</sup>	—	5.37 · 10 <sup>2</sup>	8.78 · 10 <sup>2</sup>	5.40 · 10 <sup>2</sup>	1.16 · 10 <sup>3</sup>
6	5	1.63 · 10 <sup>2</sup>	7.08 · 10 <sup>2</sup>	7.58 · 10 <sup>2</sup>	—	7.94 · 10 <sup>2</sup>	1.25 · 10 <sup>3</sup>
7	6	1.66 · 10 <sup>2</sup>	1.81 · 10 <sup>3</sup>	1.03 · 10 <sup>3</sup>	—	—	1.27 · 10 <sup>3</sup>
8	7	—	9.95 · 10 <sup>2</sup>	—	—	—	1.29 · 10 <sup>3</sup>

tion von 0.5–7 Mol/l ist in Fig. 1 dargestellt. Wie im Falle der bromidhaltigen Lösungen steigt  $K_d$  oberhalb einer Konzentration von 0.5 Mol/l MJ kontinuierlich an.

#### Systeme mit konstanter Ionenstärke

System Tl(III) – 8 Mol/l (H, Li) Cl – H<sub>2</sub>O – Dowex 50 X8. Wie Fig. 2 zu entnehmen ist, nimmt die Sorption von Tl(III) bei konstanter Chloridionenkonzentration mit dem molaren Verhältnis Li<sup>+</sup>:H<sup>+</sup> zu. Das bestätigt die Ergebnisse von Tabelle I und beweist einen wirklichen Kationeneffekt.

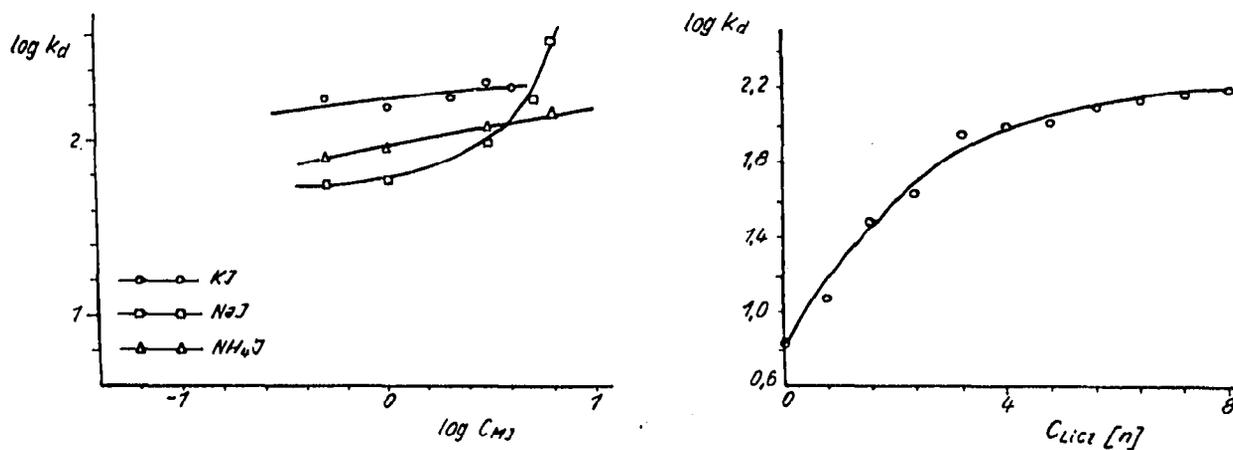


Fig. 1. Sorption von Tl(III) an Dowex 50 X8 aus Lösungen verschiedener Alkaliiodide.

Fig. 2. Sorption von Tl(III) an Dowex 50 X8 aus 8 M (H, Li)Cl-Lösung.

System Tl(III) – 5 Mol/l Na(ClO<sub>4</sub>, X) – H<sub>2</sub>O – Dowex 50 X8 (X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>). Die Ergebnisse über die Sorption von Tl(III) an Dowex 50 X8 aus 5 M NaClO<sub>4</sub>-Lösung in Gegenwart von Mikromengen Halogenionen zeigt Fig. 3.

Man sieht, dass bereits ein Gehalt von 10<sup>-4</sup> Mol/l J<sup>-</sup>, sowie 10<sup>-2</sup> Mol/l Br<sup>-</sup> bzw. Cl<sup>-</sup> zu einem Anstieg der Sorption führt. Der Anstieg erfolgt dabei in einem Kon-

zentrationsbereich, in dem auch in der wässrigen Phase Komplexe vom Typ  $TlX_4^-$  gebildet werden<sup>20, 21</sup>. In Übereinstimmung mit der Reihe der Komplexstabilitäten



beginnt die Sorption des Jodidkomplexes bei der geringeren Ligandenkonzentration.

*Einfluss von organischen Solventien.* Fig. 4 zeigt den Einfluss von Methanol, Äthanol, Aceton und Isopropanol auf die Sorption von Tl(III) an Dowex 50 X8 aus 2 M NaBr.

In allen Fällen beobachtet man nach einem schwachen Anstieg einen starken Abfall von  $K_d$  bei höheren Gehalten an organischen Lösungsmitteln. Die Desorptionswirkung nimmt mit der Kettenlänge des organischen Restes in der Reihe Methanol < Äthanol  $\approx$  Aceton < Isopropanol zu.

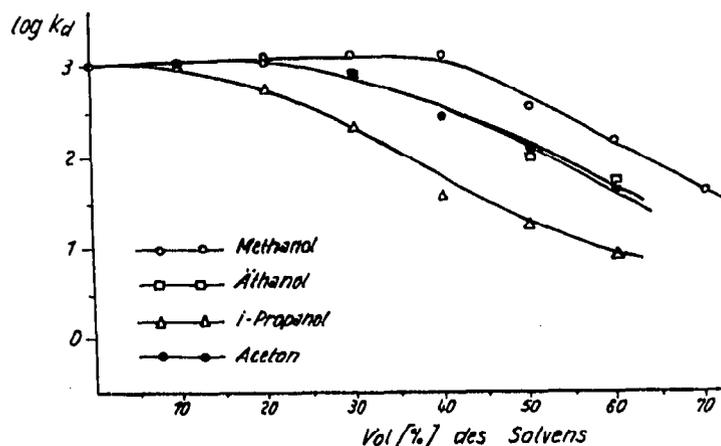
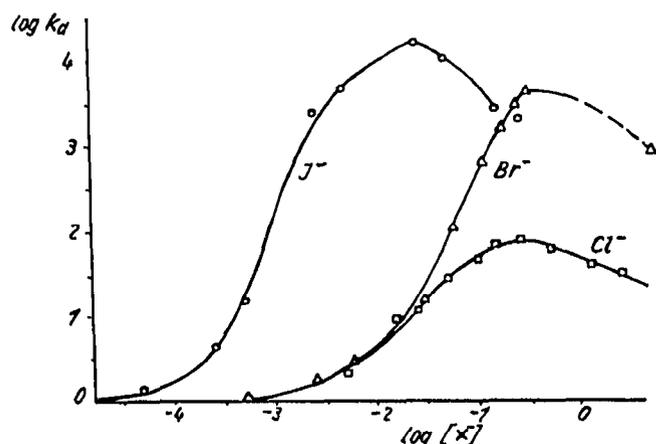


Fig. 3. Sorption von Tl(III) an Dowex 50 X8 aus 5 M  $NaClO_4$  in Gegenwart von Mikromengen an Halogenionen.

Fig. 4. Abhängigkeit der Sorption von Tl(III) an Dowex 50 X8 aus 2 M NaBr vom Gehalt an organischen Solventien.

## DISKUSSION

Aus den experimentellen Ergebnissen ergeben sich folgende für die Diskussion des Mechanismus der Sorption wesentliche Befunde:

(1) Die Sorption von Tl(III) an Dowex 50 X8 steigt bei Konzentrationen  $> 2$  Mol/l MCl,  $> 0.5$  Mol/l MBr und  $> 0.5$  Mol/l MJ mit der Konzentration des Grundelektrolyten an.

(2) Die Verteilungskoeffizienten von Mikromengen Tl(III) an Dowex 50 X8 nehmen in der Reihe  $HX < LiX < NH_4X < NaX < KX$  zu ( $X^- = Cl^-, Br^-, J^-$ ).

(3) Die Sorption von Tl(III) an Dowex 50 X8 aus Lösungen von Metallhalogeniden hoher Konzentration steigt in der Reihe  $MCl < MBr < MJ$  an ( $M^+ = Na^+, K^+, NH_4^+$ ).

(4) In Systemen hoher Ionenstärke (5 M  $NaClO_4$ ) führt bereits die Zugabe von Mikromengen an Halogenionen ( $> 0.1$  Mol/l) zu einer Erhöhung der Verteilungs-

koeffizienten des Tl(III) an Dowex 50 X8. Die wirksamen Halogenidkonzentrationen sind von der gleichen Grössenordnung, wie sie zur Bildung von anionischen Komplexen vom Typ  $TlX_4^-$  in wässrigen Lösungen notwendig sind.

(5) Organische Solventien bewirken Desorption von Tl(III) aus Lösungen von NaBr an Dowex 50 X8, wobei die Desorptionswirkung in der Reihe Methanol < Äthanol  $\approx$  Aceton < Isopropanol zunimmt.

Aus den Befunden (1) und (4) können wir schliessen, dass Tl(III) durch Kationenaustauscher bei hoher Ionenstärke der äusseren Lösung und in Gegenwart von Halogenionen einer Konzentration  $> 0.1$  Mol/l in Form neutraler oder anionischer Komplexe, wahrscheinlich des Typs  $TlX_4^-$  ( $X^- = Cl^-, Br^-, J^-$ ), sorbiert wird.

Die erste Voraussetzung für die Existenz anionischer Komplexe in der Harzphase ist aber eine zur Komplexbildung ausreichende Ligandenkonzentration. Auf Grund der beträchtlichen Stabilität der Tl(III)-Halogenid-Komplexe sind dazu Konzentrationen von  $> 0.1$  Mol/l ausreichend.

Der Übergang des Grundelektrolyten in die Harzphase wird durch das Donnan-gesetz beschrieben. Danach gilt im Falle eines 1:1-Elektrolyten für den molalen Donnankoeffizienten

$$\lambda = \frac{m_{MX}}{\bar{m}_{RM} + \bar{m}_{MX}} \left( \frac{\gamma_{\pm}}{\bar{\gamma}_{\pm}} \right)^2 \quad (1)$$

In Formel (1) bezeichnen

$m_{MX}$  = molale Konzentration von MX,

$\bar{m}_{RM}$  = molale Konzentration der funktionellen Gruppe des Harzes,

$\lambda = \bar{m}_{MX}/m_{MX}$  = molaler Donnankoeffizient des Elektrolyten MX,

$\gamma_{\pm}$  = mittlerer molaler Aktivitätskoeffizient von MX.

Die überstrichenen Symbole gelten für die Harzphase. Man sieht, dass  $\lambda$  mit der Konzentration des Grundelektrolyten zunimmt und ausserdem von der Kapazität und der Quellung des Harzes abhängig ist. Wie in Fig. 5 am Beispiel der Aufnahme von HBr durch Dowex 50 X8 gezeigt ist, erreicht  $\lambda$  bei einer Konzentration von 1–2 Mol/l für starke Elektrolyte MX und Harze vom Typ des Dowex 50 X8 Werte von  $\geq 0.1$ , entsprechend einer Konzentration des äusseren Elektrolyten in der Harzphase

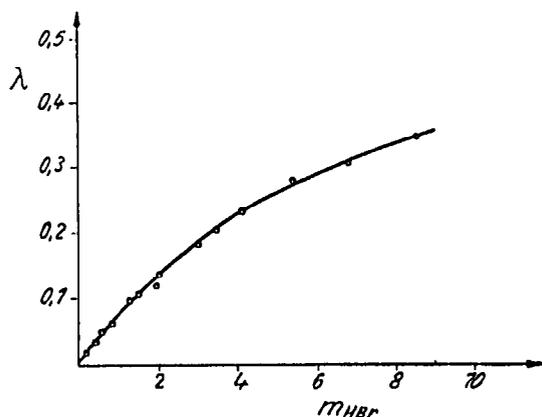


Fig. 5. Abhängigkeit des molalen Donnankoeffizienten von HBr an Dowex 50 X8 von der HBr-Molalität in der wässrigen Phase<sup>20</sup>.

von  $> 0.1$  Mol/l. Damit sind die Bedingungen für die Existenz neutraler und anionischer Komplexe des Tl(III) in der Harzphase bereits bei einer Konzentration der äusseren Lösung von  $\approx 1$  Mol/l MX gegeben. Daraus ergibt sich zwangsläufig, dass kationische Formen von Tl(III) in der Harzphase unter diesen Bedingungen nicht mehr beständig sind. Der Wiederanstieg der Sorption bei Konzentrationen von 1–2 Mol/l ist damit der Aufnahme anionischer Komplexe zuzuordnen. Auf Grund der höheren Harzinvasion von Bromiden und Jodiden gegenüber Chloriden und der grösseren Stabilität ihrer Komplexe mit Tl(III) verschiebt sich das Minimum nach niederen Konzentrationen der äusseren Lösung (Befund 1) und tritt bei den Alkali-jodiden praktisch nicht mehr auf.

Ein direkter Nachweis für die Aufnahme anionischer Komplexe durch Kationenaustauscher wurde am Beispiel des  $\text{FeBr}_4^-$  erbracht<sup>12</sup>.

Die Tatsache, dass  $K_a$  mit der Konzentration des Grundelektrolyten weiter ansteigt, weist aber daraufhin, dass eine weitere Voraussetzung für die Aufnahme anionischer Komplexe durch Kationenaustauscher eine hohe Konzentration der äusseren Lösung ist.

Der Zustand von Harzphase und Lösung bei Erhöhung der Konzentration des Grundelektrolyten ist gekennzeichnet durch:

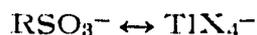
Abnahme der Wasseraktivität in beiden Phasen;

Dehydratisierung der Ionen;

Abnahme der Quellung des Harzes;

Zunahme der Elektrolytinvasion und der Festionendichte im Harz.

Die Abnahme der Wasseraktivität und die Dehydratisierung der Ionen begünstigt die Bildung von Ionenassoziaten in beiden Phasen. Deshalb können wir annehmen, dass der Grundelektrolyt und die funktionelle Gruppe des Harzes bei Erhöhung der Konzentration in zunehmendem Masse in die undissoziierte Form übergehen. Nimmt man nun die Extraktion der Komplexe  $\text{TlX}_4^-$  durch die organische Matrix des Harzes an, so sollte die zunehmende Abschirmung der funktionellen Gruppe bei Ansteigen der Konzentration des äusseren Elektrolyten die Wechselwirkung der komplexen Anionen mit der Matrix begünstigen, da bei vollständiger Dissoziation der funktionellen Gruppe besonders in Harzen hoher Festionendichte diese Wechselwirkung durch die Abstossung



erschwert ist.

Das Ergebnis von TITZE UND SAMUELSON, die eine höhere Sorptionsfähigkeit von Dowex 50 X8 für  $\text{FeCl}_4^-$  bei einer 55%igen Desulfonierung des Harzes feststellten, wird bei dieser Betrachtungsweise verständlich<sup>10</sup>. Dagegen steht es im Widerspruch zu einer Assoziatbildung mit der funktionellen Gruppe.

Die innere Oberfläche eines Kationenaustauschers kann man in hydrophile und hydrophobe Bereiche aufteilen, die im gequollenen Harz statistisch verteilt sind. Die nichtsulfoziierten Mikrobereiche mit hydrophoben Eigenschaften, von denen offenbar der Matrixeffekt ausgeht, werden bevorzugt organische Moleküle oder schwach hydratisierte Ionen anlagern.

Aus der Literatur ist bekannt, dass  $\text{TlX}_4^-$ -Ionen nicht hydratisiert sind<sup>22</sup>. Die Matrixwirkung sollte deshalb in der Reihe  $\text{TlCl}_4^- < \text{TlBr}_4^- < \text{TlJ}_4^-$  zunehmen.

In der gleichen Reihenfolge beobachten wir eine Zunahme der Verteilungs-

koeffizienten (Befund 3). Da die abschirmende Wirkung der Gegenionen auf die funktionelle Gruppe in der Reihe  $H < Li < Na < K$  zunimmt, sollte auch die Sorption bei gleicher Konzentration des Grundelektrolyten in der Reihe  $HX < LiX < NaX < KX$  ansteigen. Das steht in Übereinstimmung mit Befund 2. Dass es sich hierbei um einen wirklichen Kationeneffekt handelt, der durch die unterschiedliche Abschirmung der funktionellen Gruppe bedingt ist, zeigt auch Fig. 2.

Diskutieren wir nun die erhaltenen Ergebnisse vom Standpunkt der Autoren, die die Bildung von Assoziaten ( $RSO_3H_2^+$ ) ( $TlX_4^-$ ) annehmen. Die Sorption wird bei einem solchen Mechanismus abhängig sein von Radius und Ladung des zu sorbierenden Anions und von der Stärke der Wechselwirkung des Kations  $M^+$  mit der funktionellen Gruppe des Harzes.

Man sollte deshalb erwarten, dass die Sorption der komplexen Anionen des Tl(III) in der Reihe  $TlI_4^- < TlBr_4^- < TlCl_4^-$ , d.h. mit Abnahme des Anionenradius zunimmt. Dies steht im Widerspruch zu Befund 3. Ausserdem sollte man erwarten, dass mehrfach geladene Anionen wie  $ZnX_4^{2-}$  oder  $CdX_4^{2-}$ , die am Anionenaustauscher sorbiert werden, auch von Kationenaustauschern bei hohen Konzentrationen der äusseren Lösung aufgenommen werden. Die Selektivität des Kationenaustauschers beschränkt sich aber auf Anionen des Typs  $MX_4^-$ , was dazu deutlich im Widerspruch steht<sup>9,11</sup>.

Da  $ZnX_4^{2-}$  und  $CdX_4^{2-}$  auf Grund ihrer zweifach negativen Ladung stark hydratisiert sind, wird ihre geringe Sorption am Kationenaustauscher verständlich, wenn man einen Matrixeffekt annimmt.

Die Bildung von Assoziaten der funktionellen Gruppe mit der Komplexsäure  $HTlX_4$  bedeutet die Anlagerung eines Überschussprotons an die  $RSO_3H$ -Gruppe. Da man die Sorption von Tl(III) bereits aus 1 M HBr beobachtet, müsste man annehmen, dass unter diesen Bedingungen ein Teil der  $RSO_3H$ -Gruppen protonisiert sind. Nach Angaben der Literatur hat  $RSO_3H$  den Charakter einer starken Säure<sup>23</sup>. Ausserdem haben IR-spektroskopische und DK-Messungen an Ionenaustauschern vom Typ Dowex 50 gezeigt, dass bei einer Wasseraufnahme von mehr als 3  $H_2O$  pro  $RSO_3H$ -Gruppe die Ablösung des Protons von der funktionellen Gruppe erfolgt<sup>24-27</sup>. Die Bindung des Protons bzw. anderer Metallkationen erfolgt über Wasserstoffbrücken von Wassermolekülen der primären Hydrathülle. Das bedeutet, dass unter Bedingungen, bei denen man Sorption anionischer Komplexe beobachtet, die funktionelle Gruppe des Harzes praktisch vollständig dissoziiert ist. Damit wird die Anlagerung eines Überschussprotons und die Ausbildung fester Assoziate von  $HTlX_4$  mit der funktionellen Gruppe recht unwahrscheinlich.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass Tl(III) aus HCl durch TBP und verschiedene Äther in Form der Säure  $HTlCl_4$  extrahiert wird. Dabei ergab sich, dass  $HTlCl_4$  in der organischen Phase praktisch vollständig dissoziiert vorliegt und lediglich eine Verknüpfung des Protons an die  $P=O$ - bzw.  $C=O$ -Gruppen des Extraktionsmittels je nach der Säurekonzentration über  $H_2O$ -Moleküle oder direkt erfolgt<sup>21,28</sup>. Berücksichtigt man, dass die makroskopischen DK-Werte organischer Extraktionsmittel geringer als die der Harzphase sind, so kann man die Dissoziation der überführten Komplexsäure  $HTlCl_4$  auch im Harz annehmen.

Interessant ist auch der Einfluss von organischen Solventien auf die Sorption komplexer Anionen durch Kationenaustauscher. Die Verteilungskoeffizienten steigen bei Zugabe von 10-20 % Alkohol oder Aceton schwach an und fallen bei höheren Gehalten um nahezu 2 Grössenordnungen ab (Fig. 4).

Mit Erhöhung des Anteils an Alkohol sinkt die DK der äusseren Lösung ab, dadurch nehmen die Dehydratisierung der Ionen und die Neigung zur Bildung von Ionenassoziaten zu. Das schwache Ansteigen von  $K_d$  hat seine Ursache in der zunehmenden Abschirmung der funktionellen Gruppe des Harzes. Bei hohen Gehalten an Alkohol nimmt der organische Charakter der wässrigen Phase weiter zu, was unserer Meinung nach infolge weitgehender Dehydratisierung der Ionen zu einer Verringerung der Selektivität der Sorption für wenig hydratisierte Ionen, wie z.B.  $\text{TlX}_4^-$ , führt. Dass es sich bei diesem Effekt um einen Abfall der Selektivität handelt, unterstreicht die schwache Zunahme der Harzinvasion des Grundelektrolyten mit der Alkoholkonzentration<sup>20</sup>.

Einen ähnlichen Einfluss beobachtet man bei der Sorption von  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{AuCl}_4^-$  und  $\text{TlCl}_4^-$  an Anionenaustauschern. KORKISCH und Mitarbeiter prägten dafür den Ausdruck CIESE-Effekt und nehmen an, dass sich zwischen der Komplexsäure  $\text{HMx}_4$  und dem Alkohol oder Keton feste Assoziate bilden<sup>30,31</sup>.

Gegen die Bildung solcher Assoziate spricht, dass  $\text{HTlX}_4$  in Extrakten dissoziiert vorliegt, die Desorption bereits bei einem molaren Verhältnis von  $\text{H}_2\text{O}$ : Isopropanol von  $< 20$  beginnt und im System Alkohol-HCl- $\text{H}_2\text{O}$  selbst bei Konzentrationen von 80% Alkohol keine merkliche Ionenassoziation beobachtet wurde<sup>32,33</sup>.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die hier erhaltenen Ergebnisse ohne Widerspruch durch die Annahme einer Wechselwirkung der wenig hydratisierten komplexen Anionen  $\text{TlX}_4^-$  mit der organischen Matrix des Harzes erklärbar sind. Dagegen steht die Annahme einer Assoziation der komplexen Säure  $\text{HTlX}_4$  mit der funktionellen Gruppe des Harzes im Widerspruch zu experimentellen Resultaten dieser Arbeit und Ergebnissen der Literatur. Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Harzstruktur sind aber notwendig, um einen solchen Mechanismus eindeutig auszuschliessen.

#### DANK

Die Autoren danken Herrn Professor Dr. H. KOCH für sein Interesse an diesen Untersuchungen, sowie Herrn Dr. W. A. CHALKIN für die Überlassung des Themas, sein Interesse an dieser Arbeit und zahlreiche Diskussionen.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Sorption von Tl(III) aus Lösungen verschiedener Metallhalogenide hoher Konzentration an Dowex 50 X8 wurde untersucht. Dabei ergab sich, dass die Verteilungskoeffizienten bei einer Konzentration von  $> 2$  Mol/l MCl,  $> 0.5$  Mol/l MBr und  $> 0.5$  Mol/l MJ ansteigen. In Gegenwart von 5 M  $\text{NaClO}_4$  bewirken Halogenkonzentrationen von  $\geq 0.1$  Mol/l eine starke Zunahme der Sorption. Wie diese Ergebnisse und Betrachtungen über die Elektrolytinvasion zeigen, ist der Anstieg von  $K_d$  eindeutig der Aufnahme anionischer Komplexe vom Typ  $\text{TlX}_4^-$  durch Dowex 50 X8 zuzuordnen. Voraussetzungen für die Sorption sind eine ausreichende Ligandenkonzentration in der Harzphase, sowie eine hohe Konzentration der äusseren Lösung. Organische Solventien bewirken Desorption der anionischen Komplexe vom Dowex 50 X8. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich ohne Widerspruch bei Annahme einer Wechselwirkung der wenig hydratisierten  $\text{TlX}_4^-$ -Ionen mit der organischen Matrix des Harzes deuten.

## LITERATUR

- 1 F. NELSON, D. C. MICHELSON, H. O. PHILLIPS UND K. A. KRAUS, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 107.
- 2 F. NELSON, T. MURASE UND K. A. KRAUS, *J. Chromatog.*, 13 (1964) 503.
- 3 R. M. DIAMOND, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2978.
- 4 G. R. CHOPPIN UND R. H. DINIUS, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 140.
- 5 F. NELSON UND D. C. MICHELSON, *J. Chromatog.*, 25 (1966) 414.
- 6 F. NELSON, *J. Chromatog.*, 16 (1964) 538.
- 7 G. R. CHOPPIN UND A. CHATHAM-STRODE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15 (1960) 377.
- 8 D. C. WHITNEY UND R. M. DIAMOND, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 1886.
- 9 K. A. KRAUS, D. C. MICHELSON UND F. NELSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3204.
- 10 H. TITZ UND O. SAMUELSON, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962) 678.
- 11 H. IRVING UND G. T. WOODS, *J. Chem. Soc.*, (1963) 939.
- 12 G. E. BOYD, S. LINDENBAUM UND Q. V. LARSEN, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1437.
- 13 WAN JUN-JOI UND W. A. CHALKIN, *Preprint Oiyai P 541*, Dubna, 1960.
- 14 WAN FU-ZJUN, JU. W. NORSEJEW, W. A. CHALKIN UND TSCHAO TAO-NAN, *Radiokhimiya*, 5 (1963) 661.
- 15 A. N. GOROCHOWA, I. P. ALIMARIN UND E. P. ZINZEWITSCH, *Zh. Neorgan. Khim.*, 11 (1966) 191.
- 16 WAN FU-ZJUN, GON MEN-HUA UND W. A. CHALKIN, *Radiokhimiya*, 4 (1962) 94.
- 17 N. G. SAITZEWA, KIM HON-SIL UND W. A. CHALKIN, *Preprint Oiyai 2346*, Dubna, 1965.
- 18 J. KENNEDY, J. MORRIOT UND V. J. WHEELER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22 (1961) 269.
- 19 H. S. HARNED UND B. B. OWEN, *Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, New York, 1958.
- 20 L. G. SILLÉN UND A. E. MARTELL, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Chemical Society, London, 1964.
- 21 L. JOHANSSON, *Acta Chem. Scand.*, 20 (1966) 2156.
- 22 L. K. TSCHUTSCHALIN, I. JA. KUSIN, K. F. OBSCHERINA, T. T. OMAROW UND L. S. TSCHUTSCHALINA, *Zh. Neorgan. Khim.*, 12 (1967) 751, 1175.
- 23 J. F. DUNCAN, *Proc. Roy. Soc.*, 214 (1952) 354.
- 24 G. DICKEL UND K. BUNZL, *Makromol. Chem.*, 79 (1964) 54.
- 25 G. ZUNDEL, H. NOLLER UND G.-M. SCHWAB, *Z. Elektrochem.*, 66 (1962) 129.
- 26 G. ZUNDEL UND A. MURR, *Electrochim. Acta*, 12 (1967) 1147.
- 27 G. ZUNDEL UND H. METZGER, *Z. Naturforsch.*, 22a (1967) 1412.
- 28 I. P. ALIMARIN, JU. A. SOLOTOW, A. W. KARJAKIN, A. W. PETROW UND A. I. SUCHANOWSKAJA, *Zh. Neorgan. Khim.*, 10 (1965) 524.
- 29 G. PFREPPER, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 30 J. KORKISCH UND S. S. AHLUWALIA, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 497.
- 31 J. KORKISCH UND S. S. AHLUWALIA, *Anal. Chim. Acta*, 34 (1966) 308.
- 32 O. SPIVEY UND TH. SHEDLOVSKY, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 2165.
- 33 M. GOFFREDI UND TH. SHEDLOVSKY, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 2182.