

CHROM. 8267

IONENAUSTAUSCH BEI HOHEN KONZENTRATIONEN DER LÖSUNG

IV. MITT. SORPTION VON THALLIUM(III) AUS HBr AN VERSCHIEDENEN IONENAUSTAUSCHERN

GERD PFREPPER

Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung der Akademie der Wissenschaften der D.D.R., Permoserstr. 15, 705 Leipzig (D.D.R.)

(Eingegangen am 9. Mai 1974; geänderte Fassung eingegangen am 19. Februar 1975)

SUMMARY

Ion exchange at high concentrations of the mobile phase. IV. Sorption of thallium(III) from HBr on various ion exchangers

The influence of the structure of the matrix and the functional groups of various ion exchangers on the sorption of $TlBr_4^-$ -complexes has been investigated. Sorption of $Tl(III)$ from HBr solution was found with all the sorbents studied. The highest degree of sorption can be observed on exchangers of aromatic structure by studying the matrix effect, *i.e.* the interaction between the anions of the complex and the matrix of the resin. Here the sequence anion exchangers > chelon exchangers > cation exchangers is valid. A substantially smaller degree of sorption was found for anion exchangers with an aliphatic matrix, sorption being due only to the interaction of the $TlBr_4^-$ complexes and the functional groups of the resin.

EINLEITUNG

Dreiwertiges Thallium wird aus HBr bei Konzentrationen > 0.5 Mol/l durch verschiedene feste Sorbenzien, wie Anionenaustauscher und sulfonsaure Kationenaustauscher, sowie makroporöse Copolymerisate auf Basis Polystyrol-Divinylbenzol ohne funktionelle Gruppe mit hohen Verteilungskoeffizienten sorbiert¹⁻⁴. Einen Ionenaustauschmechanismus kann man im Fall der Kationenaustauscher und der Copolymerisate ausschliessen, da $Tl(III)$ unter diesen Bedingungen in beiden Phasen in Form komplexer $TlBr_4^-$ -Ionen vorliegt⁵. Die Sorption wird vielmehr durch die Wechselwirkung der nicht hydratisierten komplexen Anionen mit den Molekülen des Harzgerüsts bedingt (Matrixeffekt). Ausserdem wird dieser Effekt durch die Verdrängung der $TlBr_4^-$ -Ionen infolge ihrer negativen Hydratation in die Phase mit stark gestörter Wasserstruktur, d.h. die Harzphase begünstigt⁶. Bei Vorliegen eines solchen Mechanismus sollte prinzipiell jeder Austauscher mit polymerer organischer Matrix komplexe Anionen dieses Typs aufnehmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Prüfung dieser Hypothese die Sorption von Tl(III) in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration durch eine Reihe kommerzieller Austauscher bestimmt, um sowohl den Einfluss der Struktur des Harzgerüsts als auch den der funktionellen Gruppe zu untersuchen. In Tabelle I sind die verwendeten Austauscher zusammengestellt.

TABELLE I
ZUSAMMENSTELLUNG DER VERWENDETEN IONENAUSTAUSCHER

Nr.	Harz	Matrix	Funktionelle Gruppe	Quellung q (ml H_2O /g)	Kapazität (mäquiv./g)	Kanal- struktur
1	Wof SBW	Styrol-Divinylbenzol	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3 Cl^-$	1.52	3.5	
2	Wof SBT	Styrol-Divinylbenzol	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3 Cl^-$	1.14	3.0	
3	Wof EA 60	Styrol-Divinylbenzol	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3 Cl^-$	2.05	3.8	+
4	Wof ES	Styrol-Divinylbenzol	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3 Cl^-$	2.31	3.5	
5	Wof SBK	Styrol-Divinylbenzol	$-\overset{+}{N}C_2H_4OH(CH_3)_2 Cl^-$	0.89	3.0	
6	Wof SBU	Styrol-Divinylbenzol	$p-C_5H_4NR \overset{+}{Cl}^-$	1.19	3.1	
7	Wof AD 41	Styrol-Divinylbenzol	$-\overset{+}{N}(CH_3)_2$	1.0	4.2	+
8	Wof AK 40	Styrol-Divinylbenzol	$-NH_2, -NHR$	1.18	5.5	+
9	Wof L 150	Polyalkylenpolyamin	$\geq NH, \geq N-, -NR_3$	0.94	9.63	
10	Wof L 165	Polyalkylenpolyamin	$\geq N-, -NR_3$	0.87	7.87	
11	Wof N	Polykondensat aus aromatischem Amin + Formaldehyd	$-\overset{+}{NH_2}$ oder $\geq NH$ (aromatisch)	0.41	4.3	
12	Wof E	Polykondensat aus aromatischem Amin + Formaldehyd	$-\overset{+}{NH_2}$ oder $\geq NH$ (aromatisch)	0.43	2.34	
13	Wof EZ	Polykondensat aus aromatischem Amin + Formaldehyd	$-\overset{+}{NH_2}$ oder $\geq NH$ (aromatisch)	0.602	1.72	
14	Chelex 100	Styrol-Divinylbenzol	$-\overset{+}{N}(CH_2COOH)_2$	0.48	5.82	
15	Wof MC 50	Styrol-Divinylbenzol	$-\overset{+}{N}(CH_2COOH)_2$	0.58	5.24	+
16	Wof Y 11	Styrol-Divinylbenzol	$-\overset{+}{N}(CH_3)_3 Cl^-$	1.84	1.41	+
17	Wof Y 17	Acrylamid	$-\overset{+}{N}(CH_3)_2$	1.55	4.9	
18	Wof P	Phenol-Formaldehyd	$-\overset{+}{SO_3}H, -OH$	0.55	1.38; 4.66	
19	Wof F	Phenol-Formaldehyd	$-\overset{+}{SO_3}H, -OH$	1.10	2.55; 4.03	
20	Wof KPS	Styrol-Divinylbenzol	$-\overset{+}{SO_3}H$	1.13	5.01	
21	Wof KS 10	Styrol-Divinylbenzol	$-\overset{+}{SO_3}H$	1.12	4.80	+
22	Wof Y 15	Styrol-Divinylbenzol	$-\overset{+}{SO_3}H$	1.50	4.96	+
23	Wof CV	Phenol-Formaldehyd	$-\overset{+}{COOH}, -OH$	0.34	5.93	
24	Wof CN	Aromatische Carbon- säuren-Formaldehyd	$-\overset{+}{COOH}$	0.205	1.83	
25	Wof CP	Acrylsäure-Divinylbenzol	$-\overset{+}{COOH}$	1.10	10.6	
26	Wof CA 20	Acrylsäure-Divinylbenzol	$-\overset{+}{COOH}$	1.13	9.9	+

EXPERIMENTELLES

Die Ionenaustauscher wurden zur Entfernung von Metallspuren sorgfältig mit 6 N HCl gewaschen und anschliessend in der üblichen Weise mit 2 N NH_4OH und 6 N HCl eingefahren. Die Kationenaustauscher wurden in der H^+ -Form, die starkbasischen Anionenaustauscher in der Cl^- -Form und die mittelstark- bzw. schwachbasischen Anionenaustauscher in der OH^- -Form eingesetzt.

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten diente die batch-Technik mit ^{204}Tl als Indikator². Es wurden Harzmengen von 20–200 mg eingesetzt; das Lösungsvolumen betrug 6 ml. Zur Bestimmung der Quellung wurden 200 mg des lufttrockenen Harzes auf einer Mikrofritte G 3 mit Wasser, bzw. HBr der entsprechenden Konzentration gewaschen. Nach vier Tagen wurde von der überstehenden HBr abzentrifugiert (10 min bei 2300 g), das Gesamtgewicht bestimmt, die HBr ausgewaschen und mit 0.1 N NaOH titriert. Der auf der Oberfläche des Harzes und der Mikrofritte verbleibende Lösungsrest wurde korrigiert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In der Fig. 1 sind die Verteilungskoeffizienten für Tl(III) in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration im Bereich 0.1–8.4 Mol/l für die verschiedenen Sorbenzien graphisch dargestellt. Man sieht, dass Tl(III) von allen untersuchten Harzen, unabhängig von der Art der funktionellen Gruppe, sorbiert wird (Befund 1).

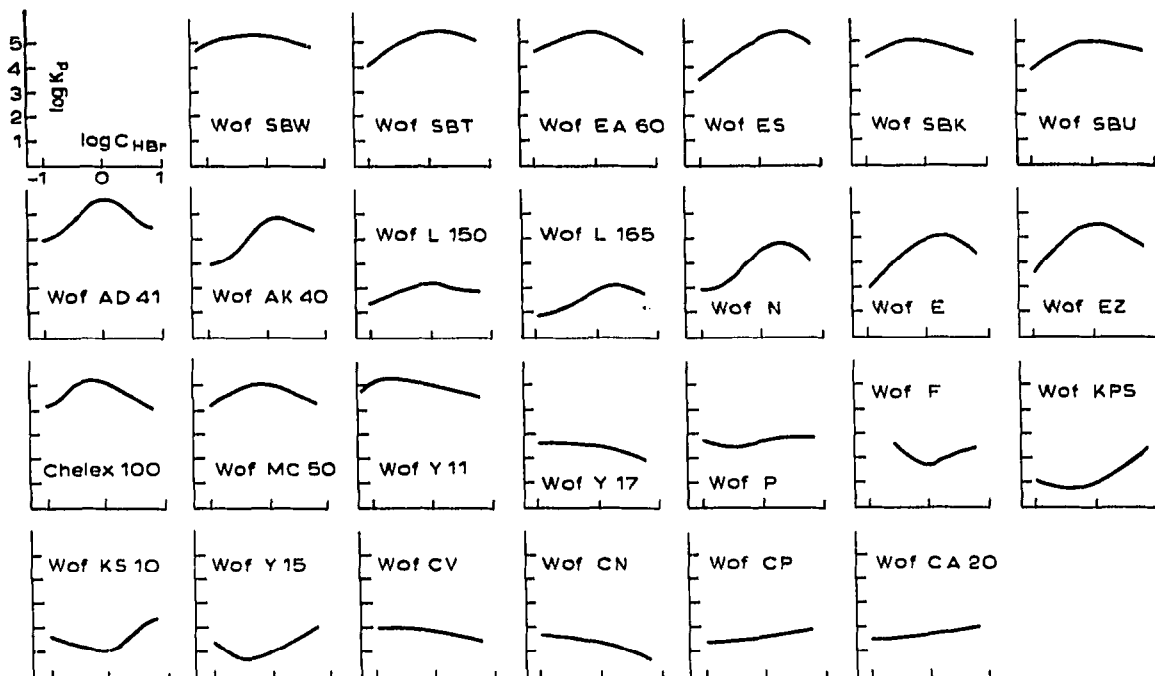


Fig. 1. Sorption von Tl(III) an verschiedenen Ionenaustauschern in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Untersuchung der Sorption von Au(III) aus HCl an einer Reihe von Austauscherpapieren unterschiedlicher chemischer Natur erhalten⁷. Die an sulfonsauren Kationenaustauschern beobachtete beträchtliche Sorption anionischer Komplexe von Fe(III), Ti(III), Au(III) und Ga(III) bei hohen HCl- und HBr-Konzentrationen ist deshalb keine für diesen Austauschertyp charakteristische Anomalie^{3,4,8}.

Für die Mehrzahl der hier untersuchten Austauscher, d.h. die Anionenaustauscher, Cheloharze und Adsorberharze, hat die Verteilungskurve bei einer HBr-Konzentration von 2 Mol/l ein Maximum (Befund 2).

Die gleiche Abhängigkeit wurde für die makroporösen Copolymerisate ohne funktionelle Gruppe gefunden¹. Im Gegensatz dazu hat die Verteilungskurve für die sulfonsauren Kationenaustauscher bei einer HBr-Konzentration von 0.5–1 Mol/l ein Minimum; bei höheren HBr-Konzentrationen steigen die K_d -Werte erneut an (Befund 3).

Bei den schwachsauren Kationenaustauschern Wof CN und Wof CV fällt der Verteilungskoeffizient mit der HBr-Konzentration kontinuierlich ab, während man für Wof CP und Wof CA 20 eine geringe Zunahme der Ti(III)-Sorption mit der HBr-Konzentration beobachtet.

In Tabelle II sind die K_d -Werte für die HBr-Konzentrationen 2 Mol/l und 6 Mol/l, sowie die entsprechenden Quellungsdaten, zusammengestellt. Daraus ergibt sich folgende Sorptionsreihe: Anionenaustauscher auf Basis Polystyrol-DVB > Cheloharze > Adsorberharze auf Basis aromatisches Amin + Formaldehyd > Anionenaustauscher mit aliphatischer Matrix \approx Kationenaustauscher (Befund 4).

Bei 6 N HBr ist die Sorption an den Kationenaustauschern auf Basis Polystyrol-DVB (KPS, KS 10, Y 15) bzw. Acrylsäure-DVB (CP, CA 20) grösser als die an den Anionenaustauschern mit aliphatischer Matrix (L 150, L 165, Y 17). Innerhalb der Gruppe der Anionenaustauscher auf Basis Polystyrol-DVB hat die Basizität der funktionellen Gruppe nur einen geringen Einfluss (Befund 5). So unterscheiden sich die Verteilungskoeffizienten an den Standardtypen SBW, SBT, EA 60, ES und Y 11 mit Trimethylammoniumgruppen, an SBU mit p -C₅H₄N⁺-R-Gruppen, sowie an AD 41 und AK 40 mit N(CH₃)₂- bzw. NH₂- und NHR-Gruppen nur unwesentlich, besonders wenn man die Unterschiede in der Vernetzung und Porosität der verschiedenen Sorbenzien berücksichtigt.

Bezieht man die K_d -Werte auf die Quellung des Harzes, die mit Ausnahme der makroporösen Produkte im wesentlichen vom Vernetzungsgrad des Harzes abhängig ist, so erhält man die in Tabelle II für die HBr-Konzentrationen 2 Mol/l und 6 Mol/l angegebenen Werte. Auch in diesem Fall findet man keinen signifikanten Unterschied für die verschiedenen Anionenaustauscher und Cheloharze. Das bestätigt Befund 5.

Die dargelegten Ergebnisse zeigen die Rolle der Matrix bei der Aufnahme von TlBr₄⁻-Komplexen durch Ionenaustauscher. Entsprechend Befund 1 werden TlBr₄⁻-Ionen durch Anionenaustauscher, Cheloharze, Adsorberharze und Kationenaustauscher aufgenommen. Im Fall der Anionenaustauscher können die TlBr₄⁻-Ionen sowohl mit den positiven Ankergruppen, als auch mit den Molekülen des Harzgerüsts in Wechselwirkung treten. So tragen bei einer Kapazität von 3–3.5 Mäquiv./g an den Standardtypen, wie z. B. SBW nur ungefähr 60% der aromatischen Kerne des Harzes eine funktionelle Gruppe.

TABELLE II

EINFLUSS DER HBr-KONZENTRATION AUF DIE SORPTION VON TI(III) AN VERSCHIEDENEN SORBENZIEEN

Nr.	Austauscher	2 N HBr			6 N HBr		
		$\log K_d$ (ml/g)	q (ml/g)	$\log (K_d/q)$	$\log K_d$ (ml/g)	q (ml/g)	$\log (K_d/q)$
1	SBW	5.14	0.67	5.31	4.82	0.81	4.91
2	SBT	5.40	0.48	5.72	5.06	0.55	5.32
3	EA 60	5.15	1.16	5.094	4.52	1.17	4.45
4	ES	5.39	0.78	5.50	4.97	0.93	5.00
5	SBK	4.90	0.35	5.36	4.52	0.40	4.92
6	SBU	4.84	0.44	5.20	4.57	0.57	4.816
7	AD 41	5.36	0.79	5.46	4.54	0.73	4.675
8	AK 40	4.84	0.87	4.90	4.42	0.77	4.53
9	L 150	2.072	0.52	2.356	1.967	0.51	2.26
10	L 165	2.068	0.58	2.305	1.732	0.52	2.02
11	N	3.78	0.40	4.18	3.14	0.41	3.53
12	E	4.05	0.44	4.406	3.42	0.46	3.76
13	EZ	4.39	0.46	4.535	3.62	0.53	3.90
14	Chelex 100	4.78	1.24	4.69	4.03	0.98	4.04
15	MC 50	4.84	1.15	4.78	4.33	1.00	4.33
16	Y 11	4.89	1.21	4.81	4.56	1.12	4.51
17	Y 17	2.42	0.96	2.44	2.037	0.85	2.11
18	P	2.86	0.43	3.226	2.88	0.35	3.34
19	F	2.10	0.79	2.203	2.45	0.50	2.75
20	KPS	1.60	0.93	1.632	2.40	0.64	2.59
21	KS 10	1.548	1.00	1.548	2.43	0.79	2.53
22	Y 15	1.428	1.44	1.27	2.118	1.23	2.03
23	CV	1.79	0.29	2.33	1.57	0.23	2.21
24	CN	1.26	0.16	2.06	0.909	0.17	1.68
25	CP	1.88	0.68	2.05	2.09	0.29	2.63
26	CA 20	1.97	0.85	2.04	2.176	0.34	2.67

Der Unterschied von drei Größenordnungen in den K_d -Werten der Anionenaustauscher auf Basis Polystyrol-DVB (SBW, SBT, SBU, SBK, ES, AD 41) und der auf Basis aliphatischer Polyamine (L 150, L 165, Y 17), die z.T. eine wesentlich höhere Austauschkapazität besitzen, beweist den Einfluss der Matrix bei Anionenaustauschern mit aromatischer Struktur auf die Sorption anionischer Komplexe des Typs $TiBr_4^-$, denn entsprechend Befund 5 geben die Unterschiede in der Basizität der funktionellen Gruppe dafür keine hinreichende Erklärung. Das gleiche gilt für die Adsorberharze Wof N, E und EZ, die Polykondensate aus aromatischem Amin und Formaldehyd sind und deren Verteilungskoeffizienten zwei Größenordnungen über denen von Wof L 150 und Wof L 165 liegen.

Die Abnahme der Sorption bei höheren HBr-Konzentrationen an den Anionenaustauschern, Cheloharzen und Adsorberharzen (Befund 2) ist eine Folge der dabei zunehmenden Zerstörung der Wasserstruktur in der äusseren Lösung, wodurch der Einbau der nicht hydratisierten $TiBr_4^-$ -Ionen in diese Phase begünstigt wird, sowie der Konkurrenz der Br^- -Gegenionen.

Die Aufnahme der $TiBr_4^-$ -Komplexe durch Kationenaustauscher zeigt die Rolle des Matrixeffektes auch bei diesem Austauschertyp^{2,9,10}. Bei Konzentrationen $> 0.5 N$ HBr beginnt mit der Bildung der $TiBr_4^-$ -Komplexe der Wiederanstieg der

Verteilungskoeffizienten. Der gefundene Kurvenverlauf zeigt, dass die Wechselwirkung der TiBr_4^- -Ionen mit der unpolaren Matrix durch deren negative Aufladung infolge der Dissoziation der funktionellen Gruppe insbesondere bei sulfonsauren Austauschern behindert wird. Erst bei höheren HBr-Konzentrationen wird die funktionelle Gruppe infolge der ansteigenden Harzinvasion und der abnehmenden Wasseraktivität in beiden Phasen zunehmend abgeschirmt und die Wechselwirkung mit der Matrix spielt eine wesentliche Rolle (Befund 3). Besonders charakteristisch ist dieser Effekt für die sulfonsauren Produkte KPS, KS 10, Y 15, F und P. In Übereinstimmung damit steht auch die grössere Sorption an Wof P in Vergleich mit Wof F, die beide Polykondensationsprodukte auf Basis Phenol-Formaldehyd sind, infolge der geringeren Kapazität und Acidität der SO_3H -Gruppe von Wof P¹¹. Zur Deutung der Verteilungskurve an den schwachsauren Kationenaustauschern wurde die Quellung und Harzinvasion in Abhängigkeit von der HBr-Konzentration untersucht. In den Fig. 2 und 3 sind die Ergebnisse dargestellt.

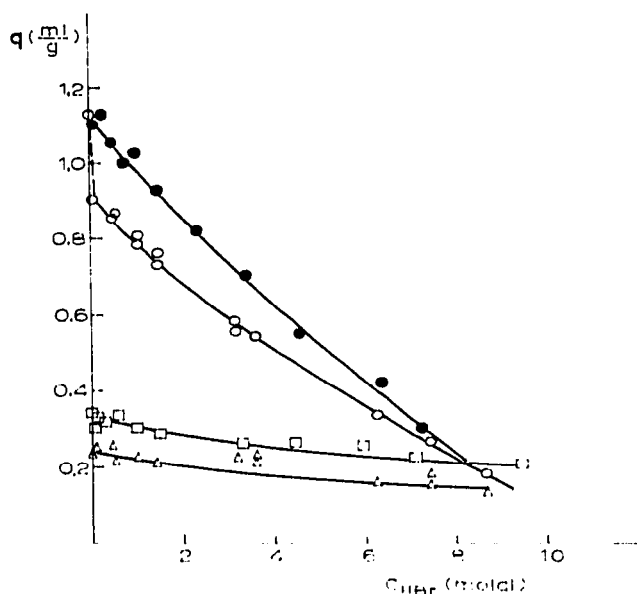


Fig. 2. Quellung verschiedener schwachsaurer Kationenaustauscher in HBr. ●, CA 20; ○, CP; □, CV; △, CN.

Die Quellungskurven beweisen die geringe Vernetzung von Wof CP und Wof CA 20, im Gegensatz zu Wof CN und Wof CV, die durch eine stark vernetzte Matrix und sehr geringe Quellfähigkeit charakterisiert sind. Die gefundenen Donnan-Koeffizienten sind im gesamten Konzentrationsbereich < 1 . Der Elektrolytausschluss nimmt in der Reihenfolge $\text{CV} < \text{CN} < \text{CP}$ zu. Alle vier untersuchten Harze zeigen damit trotz der geringen Acidität ihrer funktionellen Gruppe ein für Kationenaustauscher typisches Verhalten. Der schwache Anstieg der K_d -Werte für Ti(III) an Wof CP und Wof CA 20 mit der HBr-Konzentration, $K_d(2\text{ N})/K_d(6\text{ N}) = 0.6$, ist deshalb wie bei den sulfonsauren Kationenaustauschern, $K_d(2\text{ N})/K_d(6\text{ N}) = 0.13$ –

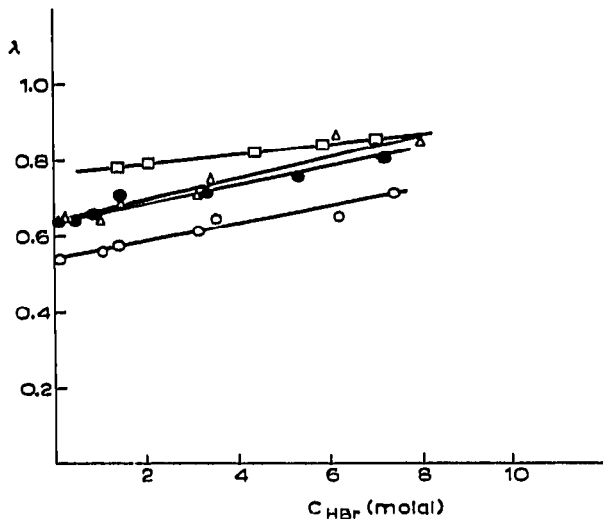


Fig. 3. Aufnahme von HBr durch verschiedene schwachsaure Kationenaustauscher. ●, CA 20; ○, CP; □, CV; △, CN.

0.20, durch die Abschirmung der funktionellen Gruppe durch den Grundelektrolyten HBr bedingt. Allerdings ist dieser Effekt bei den schwachsauren Harzen, wie die obigen Werte zeigen, bedeutend weniger ausgeprägt. Demgegenüber wird der Verlauf der Sorptionskurve im Fall von Wof CN und Wof CV insbesondere durch die sterische Behinderung der Sorption infolge der geringen Porosität und Quellung der Harze bestimmt, die sich z.B. auch in der schlechten Sorptionskinetik dieser Harze (Gleichgewichtseinstellung nach vierzehn Tagen) äussert.

Zusammenfassend ergibt sich aus den hier dargestellten Ergebnissen, dass für die Sorption von $TiBr_4^-$ -Komplexen durch verschiedene Sorbenzien zwei Prozesse charakteristisch sind, einmal die Wechselwirkung der Komplexionen mit den Molekülen des Harzgerüsts bei Sorbenzien mit aromatischer Struktur unabhängig von der Art der funktionellen Gruppe und im Fall der Anionenaustauscher ein Ionenaustauschprozess mit den Gegenionen der funktionellen Gruppe.

DANK

Der Autor dankt Herrn Dr. H. Schelhorn für anregende Diskussionen und Frau S. Wittmar für experimentelle Mitarbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss der Struktur der Matrix und der funktionellen Gruppe verschiedener Ionenaustauscher auf die Sorption von $TiBr_4^-$ -Komplexen wird untersucht. Es wurde Sorption von $Ti(III)$ aus HBr an allen betrachteten Sorbenzien gefunden. Die höchste Sorption beobachtet man auf Grund des Matrixeffektes, d.h. der Wechselwirkung der komplexen Anionen mit dem Harzgerüst, an Austauschern mit aromatischer Struktur. Es gilt dabei die Sorptionsreihe Anionenaustauscher > Chelon-

austauscher > Kationenaustauscher. Für Anionenaustauscher mit aliphatischer Matrix wurde eine wesentlich geringere Sorption gefunden, die allein durch die Wechselwirkung der $TlBr_4^-$ -Komplexe mit der funktionellen Gruppe des Harzes bedingt ist.

LITERATUR

- 1 G. Pfrepper, *Z. Chem.*, 13 (1973) 67.
- 2 G. Pfrepper und Li Tschun Chi, *J. Chromatogr.*, 44 (1969) 594.
- 3 K. A. Kraus, D. C. Michelson und F. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3204.
- 4 F. Nelson und D. C. Michelson, *J. Chromatogr.*, 25 (1966) 414.
- 5 L. Johansson, *Acta Chem. Scand.*, 20 (1966) 2156.
- 6 G. L. Starobinec, in *Termodinamika ionnogo obmena*, Nauka i Teknika, Minsk, 1968, S. 16–24.
- 7 M. Sinibaldi und M. Lederer, *J. Chromatogr.*, 51 (1970) 556.
- 8 F. Nelson, T. Murase und K. A. Kraus, *J. Chromatogr.*, 13 (1964) 503.
- 9 H. Titze und O. Samuelson, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1972) 678.
- 10 R. Dybczynski und H. Maleszewska, *Analyst (London)*, 94 (1969) 527.
- 11 F. Helfferich, *Ionenaustausch*, Band I, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1959, S. 27.