

CHROM. 8651

IONENAUSTAUSCH BEI HOHEN KONZENTRATIONEN DER LÖSUNG

V. DIE ROLLE DER SULFON-GRUPPE BEI DER SORPTION ANIONISCHER KOMPLEXE DES THALLIUM(III) AUS BROMWASSERSTOFFSÄURE DURCH KATIONENAUSTAUSCHER

G. PFREPPER

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

(Eingegangen am 22. Juli 1975)

SUMMARY

Ion exchange at high concentrations of the mobile phase. V. The role of the sulphonic group at the sorption of anionic thallium(III) complexes from hydrobromic acid solution by cation exchangers

The sorption of Tl(III) from HBr solution by four series of macroporous, sulphonic cation exchangers of various capacities has been investigated. From the results it can be concluded that the SO_3H -group of sulphonic cation exchangers disturbs the sorption of anionic complexes. The formation of ion associates of the type $[\text{RSO}_3\text{H}_2]^- [\text{TlBr}_4]^-$ could not be confirmed.

EINLEITUNG

Anionische Komplexe des Tl(III) der Zusammensetzung TlBr_4^- werden aus HBr einer Konzentration >0.5 mol/l durch eine Vielzahl Sorbenzien, wie Anionenaustauscher, Kationenaustauscher, Chelonsharze, Adsorberharze, sowie makroporöse Copolymerisate auf Basis Polystyrol-DVB mit hohen Verteilungskoeffizienten aufgenommen^{1,2}. Diese Erscheinung ist von besonderem theoretischen Interesse, da offenbar in allen Fällen die Wechselwirkung der TlBr_4^- -Anionen mit den aromatischen Bausteinen des Harzgerüsts eine Rolle spielt. Besondere Schwierigkeiten bereitet das Verständnis der Aufnahme anionischer Komplexe durch sulfonsaure Kationenaustauscher, speziell die Rolle der SO_3H -Gruppe im Sorptionsprozess.

Einige Autoren erklären die Sorption durch die Bildung von Ionenassoziaten zwischen der bei hohen Säurekonzentrationen der äusseren Lösung protonisierten funktionellen Gruppe und den komplexen Anionen vom Typ $[\text{RSO}_3\text{H}_2]^- [\text{TlBr}_4]^-$ (Lit. 3, 4). Andererseits führten eine Reihe experimenteller Untersuchungen des Autors zu dem Schluss, dass die Wechselwirkung der TlBr_4^- -Ionen mit dem Harzgerüst durch die Dissoziation der funktionellen Gruppe und die Bildung von SO_3^- -Ionen insbe-

sondere bei niederen HBr-Konzentrationen der äusseren Lösung behindert wird⁵. Erst bei höheren Konzentrationen des Grundelektrolyten wird die SO₃-Gruppe zunehmend abgeschirmt, wobei die Verteilungskoeffizienten ansteigen.

Da sich makroporöse Copolymerisate durch Sulfonierung leicht in stark saure Kationenaustauscher umwandeln lassen, ergibt sich eine direkte Möglichkeit, die Rolle der SO₃H-Gruppe bei der Sorption von anionischen Komplexen experimentell zu untersuchen. Es wurden dazu vier makroporöse Copolymerisate unterschiedlicher Vernetzung und innerer Oberfläche eingesetzt. KS 10 und Y 15 sind Copolymerisate der handelsüblichen sulfonsauren Kationenaustauscher Wof KS 10 und Wof Y 15. Y 29/1 und Y 29/2 sind Versuchsprodukte, die uns durch die Forschungsgruppe Ionenaustauscher des VEB Chemiekombinat Bitterfeld (Bitterfeld, D.D.R.) überlassen wurden. In der Tabelle I sind einige Daten über die verwendeten Produkte zusammengestellt.

TABELLE I

EIGENSCHAFTEN DER VERWENDETEN COPOLYMERISATE

Nr.	Copolymerisat	Vernetzung (% DVB)	Oberfläche (m ² /g)	Rel. Porosität (cm ³ /g)	Mittl. Porendurchmesser (nm)
1	KS 10	17.5	83	0.35-0.4	35-50
2	Y 15	25	112	0.75-0.9	60-70
3	Y 29/1	60	470	0.65-0.8	2.8
4	Y 29/2	60	423	0.65-0.8	3.6

EXPERIMENTELLES

Sulfonierung

Je 10 g Copolymerisat wurden mit 50 ml Dichloräthan 3 h geschüttelt. Es wurde vom Dichloräthan abgesaugt, 25 ml konz. H₂SO₄ zugegeben und 16 h stehen gelassen. Die Sulfonierung erfolgte durch Zugabe von 75 ml auf 95° erhitzter konz. H₂SO₄ unter intensivem Rühren, wobei die Reaktionszeit zwischen 10 sec und 6 h variiert wurde. Das erhaltene Gemisch wurde in Eiswasser abgekühlt, scharf abgesaugt und mit kalter halbkonz. H₂SO₄ gewaschen. Anschliessend wurde der Ionenaustauscher mit Wasser und Methanol sorgfältig säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet.

Bestimmung des Wassergehaltes und der Kapazität

Der Wassergehalt wurde durch Trocknen von jeweils 100 mg des lufttrockenen Harzes bei 105-110° bis zur Gewichtskonstanz ermittelt. Zur Bestimmung der Kapazität wurden jeweils 200 mg des lufttrockenen Harzes in der H⁺-Form 24 h mit Methanol vorgequollen. Anschliessend wurde vom Methanol dekantiert und mit 10 ml 0.1 N NaOH 1 Woche geschüttelt. Der Alkaliüberschuss wurde mit 0.1 N HCl gegen Phenolphthalein bestimmt.

Bestimmung der Verteilungskoeffizienten

Die Verteilungskoeffizienten werden mittels batch-Technik und ²⁰⁴Tl als Indi-

kator bestimmt. Die Harzeinwaage betrug 200 mg, das Lösungsvolumen 26 ml und die Schüttelzeit 6 Tage. Die Harzproben wurden vor der Sorption 24 h mit Methanol vorgequollen. Die ^{204}Ti -Konzentration der Lösung wurde gegen einen Aktivitätsstandard mit einem Flüssigkeitszählrohr VA-Z-430 und einem Strahlungsmessplatz bestehend aus VA-V-100, VA-G-120 und VA-G-24A gemessen. Der Einfluss der Konzentration der Lösung auf die Zählausbeute wurde durch Messung von Eichproben korrigiert.

Bestimmung der Quellung

Jeweils 200 mg des lufttrockenen Harzes wurden auf Mikrofritten G 3 eingewogen. Zur Bestimmung der Quellung in Methanol wurden eventuell vorhandene Wasserspuren mit Methanol ausgewaschen und das Harz in einem geschlossenen Gefäß 6 Tage in Methanol gequollen. Anschliessend wurde der Methanolüberschuss durch 10 min Zentrifugieren bei 2300 g entfernt und die Gewichtszunahme bestimmt. Zur Bestimmung der Quellung in Wasser wurden die Harzproben 24 h mit Methanol vorgequollen, das Methanol mit einem Überschuss Wasser verdrängt und 6 Tage in Wasser stehengelassen. Die Gewichtszunahme wurde nach 10 min Zentrifugieren bei 2300 g bestimmt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Eigenschaften der erhaltenen Kationenaustauscher

Nach obiger Vorschrift zur Sulfonierung wurden aus den einzelnen Copolymerisaten jeweils neun Kationenaustauscher unterschiedlicher Kapazität erhalten. Die maximale Kapazität nimmt mit ansteigender Vernetzung der Copolymerisate ab; so

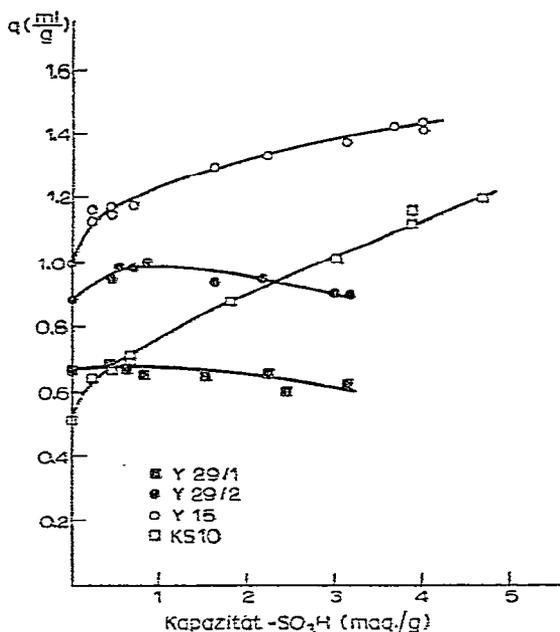


Fig. 1. Quellung sulfonsaurer Kationenaustauscher in Methanol in Abhängigkeit von der Kapazität.

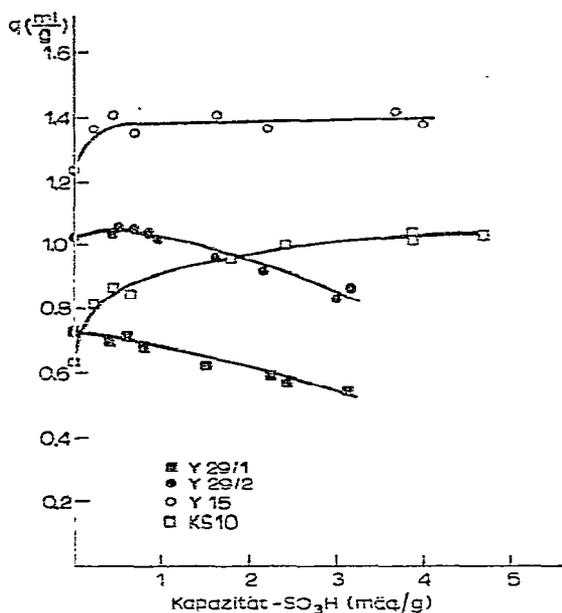


Fig. 2. Quellung sulfonsaurer Kationenaustauscher in Wasser in Abhängigkeit von der Kapazität.

wurden für KS 10 4.67 mäquiv./g, für Y 15 3.99 mäquiv./g, für Y 29/1 3.13 mäquiv./g und für Y 29/2 3.17 mäquiv./g erhalten.

Zur Charakterisierung der erhaltenen Produkte ist neben der Kapazität vor allem das Quellungsverhalten geeignet, das bei den makroporösen Harzen im wesentlichen von der Vernetzung, der Porosität, dem Durchmesser und der Verteilung der Poren, der Benetzbarkeit der Oberfläche und der Art der funktionellen Gruppe bestimmt wird. Da die Sorptionseigenschaften mit der Quellung in unmittelbarem Zusammenhang stehen, wurde die Aufnahme von Methanol und Wasser in Abhängigkeit von der Kapazität für alle Austauscher der vier Sulfonierungsreihen untersucht. In den Fig. 1 und 2 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Kurven zeigen den starken Einfluss der Vernetzung auf die Quellungeigenschaften. Die mit 60% DVB vernetzten Produkte der Serien Y 29/1 und Y 29/2 zeigen eine geringere Abhängigkeit der Quellung (q) von der SO₃H-Kapazität, als die der Serien KS 10 mit 17.7% DVB bzw. Y 15 mit 25% DVB.

Mit Ausnahme von Y 29/1 beobachtet man bei allen Harzen im Kapazitätsbereich <1 mäquiv./g eine beträchtliche Zunahme der Quellung in Methanol und Wasser mit der Kapazität. Besonders deutlich ist dieser Effekt bei KS 10 und Y 15. Andererseits ist in diesem Kapazitätsbereich die Quellung in Methanol grösser als in Wasser. Bei der unsulfonierten Matrix liegen diese Unterschiede für die verschiedenen Produkte in der Grössenordnung von 10–25%.

Die geringere Quellung der Copolymerisate in Wasser gegenüber Methanol zeigt, dass auf Grund der geringeren Benetzbarkeit der Oberfläche der hydrophoben Matrix ein Teil der Poren für Wasser nicht zugänglich ist. Der starke Anstieg der q -Werte bei geringen Kapazitäten zeigt aber, dass diese Harzbereiche bei Einführung von hydrophilen SO₃H-Gruppen zunehmend erschlossen werden. Dabei verringern

sich auch die Unterschiede der Quellung in Wasser und Methanol. So wird bei den Produkten auf Basis von Y 29/1 und Y 29/2 bei SO_3H -Kapazitäten von 1–1.5 mÄquiv./g $q_{\text{H}_2\text{O}} > q_{\text{Methanol}}$, während dieser Punkt bei den Produkten auf Basis von KS 10 und Y 15 erst bei Kapazitäten von >3 mÄquiv./g erreicht wird. Im Fall der Serien KS 10 und Y 15 zeigt darüber hinaus die starke Zunahme der Quellung in Methanol und Wasser im gesamten Kapazitätsbereich, dass die Sulfonierung zu beträchtlichen Veränderungen in der Struktur der gequollenen Harzpartikel führt. Durch die Quellung wird die für den Ionenaustausch zugängliche innere Oberfläche des Harzes vergrößert und die damit in Zusammenhang stehenden Sorptionseigenschaften verbessert. In gleichem Masse beobachtet man eine Zunahme der Benetzbarkeit der Harzpartikel mit der Kapazität bei Kontakt mit wässrigen Lösungen, was beim Einsatz der Produkte als Ionenaustauscher vorteilhaft ist.

Abhängigkeit der Sorption von Tl(III) aus HBr von der Kapazität

In Fig. 3 sind die Verteilungskoeffizienten (K_d) der Sorption von Tl(III) bei einer konstanten HBr -Konzentration von 1.9 mol/l an allen sulfonierten Produkten dargestellt. Es lassen sich zwei Abschnitte der Verteilungskurven für alle vier Austauscher-serien unterscheiden. Im Kapazitätsbereich 0.0–0.6 mÄquiv./g für Y 29/1 und Y 29/2, 0.0–1 mÄquiv./g für Y 15 und 0.0–1.6 mÄquiv./g für KS 10 steigen die K_d -Werte mit der Kapazität an. Besonders deutlich ist der Anstieg der K_d -Werte in diesem Bereich

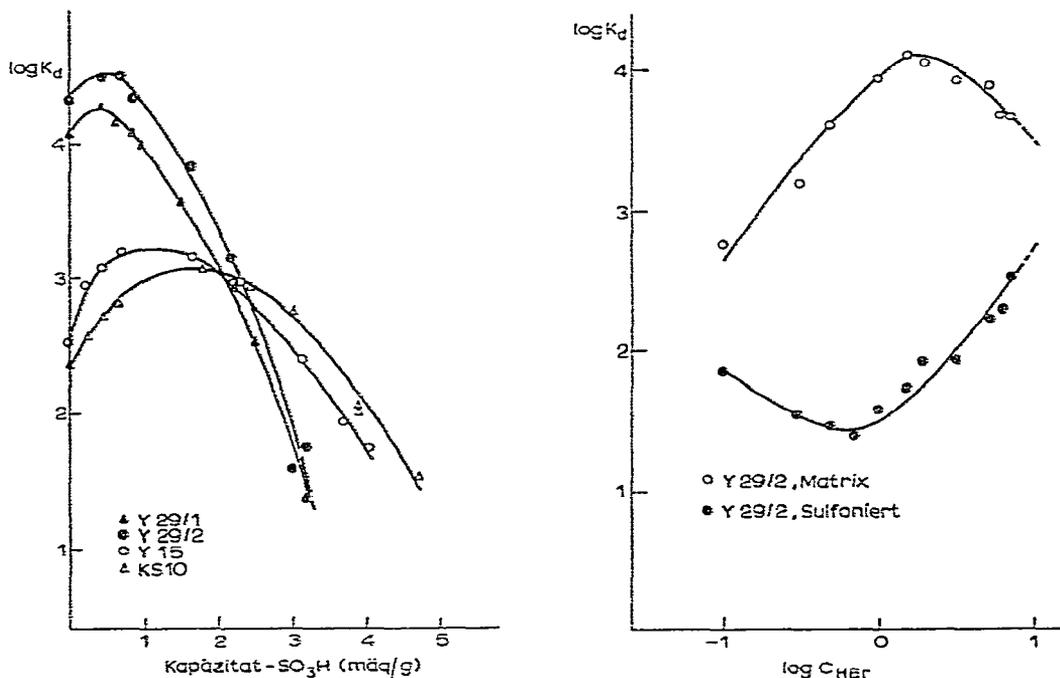


Fig. 3. Sorption von Tl(III) aus 1.9 N HBr durch sulfonsaure Kationenaustauscher unterschiedlicher Kapazität.

Fig. 4. Sorption von Tl(III) aus HBr durch das Y 29/1-Copolymerisat und das sulfoniertere Produkt der Kapazität 3.13 mÄquiv./g.

bei den Harzen auf Basis von KS 10 und Y 15. Oberhalb der angegebenen Kapazitäten beobachtet man einen starken Abfall der Verteilungskoeffizienten, im Fall von Y 29/1 und Y 29/2 um 3 Grössenordnungen, bei KS 10 und Y 15 um den Faktor 20. Die Zunahme der K_d -Werte fällt in den Kapazitätsbereich, in dem die Quellung in Methanol und Wasser besonders stark ansteigt. Die Einführung der hydrophilen SO_3H -Gruppe in die hydrophobe Matrix verbessert wie oben diskutiert die Benetzbarkeit der Harzoberfläche, wobei ein grösserer Teil des Harzes für die äussere Lösung zugänglich wird und am Sorptionsprozess teilnehmen kann. In Übereinstimmung mit dem Quellungsverhalten ist deshalb der Anstieg der K_d -Werte bei niederen Kapazitäten besonders deutlich bei den schwach vernetzten Produkten KS 10 und Y 15.

Die Abnahme der Verteilungskoeffizienten bei weiterer Erhöhung der Kapazität lässt den Schluss zu, dass die SO_3H -Gruppe in Kationenaustauschern die Sorption anionischer Komplexe des Typs TlBr_4^- behindert. Im Fall der Produkte auf Basis Y 29/1 und Y 29/2 bei denen auf Grund des hohen Vernetzungsgrades die Quellung nur einen geringen Einfluss auf die Sorptionseigenschaften hat, fällt der Verteilungskoeffizient um 3 Grössenordnungen ab. Bei den Harzen vom Typ KS 10 und Y 15, deren Quellung im gesamten Kapazitätsbereich zunimmt, ist der Abfall weniger stark. Dieser Befund spricht gegen die Bildung von Ionenassoziaten des Typs $[\text{RSO}_3\text{H}_2]^+ [\text{TlBr}_4]^-$ in der Harzphase.

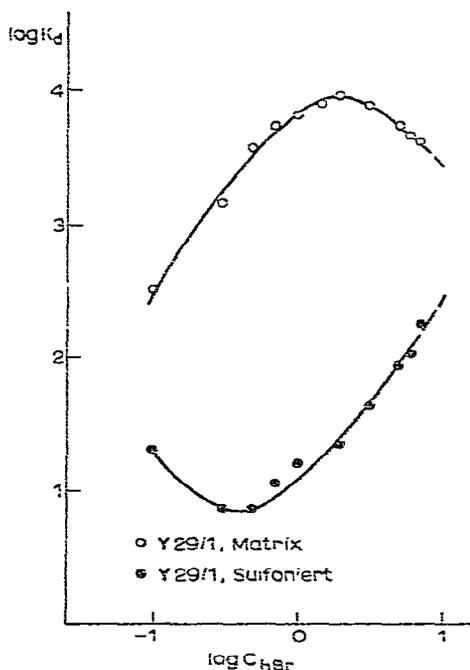


Fig. 5. Sorption von Tl(III) aus HBr durch das Y 29/2-Copolymerisat und das sulfonierete Produkt der Kapazität 3,17 mÄquiv./g.

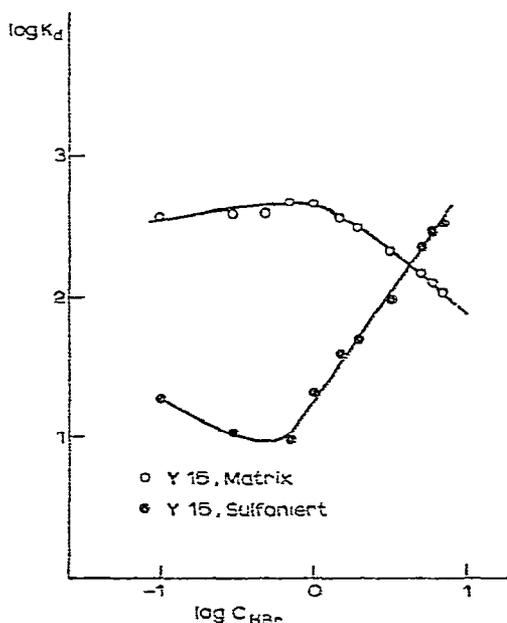


Fig. 6. Sorption von Tl(III) aus HBr durch das Y 15-Copolymerisat und das sulfonierete Produkt der Kapazität 3,99 mÄquiv./g.

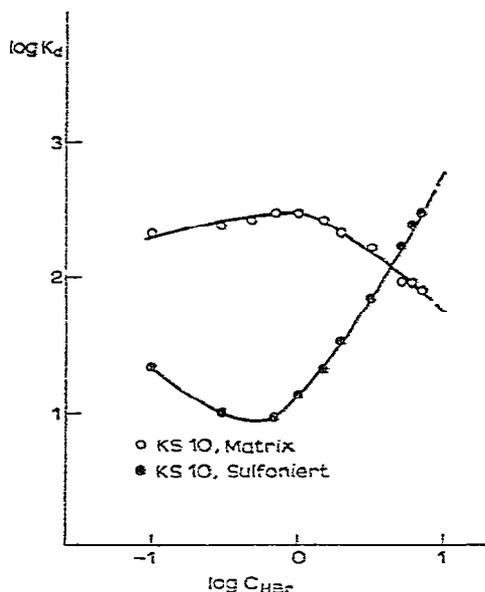


Fig. 7. Sorption von Tl(III) aus HBr durch das KS 10-Copolymerisat und das sulfonierte Produkt der Kapazität 4.67 mÄquiv./g.

Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten für Tl(III) von der HBr-Konzentration

In den Fig. 4–7 ist die Tl(III)-Sorption aus HBr im Konzentrationsbereich 0.1–8.1 mol/l für die vier unsulfonierten Copolymerisate und die sulfonierten Produkte maximaler Kapazität dargestellt. Die Verteilungskurve an den reinen Copolymerisaten durchläuft wie bereits früher auch für Anionenaustauscher und Adsorberharze diskutiert, bei einer Konzentration von 1–2 mol/l HBr ein Maximum^{1,2}. Der Kurvenverlauf der sulfonierten Produkte entspricht der für stark saure Kationenaustauscher diskutierten Minimumkurve⁵.

Wesentlich für die Beurteilung der Rolle der SO₃H-Gruppe im Sorptionsprozess ist die Tatsache, dass im Konzentrationsbereich 1–2 mol/l, wo Tl(III) auch im Kationenaustauscher in Form anionischer Komplexe vorliegt, die Unterschiede in den K_d-Werten von Copolymerisat und sulfoniertem Produkt mit zunehmender HBr-Konzentration geringer werden. Dieser Befund lässt wie die Ergebnisse von Fig. 3 den Schluss zu, dass die SO₃H-Gruppe die Sorption anionischer Komplexe behindert. Bei höheren Konzentrationen des Grundelektrolyten wird die SO₃H-Gruppe infolge der ansteigenden Harzinvasion zunehmend abgeschirmt und die Wechselwirkung der TlBr₄⁻-Ionen mit der Matrix kann zunehmen. Bei vollständiger Blockierung der SO₃H-Gruppe sollten sich deshalb die Sorptionseigenschaften von Copolymerisat und Kationenaustauscher nur wenig unterscheiden.

Bei Y 29/1 und Y 29/2 wird dieser Punkt bei einer Konzentration von 8 mol/l HBr noch nicht erreicht. Im Fall von Y 15 und KS 10 kehrt sich die Reihenfolge der Sorption bereits oberhalb von 4.5 mol/l HBr um, da die Quellung des sulfonierten Produktes hier wesentlich grösser ist, als die des reinen Copolymerisates.

Über den in Fig. 4 betrachteten Konzentrationsbereich hinaus haben wir den Einfluss des Grundelektrolyten HClO₄ bis zu Konzentrationen von 9.3 mol/l auf die Sorption von Tl(III) durch Y 29/1-Copolymerisat und das sulfonierte Produkt mit

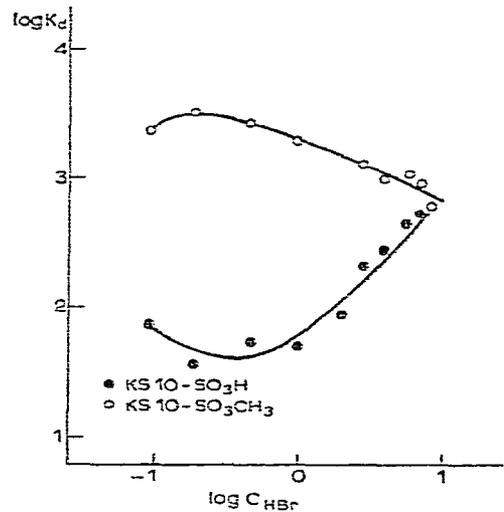
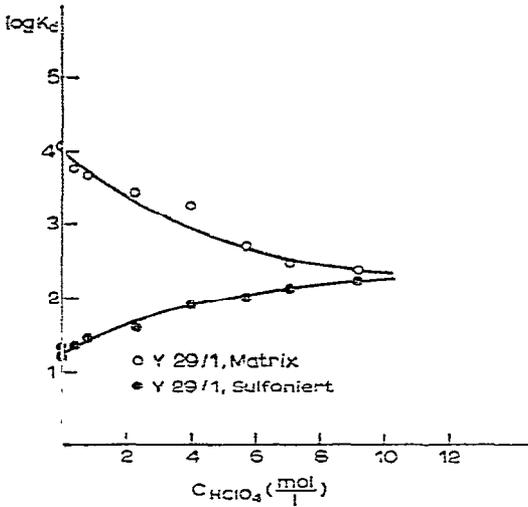


Fig. 8. Sorption von Tl(III) aus 1.97 N HBr durch das Y 29/1-Copolymerisat und das sulfonierte Produkt der Kapazität 3.13 mÄquiv./g in Abhängigkeit von der HClO_4 -Konzentration.

Fig. 9. Einfluss der Methylierung der SO_3H -Gruppe auf die Sorption von Tl(III) aus HBr.

einer Kapazität von 3.13 mÄquiv./g bei einer konstanten HBr-Konzentration von 2 mol/l untersucht. Fig. 8 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Man sieht in Übereinstimmung mit den Fig. 4–7, dass die Differenz der Sorption am Copolymerisat und am sulfonierten Produkt mit steigender HClO_4 -Konzentration geringer wird. Während sich die K_d -Werte ohne HClO_4 -Zugabe um 3 Grössenordnungen unterscheiden, sind sie bei einer HClO_4 -Konzentration von 9.3 mol/l, entsprechend einer Gesamtkonzentration von 11.3 mol/l $\text{H}(\text{ClO}_4, \text{Br})$ praktisch gleich. Bei diesen Bedingungen ist die Dissoziation der SO_3H -Gruppe und damit deren störender Einfluss vernachlässigbar. Die Aufnahme anionischer Komplexe durch Kationenaustauscher ist damit ein Effekt, der für hohe Konzentrationen des Grundelektrolyten typisch ist.

Einfluss der Methylierung der SO_3H -Gruppe auf die Sorption von Tl(III) aus HBr

Wenn die Zunahme der Sorption anionischer Komplexe durch sulfonsaure Kationenaustauscher mit der Konzentration des Grundelektrolyten auf der Abnahme der Dissoziation der SO_3H -Gruppe beruht, so sollte man den gleichen Effekt bei ihrer Veresterung beobachten. Dazu wurde der sulfonsaure Austauscher auf Basis KS 10 mit einer Kapazität von 4.2 mÄquiv./g vollständig methyliert. In Fig. 9 sind die Sorptionseigenschaften beider Sorbenzien gegenübergestellt. In einem weiten Konzentrationsbereich ist die Sorption am methylierten Produkt grösser als am Kationenaustauscher.

Andererseits wird durch die Methylierung der Charakter der Verteilungskurve geändert. Im Gegensatz zu der für das sulfonierte Produkt typischen Minimumkurve beobachtet man für das methylierte Produkt, wie im Fall des Copolymerisates ein Sorptionsmaximum im Konzentrationsbereich 1–2 mol/l HBr. Dabei werden die Unterschiede in den K_d -Werten mit zunehmender HBr-Konzentration geringer.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die dissoziierte SO_3H -Gruppe die Aufnahme

anionischer Komplexe behindert und dass sie in diesem Fall bei Konzentrationen des Grundelektrolyten >7 mol/l praktisch blockiert ist. Aus der höheren Sorption des methylierten Produktes kann man andererseits schlussfolgern, dass diese Störung kein sterischer Effekt ist.

Einfluss der $Tl(III)$ -Konzentration

In Fig. 10 sind die Adsorptionsisothermen der $Tl(III)$ -Aufnahme in einem weiten Konzentrationsbereich bei einer konstanten HBr -Konzentration von 2 mol/l durch die Copolymerisate und die Produkte maximaler SO_3H -Kapazität dargestellt. Man sieht auch in dieser Darstellung, dass die Sulfonierung die $Tl(III)$ -Aufnahme wesentlich herabsetzt. Dieser Effekt ist in Übereinstimmung mit Fig. 3 bei den hochvernetzten Produkten Y 29/1 und Y 29/2 am deutlichsten. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen sulfonierten Produkten sind nur gering. Die Sorptionsfähigkeit der Copolymerisate fällt mit der inneren Oberfläche (Tabelle I) in der Reihenfolge Y 29/1 = Y 29/2 $>$ Y 15 $>$ KS 10 ab. Der Anstieg der Isothermen nimmt mit der Beladung ab.

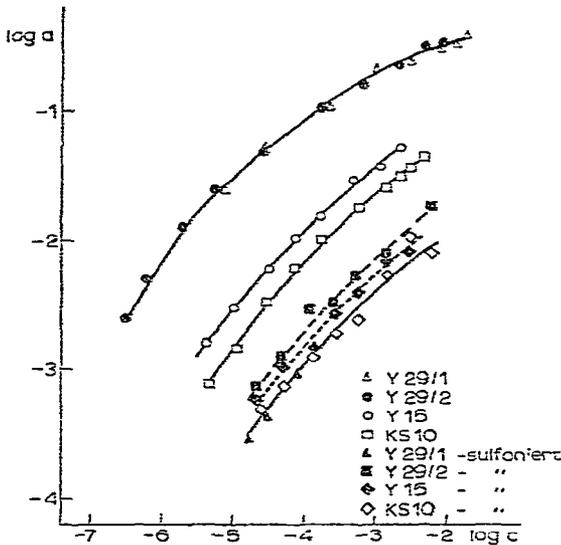


Fig. 10. Isothermen der Sorption von $Tl(III)$ aus 2 N HBr an verschiedenen Copolymerisaten und den sulfonierten Produkten maximaler Kapazität bei 22° . a = mmol Tl/g Harz, c = Tl -Konzentration der Lösung.

Zusammenfassend ergibt sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit, dass die SO_3H -Gruppe in Kationenaustauschern die Sorption anionischer Komplexe vom Typ $TlBr_4^-$ behindert. Die Bildung von Ionenassoziaten $[RSO_3H_2]^+ [TlBr_4]^-$ konnte nicht bestätigt werden. Das zeigen im einzelnen die Abnahme der Verteilungskoeffizienten mit der SO_3H -Kapazität (Fig. 3 und 10), der Einfluss der Konzentration des Grundelektrolyten (Fig. 8), sowie der Anstieg von K_2 bei Methylierung der SO_3H -Gruppe (Fig. 9). Bei hohen Konzentrationen des Grundelektrolyten steigt die Sorption infolge zunehmender Blockierung der SO_3H -Gruppe an. Die Aufnahme anionischer Kom-

plexe durch sulfonsaure Kationenaustauscher ist deshalb für den Bereich hoher Konzentrationen der äusseren Lösung charakteristisch.

DANK

Der Autor dankt Frau S. Wittmar für experimentelle Mitarbeit, sowie Herrn Dr. H. Schelhorn für die Herstellung des methylierten Produktes.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Sorption von $Tl(III)$ aus HBr wird an vier Serien von makroporösen, sulfonsauren Kationenaustauschern unterschiedlicher Kapazität untersucht. Aus den Ergebnissen kann man schlussfolgern, dass die SO_3H -Gruppe die Sorption anionischer Komplexe durch Kationenaustauscher behindert. Die Bildung von Ionenassoziaten des Typs $[RSO_3H_2]^+ [TlBr_4]^-$ konnte nicht bestätigt werden.

LITERATUR

- 1 G. Pfrepper, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 133.
- 2 G. Pfrepper, *Z. Chem.*, 13 (1973) 67.
- 3 Wan Fu-Zjun, Ju. W. Norsejew, W. A. Chalkin und Tschao Tao-Nan, *Radiokhimija*, 5 (1963) 661.
- 4 J. Kennedy, J. Morriot und V. J. Wheeler, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22 (1961) 269.
- 5 G. Pfrepper und L. T. Chi, *J. Chromatogr.*, 44 (1969) 594.