

CHROM. 14,380

## IONENAUSTAUSCH BEI HOHEN KONZENTRATIONEN DER LÖSUNG

### VII. EINFLUSS VON ORGANISCHEN SOLVENZIEN AUF DIE SORPTION VON ANIONISCHEN KOMPLEXEN DURCH STYROL-DIVINYLBENZOL-COPOLYMERISATE

GERD PFREPPER

*Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung der AdW der D.D.R., 7050 Leipzig (D.D.R.)*  
(Eingegangen am 15. September 1981)

---

#### SUMMARY

*Ion exchange at high concentrations of the mobile phase. VII. The influence of organic solvents on the sorption of anionic complexes by styrene-divinylbenzene copolymers*

The influence of different solvents such as methanol, ethanol, isopropanol, *n*-butanol, glycol, glycerol, acetone, methyl ethyl ketone, acetonitrile, dioxane, pyridine and glacial acetic acid upon the sorption of  $\text{TlBr}_4^-$  complexes by styrene-divinylbenzene copolymer is investigated.

In the presence of a solvent with a concentration  $\geq 2 M$  a decrease of the distribution coefficient and of the selectivity of the sorption of the  $\text{TlBr}_4^-$  complexes can be observed.

The mechanism is discussed.

---

#### EINLEITUNG

Die Sorptionseigenschaften von Ionenaustauschern können durch organische Solvenzien beeinflusst werden. Dabei gibt es charakteristische Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Ionen, die in vielen Fällen zur Verbesserung von Trennprozessen genutzt werden können<sup>1-5</sup>. In wässrig-organischen Systemen führt eine Erhöhung des Solvensgehaltes generell zu einer Zunahme der Ion-Ion-Wechselwirkung, d.h. der Wechselwirkung der zu sorbierenden Ionen mit den Coionen in der Lösung (Komplexbildung) bzw. mit den Festionen im Ionenaustauscher. Ausserdem erfolgt unter dem Einfluss des Lösungsmittels die Zerstörung der Wasserstruktur<sup>6,7</sup>.

In Systemen, in denen die Wechselwirkung der zu sorbierenden Ionen mit den Coionen vernachlässigt werden kann, beobachtet man im allgemeinen einen Anstieg des Verteilungskoeffizienten  $K_d$  mit den Solvensgehalt infolge Zunahme der Ion-Festion-Wechselwirkung.

In Systemen, in denen die Komplexbildung der zu sorbierenden Ionen mit den Coionen der Lösung eine Rolle spielt, beobachtet man je nach der Stärke der Kom-

plexbildung eine unterschiedliche Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom Solvensgehalt. In Kationenaustauschern durchläuft  $K_d$  für eine Reihe von Ionen mit schwacher Komplexbildung bei konstanter Coionenkonzentration und wachsendem Solvensgehalt ein Maximum, im Fall starker Komplexbildung nimmt  $K_d$  generell ab. In Anionenaustauschern beobachtet man in Systemen mit schwacher Ion-Coion-Wechselwirkung eine Zunahme von  $K_d$  mit dem Solvensgehalt, oder es wird ein Maximum von  $K_d$  durchlaufen. Bei starker Ion-Coion-Wechselwirkung nimmt die Sorption mit dem Solvensgehalt ab. Zur Interpretation des Solvenseinflusses wird in diesem Fall die Bildung von Assoziaten zwischen den Komplexionen und den Solvensmolekülen<sup>3,4</sup> bzw. die Selektivitätsänderung durch Zerstörung der Wasserstruktur<sup>7,8</sup> angenommen.

Zum Studium des Solvenseinflusses auf das Sorptionsverhalten grosser hydrophober Anionen, speziell zur Rolle der Wasserstruktur bei der Selektivität, sind Copolymerisate auf Basis Styrol-Divinylbenzol (DVB) besonders geeignet, da sie keine funktionelle Gruppe haben und deshalb die Ion-Festion-Wechselwirkung vernachlässigt werden kann. In der vorliegenden Untersuchung wurde die Sorption von  $\text{TlBr}_4^-$ -Ionen durch ein makroporöses Copolymerisat vom Typ Wofatit Y29/1 in Gegenwart verschiedener organischer Solvenzien studiert. Auf Grund der hohen Stabilität der  $\text{TlBr}_4^-$ -Ionen kann auch der Einfluss des Solvens auf die Komplexbildung vernachlässigt werden.

In der Literatur sind Daten über die Sorption anionischer Komplexe durch Polymere aus solvenshaltigen Lösungen nicht bekannt.

#### EXPERIMENTELLES

Als Sorbens wurde Wofatit Y29/1, ein makroporöses Copolymerisat auf der Basis Styrol-DVB, verwendet, mit einem DVB-Anteil von 60%, einer spezifischen Oberfläche von 470 m<sup>2</sup>/g, einer relativen Porosität von 0.65–0.8 cm<sup>3</sup>/g und einem mittleren Porendurchmesser von 2.8 nm. (Versuchsprodukt vom VEB Chemiekombinat Bitterfeld, D.D.R., Forschungsgruppe Ionenaustauscher, siehe auch Lit. 10.)

Die Verteilungskoeffizienten wurden mittels batch-Technik und mit <sup>204</sup>Tl als Tracer bestimmt. 200 mg des lufttrockenen Sorbens wurden in einen 100-ml Erlenmeyerkolben eingewogen und über Nacht mit 20 ml Methanol vorgequollen. Anschliessend wurde vom Methanol restlos abdekantiert, 25 ml der zu untersuchenden Lösung sowie 1 ml getracierter Tl(III)-Lösung (0.1 mg Tl/ml) zupipettiert und zur Gleichgewichtseinstellung eine Woche geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Harzes wurde die Tl(III)-Konzentration der Lösung gegen einen Aktivitätsstandard mit einem Flüssigkeitszählrohr VA-Z-430 und einem Strahlungsmessplatz, bestehend aus VA-V-100, VA-G-120 und VA-G-24A (VEB Messelektronik Dresden, D.D.R.) gemessen.

Die Messung des statischen Wertes der Oberflächenspannung erfolgte mit einem Tensiometer nach Dognon-Abribat (Prolabo, Paris), das nach dem Prinzip der Adhäsionswaage mit einem Platinblech als Abreisskörper arbeitet. Zur Messung wurde ein Flüssigkeitsvolumen von 50 ml eingesetzt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Frühere Untersuchungen hatten gezeigt, dass Tl(III) aus HBr durch Styrol-DVB-Copolymerisate je nach deren spezifischer Oberfläche mit  $K_d$ -Werten von  $10^3$ – $10^4$  ml/g aufgenommen wird. Die Sorption hat bei einer HBr-Konzentration von  $\approx 2$  M ein Maximum. Zur Interpretation wurde angenommen, dass die hydrophoben  $\text{TlBr}_4^-$ -Ionen an der Polymeroberfläche in Form von  $\text{HTlBr}_4$ -Molekülen adsorbiert werden<sup>9,10</sup>. Die Selektivität dieses Prozesses wird im wesentlichen vom Grad der Störung der Wasserstruktur der äusseren Lösung bestimmt.

Zum Studium des Einflusses von organischen Solvenzien auf die Sorption an Polymeroberflächen wurde eine Reihe von Solvenzien eingesetzt, die in einem weiten Konzentrationsbereich mit 2 M HBr mischbar sind.

Die Ergebnisse sind in den Fig. 1 und 2 graphisch dargestellt. Daraus ergeben sich die folgenden Befunde:

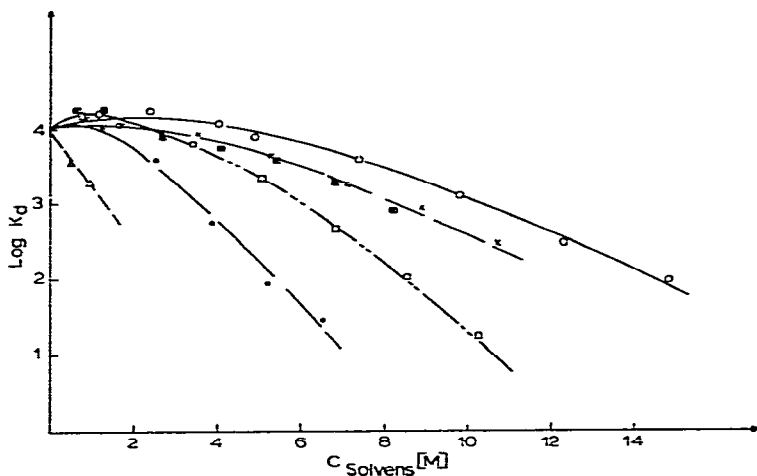


Fig. 1. Sorption von Tl(III) aus 2 M HBr durch Wofatit Y29/1 in Gegenwart verschiedener Alkohole.  $\circ$  = Methanol;  $\Delta$  = *n*-Butanol;  $\square$  = Äthanol;  $\times$  = Glykol;  $\bullet$  = Isopropanol;  $\blacksquare$  = Glycerin.

(1) Im Bereich geringer Solvenskonzentrationen von  $\leq 2$  M, entsprechend einem Molenbruch des Solvens von  $x_s \leq 0,04$ , nimmt mit Ausnahme von Isopropanol, *n*-Butanol, 1,4-Dioxan und Eisessig die Sorption zu.

(2) Bei Solvenskonzentrationen von  $> 2$  M beobachtet man in allen Fällen eine starke Abnahme von  $K_d$ , d.h. der Selektivität der Sorption von  $\text{TlBr}_4^-$ -Ionen.

(3) In der homologen Reihe der Alkohole nehmen die  $K_d$ -Werte mit der Kettenlänge des organischen Restes ab, das gilt auch für die untersuchten Ketone.

Die Übereinstimmung dieser Befunde mit den für die Sorption von  $\text{TlBr}_4^-$ -Komplexen an sulfonsauren Kationenaustauschern bzw. für die Sorption der Chlorokomplexe verschiedener Metallionen an Anionenaustauschern erhaltenen Ergebnissen weist darauf hin, dass die Ursachen für den Selektivitätsverlust dieser Systeme bei hohen Solvenskonzentrationen die gleichen sind<sup>2,5</sup>.

Betrachten wir zunächst den Zustand der Sorbensphase: Die Donnan-Koeffizienten des Grundelektrolyten HBr von  $\approx 1$  im Konzentrationsbereich von 0.1–7.6

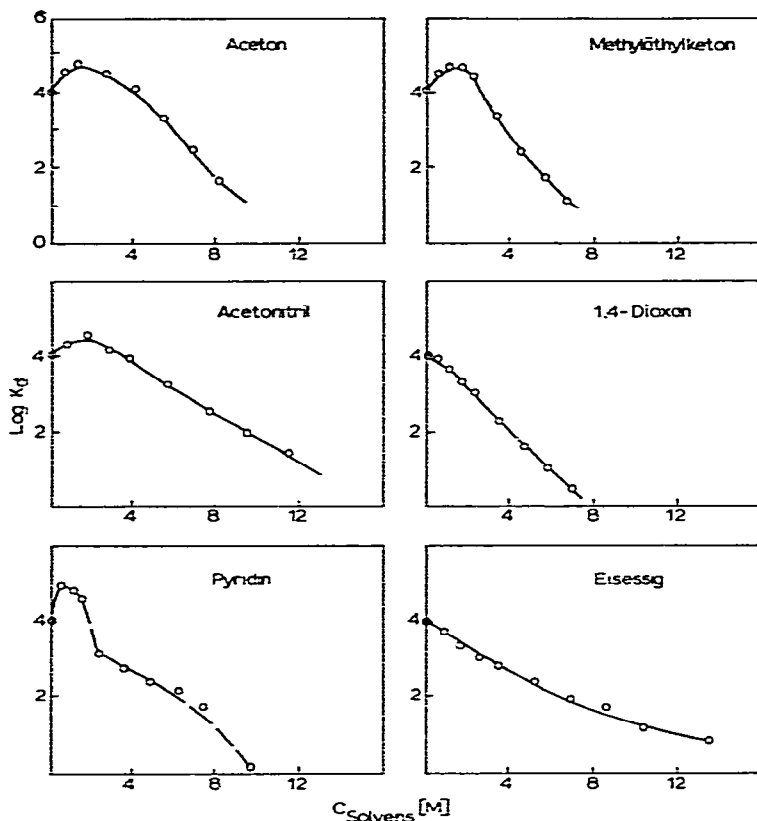


Fig. 2. Sorption von Tl(III) aus 2 M HBr durch Wofatit Y29/1 in Gegenwart verschiedener Solvenzien.

M HBr zeigen, dass an der Polymeroberfläche keine Anreicherung von HBr stattfindet<sup>9</sup>.

Über die Sorption von Alkoholen aus wässrig-alkoholischen Lösungen durch makroporöse Copolymerisate auf Basis von Styrol-DVB wurde in der Literatur berichtet<sup>12</sup>. Das dabei verwendete Sorbens hatte mit einer spezifischen Oberfläche von 505 m<sup>2</sup>/g ähnliche Eigenschaften wie Wofatit Y29/1. In Fig. 3 sind die Sorptionsisothermen für einige Alkohole dargestellt, die auf der Grundlage der in dieser Arbeit angegebenen Daten errechnet wurden. Man erkennt, dass die Sorption von Äthanol zu *n*-Butanol stark zunimmt. Die  $K_d$ -Werte betragen für Äthanol 1.0–1.6 ml/g, *n*-Propanol 10–15 ml/g und *n*-Butanol 66–90 ml/g. Die Sättigungskapazität von 3.4–3.9 mmol/g, die bei den drei untersuchten Alkoholen gleich ist, wird dementsprechend bei *n*-Butanol bereits bei Solvenskonzentrationen von 0.1 M ( $\approx 1\%$ , v/v), bei *n*-Propanol von  $\leq 1$  M ( $\approx 8\%$ , v/v) und bei Äthanol erst bei  $\approx 5$  M ( $\approx 30\%$ , v/v) erreicht. Bei den angegebenen Konzentrationen ist die Sorbensoberfläche dann mit einer monomolekularen Schicht von Solvensmolekülen bedeckt (22–23 Å<sup>2</sup>/Molekül). Die Sorbensphase geht mit Erreichung dieser Sättigungskonzentration in einen stationären Zustand über, der durch konstante Werte für die HBr-Konzentration, die Solvenskonzentration an der Oberfläche und die Quellung charakterisiert ist.

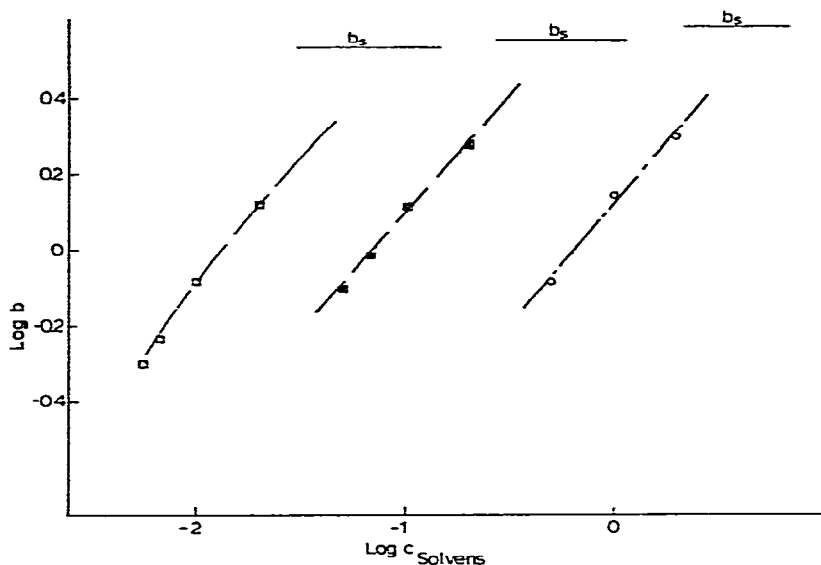


Fig. 3. Sorption von Alkoholen durch ein makroporöses Styrol-DVB-Copolymerisat nach Schneider *et al.*<sup>12</sup>.  $\circ$  = Äthanol;  $\blacksquare$  = *n*-Propanol;  $\square$  = *n*-Butanol.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch für Anionenaustauscher erhalten. Anionenaustauscher nehmen in Kontakt mit wässrig-alkoholischen Lösungen bei einem Molenbruch des Solvens von  $x_s < 0.2$  bevorzugt Alkohol auf. Bei Solvenskonzentrationen von  $x_s 0.2-0.8$  tritt auch hier eine gewisse Sättigung der Harzphase mit Alkohol ein<sup>13</sup>.

In Fig. 4 sind die  $\sigma$ -Werte der eingesetzten Solvensgemische dargestellt. Daraus folgen die oberflächenaktiven Eigenschaften der verschiedenen Solvenzien. In der homologen Reihe der Alkohole erkennt man die Korrelation der Oberflächenspannung mit der Sorption des Solvens auf der Polymeroberfläche bzw. der desorbierenden Wirkung auf die TI(III)-Sorption.

Aus dem bisher Gesagten ergeben sich für den Zustand der Sorbensphase zwei Bereiche.

Bei geringen Solvenskonzentrationen wird das Solvens auf der Sorbensoberfläche bis zur Sättigung angereichert, wobei die Sättigungskonzentration solvensspezifisch bei unterschiedlichen Gleichgewichtskonzentrationen der Lösung erreicht wird. In diesem Bereich beobachtet man eine Zunahme des  $K_d$ -Wertes von TI(III), da dabei infolge der gegenüber 2 M HBr geringeren Oberflächenspannung der solvenshaltigen Lösungen die sorbierende Polymeroberfläche geringfügig zunimmt, was sich z.B. in einem erhöhten Quellungswert ausdrückt<sup>10</sup>. Ausserdem wird durch den Aufbau einer Solvensschicht auf der Polymeroberfläche der Einbau der hydrophoben HTIBr<sub>4</sub>-Moleküle begünstigt. Bei Solvenzien, wie Isopropanol und *n*-Butanol, bei denen die Sättigungskonzentration infolge ihrer stark oberflächenaktiven Eigenschaften bereits bei Solvenskonzentrationen von  $\leq 5\%$  (v/v) erreicht wird, konnte ein Anstieg von  $K_d$  experimentell nicht gefunden werden.

Nach Erreichen der Sättigungskonzentration des Solvens auf der Polymerober-

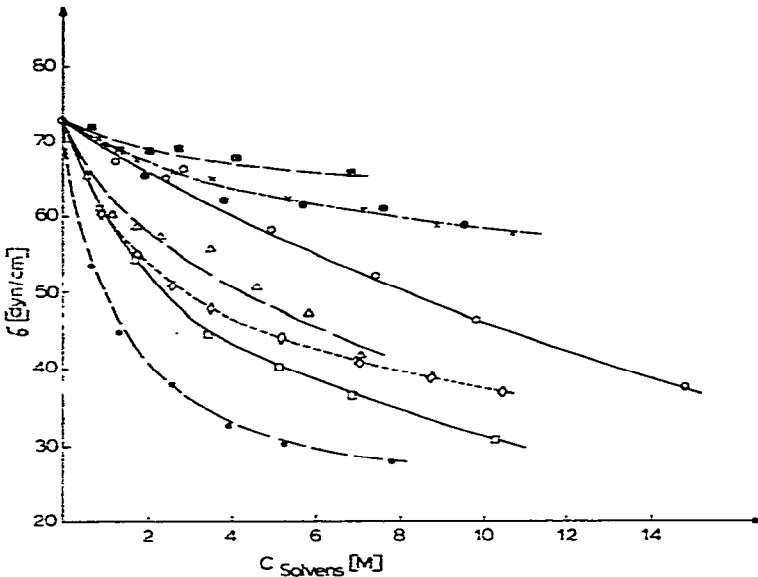


Fig. 4. Abhängigkeit der Oberflächenspannung von 2 M HBr von der Konzentration verschiedener Solvenzien.  $\circ$  = Methanol;  $\blacksquare$  = Glycerin;  $\square$  = Äthanol;  $\triangle$  = Dioxan;  $\odot$  = Acetonitril;  $\times$  = Glykol;  $\diamond$  = Eisessig.

fläche, d.h. des stationären Zustandes, müssen alle Sorptionseffekte den Strukturveränderungen in der äusseren Lösung zugeordnet werden. Mit zunehmender Solvenskonzentration wird in diesem Bereich infolge der fortschreitenden Zerstörung der Wasserstruktur der Einbau der hydrophoben  $TlBr_4^-$ -Ionen in die äussere Lösung erleichtert. Das führt zwangsläufig zur Abnahme von  $K_d$ , was gleichbedeutend mit einer Verringerung der Selektivität des Systems ist. In Anionenaustauschern erfolgt unter diesen Bedingungen eine Selektivitätsumkehr, vor allem auch durch die Zunahme der Ion-Festion-Wechselwirkung<sup>14</sup>.

Dieses Ergebnis macht noch einmal deutlich, dass die Aufnahme von anionischen Komplexen vom Typ  $MX_4^-$  ( $M = Tl(III), Au(III), Fe(III), X = Cl^-, Br^-, J^-$ ) durch makroporöse Copolymerisate aus Styrol-DVB und Kationenaustauscher ein Adsorptionseffekt ist, der in erster Linie durch den hydrophoben Charakter dieser Anionen bedingt ist.

Zur Interpretation der desorbierenden Wirkung organischer Solvenzien in den hier untersuchten Systemen ist es nicht notwendig, die Bildung von Assoziaten zwischen  $HTlBr_4$  und dem Solvens anzunehmen, deren Existenz insofern wenig wahrscheinlich ist, da experimentelle Untersuchungen in den Systemen HCl-Äthanol und HCl-*n*-Propanol gezeigt haben, dass bis zu Gehalten von 80% (v/v) Alkohol HCl vollständig dissoziiert vorliegt<sup>15,16</sup>.

Für den praktischen Einsatz von organischen Polymeren zur Sorption und Trennung von Anionen und anionischen Komplexen ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Elution mit wässrig-solvenshaltigen Lösungen besonders effektiv ist.

## ZUSAMMENFASSUNG

Der Einfluss verschiedener Solvenzien, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, *n*-Butanol, Glykol, Glycerol, Aceton, Methylethylketon, Acetonitril, Dioxan, Pyridin und Eisessig auf die Sorption von  $TlBr_4^-$ -Komplexen durch Styren-Divinylbenzen-Copolymerisate wird untersucht.

In Gegenwart der Solvenzien beobachtet man bei Konzentrationen von  $\geq 2 M$  eine Abnahme des Verteilungskoeffizienten bzw. der Selektivität der Sorption der  $TlBr_4^-$ -Komplexe.

Der Mechanismus wird diskutiert.

## LITERATUR

- 1 J. S. Fritz und Th. A. Rettig, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1562.
- 2 I. Hazan und J. Korkisch, *Anal. Chim. Acta*, 32 (1965) 46.
- 3 J. Korkisch und S. S. Ahluwalia, *Anal. Chim. Acta*, 34 (1966) 308.
- 4 J. Korkisch und S. S. Ahluwalia, *Anal. Chem.*, 38 (1966) 497.
- 5 J. S. Fritz und M. L. Gillette, *Talanta*, 15 (1968) 287.
- 6 H. S. Frank und M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, 13 (1945) 507.
- 7 R. M. Diamond und D. K. Whitney, in J. A. Marinsky (Herausgeber), *Ion Exchange. Vol. 1*, Marcel Dekker, New York, 1966, p. 297.
- 8 G. E. Janauer und I. M. Turner, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 2194.
- 9 G. Pfrepper, *Z. Chem.*, 13 (1973) 67.
- 10 G. Pfrepper, *J. Chromatogr.*, 116 (1976) 407.
- 11 G. Pfrepper und L. T. Chi, *J. Chromatogr.*, 44 (1969) 594.
- 12 H. Schneider, G. C. Kresheck und H. A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 1310.
- 13 Y. Marcus und J. Naveh, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 591.
- 14 A. M. Phipps, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1769.
- 15 H. O. Spivey und Th. Shedlovsky, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 2165.
- 16 M. Goffredi und Th. Shedlovsky, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 2182.