

Chelataustauscher auf Oxinbasis*

1. Mitteilung

Von

H. Bernhard** und **F. Grass**

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien und dem Atominstitut der Österreichischen Hochschulen

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 31. März 1967)

In dieser Arbeit wird die Herstellung von Chelataustauschern auf Oxinbasis durch Vernetzung von Oxinaten mit Furfurol und Resorcin beschrieben. Mit Hilfe der Verteilungskurven wird gezeigt, daß die Selektivität der Chelataustauscher durch Zusatz bestimmter Ionen, wie Ba und Al, bei der Herstellung der Harze beeinflußt werden kann.

The preparation of chelate resins on the basis of metal oxinates cross-linked with furfural and resorcinol is given in this paper. By means of the distribution coefficients it is shown, that the selectivity of chelate resins depends on the addition of certain ions, e.g. Ba and Al during the preparation.

1. Einleitung

Seit *Lillin*¹ 1954 über Versuche berichtete, 8-Hydroxychinolin („Oxin“) mit Resorcin und Formaldehyd zu einem Austauscher zu vernetzen, haben verschiedene Autoren Chelataustauscher auf Oxinbasis hergestellt. 1955 beschrieb *Parish*² ein solches Oxinharz, das aber wegen seiner kleinen Kapazität und seiner geringen Austauschgeschwindigkeit keine große Bedeutung erlangen konnte. Die Arbeiten von *Kennedy*, *Lane* und *Wil-*

* Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Aus der Dissertation von *H. Bernhard*, Univ. Wien 1965.

¹ *H. V. Lillin*, *Angew. Chem.* **66**, 649 (1954).

² *J. R. Parish*, *Chem. and Ind.* **1955**, 386.

liams³, von *Pennington* und *Williams*⁴ und von *Dinstl*⁵ dienten als Ausgangspunkte für unsere Untersuchungen. Bei all diesen Harzen diente Formaldehyd als Kondensationsmittel und Resorcin zur dreidimensionalen Vernetzung. Während die anderen erwähnten Autoren die Kondensation in Natronlauge durchführten, verwendete *Dinstl*⁵ Barytlauge; das führte zu einer Einlagerung von Ba-Oxinat in das Harz, was sich in einer höheren Kapazität bemerkbar machte.

Ein Nachteil der bisher beschriebenen Harze liegt in der starken Quellung im Alkalischen. Die Na-Form der Harze zeigt ein etwa doppelt so großes Volumen als die H-Form. Diese Quellungsunterschiede machen die Austauscherharze für Säulenversuche praktisch unbrauchbar. In der vorliegenden Arbeit wurde an Stelle des Formaldehyds Furfurol als Kondensationsmittel verwendet, was die Verwendung der Harze für Säulenoperationen ermöglichte⁶.

2. Problemstellung

Die Struktur einer großen Anzahl von Oxinaten wurde in den letzten Jahren aufgeklärt⁷⁻¹¹. Aus diesen Arbeiten ergibt sich allgemein, daß zweiwertige Ionen eine transplannare Struktur vorziehen (Abb. 1 b).

Dreiwertige Ionen lagern drei Oxinmoleküle in oktaedrischer Konfiguration an (Abb. 1 c). Von dieser Regel weichen nur die Oxinate der Ionen UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Th^{4+} und Sc^{3+} ab. Abb. 1 e zeigt die Struktur von Uranylloxinat nach *Bullwinkel* und *Noble*¹². Daneben existiert ein instabiles Uranyloxinat, dem die Struktur der Abb. 1 d zugeschrieben werden muß¹². Wird bei der Kondensation der Austauscherharze NaOH als Lösungsmittel

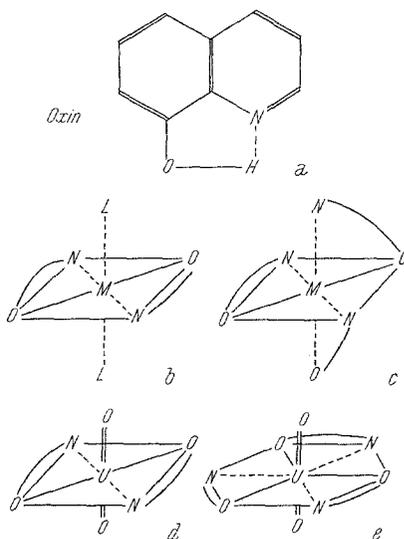


Abb. 1.

Struktur des Oxins und verschiedener Oxinate.
L = Lösungsmittelmolekül M = Metallion

³ *J. Kennedy, E. S. Lane* und *J. L. Williams*, *Appl. Chem.* **9**, 368 (1959).

⁴ *L. D. Pennington* und *M. B. Williams*, *Ind. Engng. Chem.* **51**, 759 (1959).

⁵ *Anita Dinstl*, Dissert. Universität Wien, 1963.

⁶ *H. Bernhard* und *F. Grass*, *Mikrochim. ichnoanal. Acta* [Wien] **1966**, 426.

⁷ *J. Liu* und *J. Bailar*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 5432 (1951).

⁸ *R. Kruh* und *C. W. Duggins*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 806 (1955).

⁹ *A. L. Kiss*, *Acta chim. Acad. Sci. Hung.* **5**, 1 (1954).

¹⁰ *W. Biltz, H. Jakobi* und *H. Tilk*, *Z. anorg. Chem.* **201**, 1 (1931).

¹¹ *J. Csaszar*, *Acta chim. Sci. Hung.* **32**, 437 (1962).

¹² *E. P. Bullwinkel* und *P. Noble jun.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2955 (1958).

verwendet, so wird Na-Oxinat ins Harz eingelagert, was eine statistische Verteilung der Oxingruppe im Harz bewirkt. Durch Vernetzung bereits vorgebildeter Oxinate sollte die Anordnung der Oxinmoleküle zueinander im Austauscher je nach der Struktur des Oxinates bestimmt sein. Die Selektivität eines Austauschers, der mit einem transplanaren Oxinat vernetzt wurde, sollte sich von der eines solchen unterscheiden, der mit einem oktaedrischen Oxinat vernetzt wurde. In der vorliegenden Arbeit wurde daher der Einfluß der bei der Kondensation vorgelegten Chelatstruktur auf die Eigenschaften des Austauscherharzes, insbesondere auf die Selektivität, untersucht.

Experimenteller Teil

3.1. Herstellung der Oxinatharze

29 g 8-Hydroxychinolin (0,2 Mol) wurden mit 100 ml Wasser und 35 ml 6*n*-NaOH (0,2 Mol) verrührt. Dabei bildete sich ein gelber, dicker Brei. Nach Zugabe von 50 g frisch destill. Furfurol (0,5 Mol) setzte die Reaktion ein. Das Gemisch löste sich zu einer braunen Lösung, deren Farbe sich mit der Zeit weiter vertiefte. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt. Sobald sich auf der Oberfläche eine dünne Haut bildete, wurde die Lösung mit 22 g Resorein (0,2 Mol) und einer Lösung von 0,1 Mol eines zweiwertigen oder 0,07 Mol eines dreiwertigen Ions versetzt. Dabei bildeten sich zähe Brocken, die durch Zusatz von weiteren 25 g Furfurol wieder in Lösung gebracht wurden. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch in einer Polyäthylflasche 24 Stdn. geschüttelt. Durch Bestrahlung mit einer IR-Lampe wurde die Temp. auf etwa 35° bis 40° gehalten.

Anschließend wurde das Gemisch am Wasserbad zur Trockne eingedampft, was mehrere Tage in Anspruch nahm. Die Harze waren hart und spröde und konnten nur mit Mühe zerstoßen werden. Nach dem Sieben wurden die Harze mit *n*-HCl und *n*-NaOH abwechselnd mehrere Male gewaschen, bis die Lösung farblos blieb.

Nach diesem Verfahren hergestellte Harze erwiesen sich als säurefest und konnten für Säulenfüllungen verwendet werden. Nach dem Quellen in Lauge wurden sie verwendet.

Bei der Kondensation ist es vorteilhaft, das Metallsalz in alkal. homogener Lösung zuzusetzen. Auf diese Weise wurden ein Ba-Harz (Barytlauge) und ein Al-Harz (Aluminat) hergestellt. Durch Zugabe der entsprechenden Metallsalze wurden außerdem ein Zirkonyl-, ein Uranyl- und ein Cer-Harz erhalten, bei

Tabelle 1. Analytische Kapazität verschiedener Al-Harze in Abhängigkeit von der Herstellung

	% N (Mikroanalyse*)	Kapazität (mval/g)
geschüttelt	1,49	1,06
ungeschüttelt	1,28	0,91

* Herrn Dr. J. Zak vom Mikrolabor des Instituts für physikal. Chemie der Universität Wien danken wir für diese Bestimmungen.

deren Herstellung jedoch ohne Rücksicht auf die entstandenen Hydrolyseprodukte in NaOH kondensiert wurde. Die erste Gruppe der Präparate soll im folgenden als „homogene Harze“, die zweite als „inhomogene Harze“ bezeichnet werden. Zum Vergleich wurde auch ein Furfurol—Resorcin-Harz synthetisiert, das kein Oxin enthielt.

Der Einfluß des Schüttelns bei der Synthese der Harze geht aus Tab. 1 hervor. Man sieht, daß das Schütteln eine Kapazitätserhöhung bewirkt.

3.2. Kapazitäten der Oxinatharze

Es wurde die Gesamtkapazität für Co mit der analytischen Kapazität, die aus dem N-Gehalt berechnet wurde, verglichen.

a) Analytische Kapazität. Sie betrug rund 1 mval/g trockenes Harz in der H-Form.

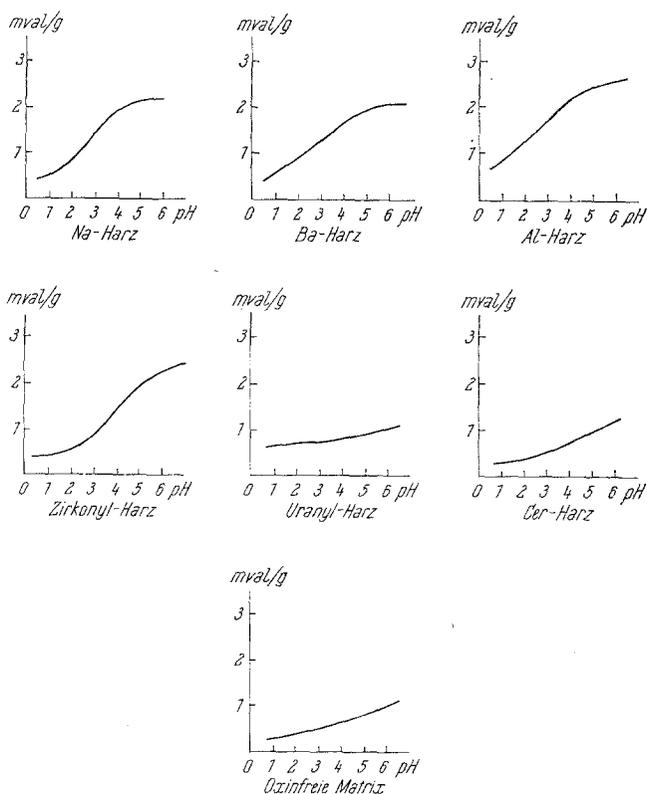


Abb. 2. Kapazitäten der verschiedenen Oxinatharze für Co

b) Gesamtkapazität für Co. Die Kapazitätsbestimmung wurde in Batchversuchen vorgenommen. Dazu wurde eine bestimmte Menge Austauscher mit einem Überschuß an Co geschüttelt und die Konzentrationsabnahme in der Lösung radiochemisch mit Hilfe von ^{60}Co bestimmt.

Reaktionslösungen: 1 m-Acetatpuffer verschiedener pH-Werte, die durch Zusatz von NaClO_4 auch 1-molar an Na gemacht wurden. pH-Werte unter 2,5 wurden mit HClO_4 eingestellt.

3*m*-Co-Nitratlösung, die mit ⁶⁰Co markiert war.

7 ml Austauscher in der Na-Form wurden mit Acetatpuffer des betreffenden pH ins Gleichgewicht gebracht und nach dem Absaugen der Lösung mit 6 ml Acetatpuffer und 1 ml 3*m*-Co-Lösung versetzt. Zur Gleichgewichtseinstellung wurde 25 Stdn. geschüttelt. Die Co-Konzentration wurde durch Messung mit einer γ -Szintillationssonde bestimmt und das pH nochmals gemessen. Abb. 2 gibt einen Überblick über die gemessenen Kapazitäten. Bei pH 6 erreichen die Kurven eine Sättigung, wobei ein Kapazitätswert von rund 2 mval/g erreicht wurde. Dieser Wert liegt doppelt so hoch als der analytischen Kapazität an Oxin entsprach. Rund 1 mval der Kapazität stammt also nicht aus den Oxingruppen. Für diese Restkapazität kommen vor allem Phenol- und Carboxylgruppen in Betracht. Durch Oxydation des Furfurols zu β -Formylacrylsäure während der Polymerisation sowie durch Luftoxydation während der Nachbehandlung am Wasserbad können Carboxylgruppen entstehen. Die Annahme, daß der Hauptteil der Überschußkapazität daher aus der Anwesenheit von Carboxylgruppen stammt, wird durch eine breite C=O-Bande im IR-Spektrum gestützt.

Vergleicht man die Kapazitäten verschiedener Harze untereinander, so sieht man, daß die Kapazitätswerte bei den Harzen aus Ce- und Uranyloxinat beträchtlich tiefer liegen als die der übrigen Harze. Diese Tatsache findet ihre Erklärung bei der Untersuchung der Quellung.

3.3. Quellung der Harze

Die Harze wurden mit einem Puffer von pH 4 ins Gleichgewicht gesetzt. Die Pufferlösung war 1*m* an Acetat und 1*n* an Na (s. 3.2.). Nach mehrtäg. Schütteln wurde die Lösung abgesaugt und das Gewicht der Austauscher bestimmt. Durch Vergleich mit den Trockengewichten wurde der Wassergehalt berechnet. Tab. 2 zeigt die Meßergebnisse.

Tabelle 2. Quellungsvermögen der Oxinatharze

Harz	Wassergehalt in %
Na-Oxinat-Harz	72,0
Ba-Oxinat-Harz	79,2
Zr-Oxinat-Harz	73,0
Al-Oxinat-Harz (geschüttelt)	79,3
Al-Oxinat-Harz (ungeschüttelt)	76,4
Uranyloxinatharz	65,2
Ce-Oxinat-Harz	60,8
oxinfreies Harz	63,9

Aus den Messungen ist ersichtlich, daß die Harze mit geringer Kapazität auch geringe Quellung zeigen.

3.4. Austauschgeschwindigkeit

Die Gleichgewichtseinstellung wurde mit einer 0,01*n*-La(NO₃)₃-Lösung, die mit ¹⁴⁰La markiert war, verfolgt. Ein ml dieser Lösung wurde zusammen mit 6 ml 1*n*-Acetatpuffer von pH 4 und 1 g Na-Harz in der Na-Form geschüttelt. Nach verschiedenen Zeiten wurden 10 μ l-Proben entnommen und die

Aktivität an einem Einkanalsspektrometer der Fa. Nuclear Chicago, Modell 132, bestimmt. Abb. 3 zeigt die Kinetik des Austauschvorganges. Die Austauschgeschwindigkeit ist erwartungsgemäß klein. Die Halbwertszeit beträgt 20 Min.

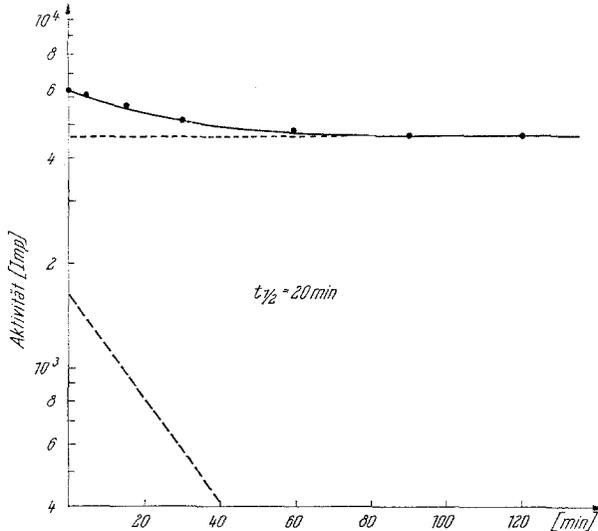


Abb. 3. Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung des Ionenaustausches

3.5. Selektivität

3.5.1. Bestimmung der Verteilungskoeffizienten

Die Austauscher wurden mit n -NaOH in die Na-Form gebracht und anschließend in 7-ml-Portionen in Polyäthylenfläschchen eingefüllt. Als Pufferlösungen dienen Acetatpuffer, die $1n$ an Acetat und $1n$ an Na waren (s. 3.2.). Die Konzentrationen der Testionen waren (soweit nicht trägerfreie Nuklide verwendet wurden) $0,007m$, so daß für die Einstellung des Donnan-gleichgewichtes sowie für die Quellung außer dem pH nur der stets gleich große Überschuß an Na von Bedeutung war. Die Na-Konzentrationen wurde daher bei allen pH-Werten konstant gehalten. pH-Werte unter 3 wurden mit HClO_4 eingestellt. Je 7 ml Austauscher wurden mit 6 ml Pufferlösung und 1 ml einer $0,05m$ -Lösung des zu untersuchenden Metallions (bzw. 1 ml der trägerfreien Lösung des zu messenden Radionuklids) versetzt. Die Proben wurden 25 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurde das pH gemessen und die Konzentration des Metallions bestimmt.

Folgende analytische Methoden wurden verwendet:

3.5.2. Radioaktiv markierte Elemente

Die Elemente Na, Cs, Sr, Y, Ru, Tm, Co, Np und Ce wurden radioaktiv indiziert und die Konzentration durch Aktivitätsmessung bestimmt. Die verwendeten Isotopen waren:

^{22}Na γ 1,28 MeV

^{137}Cs γ 0,66 MeV

^{40}Sr β 0,54 MeV

$^{40}\text{Y}^*$ β 2,27 MeV

$^{106}\text{Ru}^*$

$^{106}\text{Rh}^*$ γ 0,51; 0,62 MeV

^{170}Tm γ 0,08 MeV

^{60}Co γ 1,17, 1,33 MeV

$^{239}\text{Np}^*$ γ 0,045, 0,49 MeV

^{144}Ce γ 0,13, 0,08 MeV

* Die mit Stern bezeichneten Ionen wurden als trägerfreie Radionuklide zugesetzt.

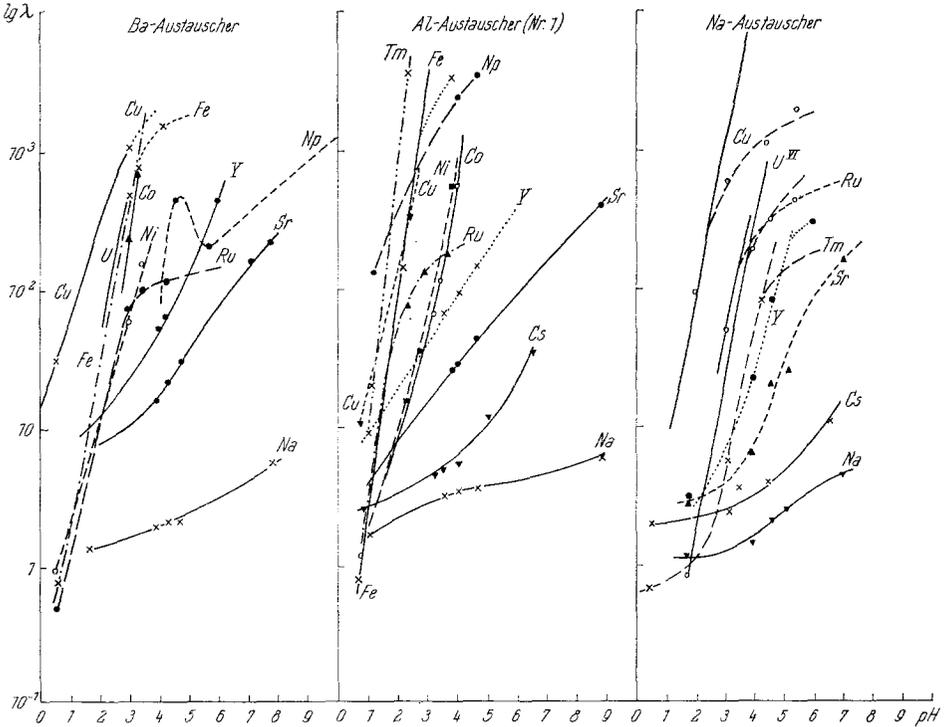


Abb. 4. Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH der Lösung für die homogenen Harze (Na-, Ba- und Al-Harz)

3.5.2.1. γ -Strahler

Die Messung der Aktivität der Lösung erfolgte nach Zentrifugieren und Abpipettieren von jeweils 5 ml Probelösung in Polyäthylengefäße auf einem Einkanal-Gamma-Spektrometer (Firma Nuclear Chicago, Modell 130). Durch geeignete Diskriminierung wurde der Untergrund weitgehend ausgeschaltet.

3.5.2.2. β -Strahler

Die aktiven Lösungen wurden in Al-Schälchen eingedampft. Als Detektor wurde eine Sonde mit einem β -empfindlichen Plastikszintillator der Firma Nuclear Enterprise NE 102 verwendet. Die Pulse wurden in einem RCL-512-Kanal-Spektrometer analysiert. Die Diskriminatoren wurden so eingestellt,

daß mit Sicherheit nur ^{90}Y gezählt wurde. Die Messung unmittelbar nach Beendigung der Gleichgewichtseinstellung ergab die in der Lösung verbliebene Menge an ^{90}Y . Nach 5 Wochen wurden die Proben ein zweitesmal gemessen. Da sich in dieser Zeit das radioaktive Gleichgewicht von Sr und Y nahezu völlig eingestellt hatte, konnte diese zweite Messung direkt als Maßzahl für die Strontiumkonzentration gelten.

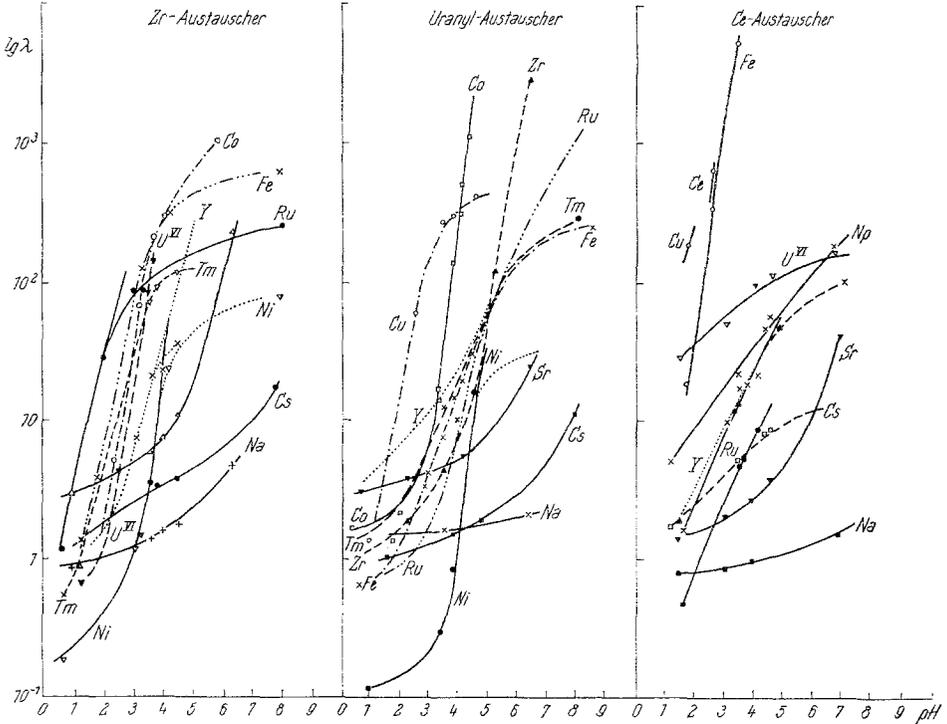


Abb. 5. Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH der Lösung für die inhomogenen Harze (Zr-, Uranyl- und Cer-Harz)

3.5.3. Kolorimetrische Bestimmungen

3.5.3.1. Uranylionen

Die Bestimmung erfolgte nach *Motosima* und *Hashitani*¹³ durch Extraktion von Uranyloxinat mit CHCl_3 .

3.5.3.2. Nickelbestimmung

Es wurden nach *Hall* und *Young*¹⁴ der Dimethylglyoximkomplex aus ammoniakal. Lösung mit CHCl_3 extrahiert.

3.5.3.3. Die Zirkoniumbestimmung erfolgt nach *Liebhalsky* und *Wenslow*¹⁵ durch Kolorimetrieren des Alizarinkomplexes.

¹³ K. Motosima und H. Hashitani, Z. anal. Chem. **178**, 49 (1960).

¹⁴ A. J. Hall und R. S. Young, Analyst **71**, 479 (1946).

¹⁵ H. A. Liebhalsky und E. H. Wenslow, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1776 (1960).

3.5.3.4. Eisenbestimmung

Fe(III) wurde nach Yoe¹⁶ mit Ferron bei pH 5 kolorimetriert.

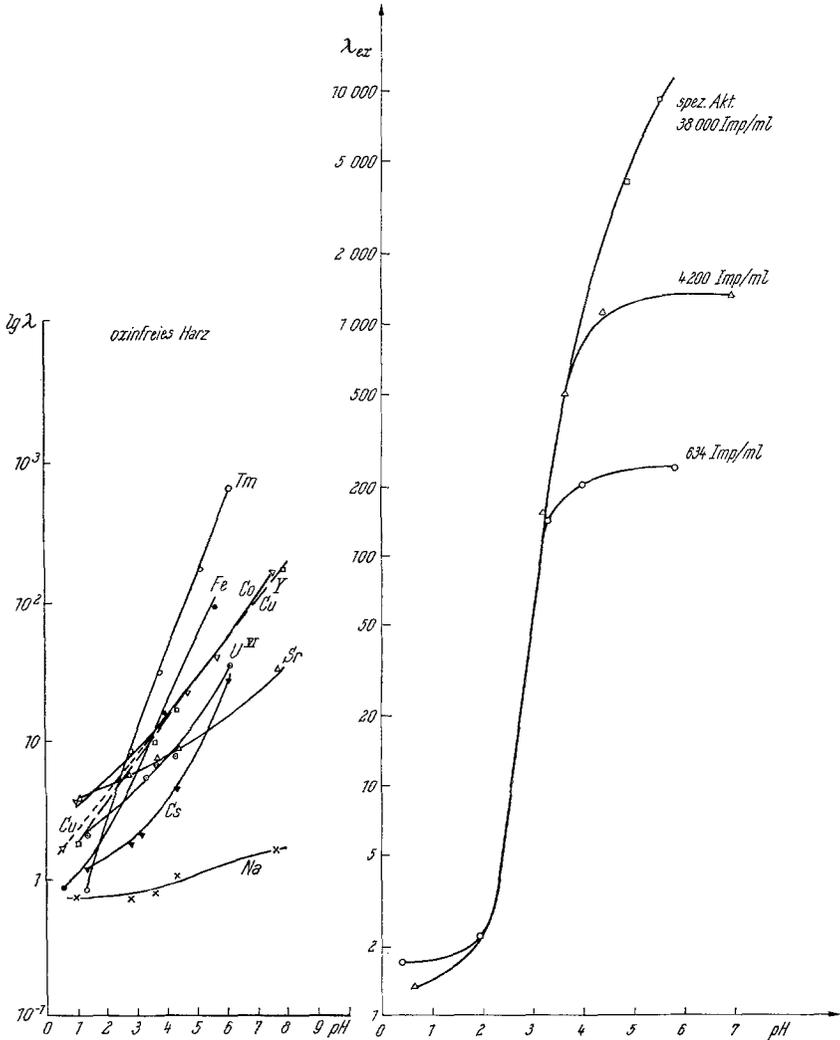


Abb. 6.

Abb. 7.

Abb. 6. Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit vom pH der Lösung für die oxinfreie Matrix

Abb. 7. Verteilungskoeffizient für Co(II) am Uranylharz in Abhängigkeit vom pH. Die Messungen erfolgten bei verschiedener spezifischer Aktivität

¹⁶ J. H. Yoe, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4139 (1932); A. Thiel und E. van Hengel, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 2491 (1937).

3.5.3.5. Kupferbestimmung

Kupfer wurde nach der Vorschrift von *Schachkeldjan*¹⁷ mit Benzidin bestimmt.

Die Abb. 4—6 zeigen die pH-Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten. Diese sollen in der Folge mit λ_{ex} bezeichnet werden („experimentelle Verteilungskoeffizienten“). Sie haben die Dimension ml/g.

3.5.4. Diskussion der Verteilungskurven

Im allgemeinen ergibt sich folgendes Bild: Die Kurven weisen im halblogarithmischen Maßstab einen geraden Mittelteil auf, werden aber sowohl bei kleinen als auch bei hohen λ_{ex} -Werten abgeflacht. Die Werte in saurer Lösung liegen nur wenig unter einem $\lambda_{\text{ex}} = 1$ und lassen sich gut reproduzieren. Überprüft man jedoch das Umbiegen bei hohen Verteilungskoeffizienten, so ergibt sich in fast allen Fällen, daß die Nachweisgrenze des Metallions erreicht ist. Daher wurden die Verteilungskoeffizienten unter gleichen Bedingungen für Co, markiert mit ⁶⁰Co, mehrmals bestimmt, nur wurden Lösungen verschiedener spezifischer Aktivität verwendet. Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 7 zusammengestellt. Man sieht, daß das Abflachen der Kurven bei hohen Verteilungskoeffizienten wenigstens teilweise auf die verminderte Meßgenauigkeit zurückgeht.

Zum weiteren Verständnis ist es jedoch nötig, theoretische Überlegungen anzustellen und die Verteilungskurven genauer zu diskutieren. Dies soll in der folgenden Arbeit geschehen.

Wir möchten nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. *F. Hecht* für die kritische Durchsicht dieser Arbeit herzlich zu danken.

¹⁷ *A. B. Schachkeldjan*, Z. anal. Chem. **81**, 139 (1930).