

KFK-134

KERNREAKTOR
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. B. H.
Verwaltung der Zentralbücherei
2. Juli 1963

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

März 1963

KFK 134

Institut für Radiochemie

Synthetische anorganische Ionenaustauscher
Literaturübersicht

Heinrich J. Schroeder



KERNREAKTOR
BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

März 1963

KFK 134

Institut für Radiochemie

SYNTHETISCHE ANORGANISCHE IONENAUSTAUSCHER

Literaturübersicht

KERNREAKTOR
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentraibücherei

von 2. Juli 1963

Heinrich J. Schroeder

Kernreaktor Bau-und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

- I. Einleitung

- II. Literatur
 - 1. Schwerlösliche Salze der Heteropolysäuren
 - 2. Schwerlösliche wasserhaltige Oxide
 - 3. Schwerlösliche Zr-, Ti-, Sn-bzw. Th-Verbindungen (ohne Oxide)
 - 4. Andere schwerlösliche Verbindungen
 - 5. Abkürzungen

- III. Autorenverzeichnis

KERNREAKTOR
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.
Verwaltung der Zentralbücherei

I. Einleitung

Synthetische schwerlösliche anorganische Stoffe mit ionenaustauschenden Eigenschaften, die praktische Anwendung bei Trennungen von Ionen bzw. Anreicherungen von Ionen aus Lösungen finden können, haben in den letzten Jahren ein steigendes Interesse gefunden. Besonders Aufmerksamkeit wurde diesen Verbindungen für Anwendungen in der Kerntechnik und Radiochemie entgegengebracht. Die Gründe hierfür sind hauptsächlich in der im Gegensatz zu den organischen Austauschern höheren Strahlenbeständigkeit und der möglichen Anwendung bei höheren Temperaturen und in der ausgeprägten Selektivität vieler anorganischer Stoffe zu suchen.

Mit dieser Zusammenstellung wurde versucht, im Rahmen der Zugänglichkeit möglichst vollständig die seit etwa 1950 erschienenen Arbeiten zu erfassen, in denen die Darstellung und die Eigenschaften solcher synthetischer schwerlöslicher anorganischer Substanzen, die ionenaustauschende Eigenschaften besitzen, beschrieben werden. Die bisher bekanntgewordenen Untersuchungen wurden hauptsächlich an schwerlöslichen wasserhaltigen Oxiden, schwerlöslichen Verbindungen von Zirkonium, Titan, Zinn und Thorium mit Phosphor, Molybdän und Wolfram, schwerlöslichen Salzen der Heteropolysäuren und einigen anderen Stoffen, wie z.B. BaSO_4 , ausgeführt.

Nicht in die Zusammenstellung aufgenommen wurden die Arbeiten, die sich mit Ionenaustausch an den schwerlöslichen Oxiden des Aluminiums, Siliziums, Eisens, Mangans bzw. Chroms befassen. Dies soll wegen der Schwierigkeiten bei der Sichtung dieser speziellen Literatur zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen. Untersuchungen, die sich nur mit der Adsorption von Ionen an anorganischen Festkörpern befassen, wurden nicht berücksichtigt.

Die Arbeiten sind unter folgenden Gesichtspunkten geordnet (Abschnitt II):

- 1.) Salze der Heteropolysäuren
- 2.) wasserhaltige schwerlösliche Oxide
- 3.) schwerlösliche Zr-, Ti-, Sn- bzw. Th-Verbindungen (mit Ausnahme der Oxide)
- 4.) andere schwerlösliche Verbindungen.

Die Arbeiten sind in den einzelnen Abschnitten alphabetisch nach den Verfasseramen geordnet. Der Inhalt der Arbeiten wird in Form eines Kurzreferates aufgeführt, um dem Leser eine erste Information zu geben.

Zum Abschluß des Abschnittes II sind 3 Arbeiten zitiert, die sich nicht in obiges Schema einordnen lassen; die eine Arbeit enthält im Rahmen einer Literaturübersicht über Ionenaustausch einige Hinweise auf anorganische Ionenaustauscher, die beiden anderen bringen Hinweise auf kommerziell hergestellte anorganische Ionenaustauscher.

In Abschnitt III sind die Autorennamen nach dem Alphabet unter Angabe der Seitenzahl, unter der die betreffende Literaturstelle nachgeschlagen werden kann, zusammengestellt.

Die Überschriften der zitierten Arbeiten sind stets in der Sprache angeführt, in der die Arbeit zur Verfügung stand. Bei Übersetzungen wird die Originalsprache angegeben.

Arbeiten, in denen Untersuchungen an mehreren Stoffen beschrieben werden, sind mehrfach -unter Hinweis auf den Abschnitt, in dem das Referat steht-aufgeführt.

Fräulein S. Rothe möchte ich für ihre Unterstützung bei der Zusammenstellung danken.

II. Literatur

1.) Schwerlösliche Salze der Heteropolysäuren

ALBERTI, G., GRASSINI, G.

J.Chromatog. 4, 423-425 (1960)

Chromatographic separation of alkalimetal-ions on paper impregnated with ammoniummolybdophosphate.

AMP wurde in folgender Weise auf Chromatographiepapier (Whatman No. 1) aufgezogen: 6 g AMP wurden in 25 ml NH_3 -Lösung (1:4) gelöst; durch diese Lösung wurden 10 Papierstreifen (35 x 4 cm) durchgezogen. Nach dem Trocknen der Streifen bei Zimmertemperatur wurden die Streifen 10 min in eine Lösung von 25 g Ammoniumparamolybdat, 104 ml HNO_3 (65 %) und 638 ml dest. Wasser gelegt. Die Streifen wurden getrocknet und anschließend 10 min mit einer NH_4NO_3 -Lösung (1 n) und dann zweimal je 30 min mit dest. Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Die Flächenbeladung des Papiers betrug 3,2 mg AMP/cm². Für Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ wurden mit der üblichen aufsteigenden chromatographischen Arbeitsweise mit verschiedenen Laufmitteln (HClO_4 , HNO_3 , $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen, NH_4NO_3) R_F -Werte bestimmt. Eine Trennung der Alkali-elemente ist in folgender Weise möglich: Auf einem AMP-Papierstreifen (45 x 4 cm) wird mit einer Mischung von HNO_3 (0,1 n)/ NH_4NO_3 (0,2 n) chromatographiert bis die Laufmittelfront 32 cm vom Startpunkt entfernt ist. Cs^+ und Rb^+ bleiben am Startpunkt. K^+ wandert mit einem R_F -Wert von 0,56, Na^+ und Li^+ kurz hinter der Front. Der Papierstreifen wird dann in 3 Teile zerschnitten. Cs^+ und Rb^+ werden durch erneute Chromatographie mit einem Laufmittel der Zusammensetzung HNO_3 (0,2 n)/ NH_4NO_3 (3,5 n) getrennt. Na^+ und Li^+ können mit Äthanol (95 %) ebenfalls voneinander getrennt werden.

ALLISON, G.M., FERGUSON, R.A., McLAUGHLIN, D.

Bericht AECL-1448 (1962) 14 S.

The use of ammonium molybdophosphate for the determination of fission products. Part. I. - The determination of Cs-137 in solutions of irradiated fuel.

Die Verwendbarkeit von AMP zur Abtrennung von ^{137}Cs aus Spaltproduktlösungen bestrahlter UO_2 -Elemente durch Filtration über AMP wurde untersucht. Störungen durch ^{95}Zr und ^{106}Ru konnten durch Komplexierung der Zr mit F^- und Entfernung des Ru durch Abdestillieren mit HClO_4 beseitigt werden. Ein Vergleich der AMP-Methode mit konventionellen radiochemischen Methoden ergab Differenzen von max. $\pm 6\%$.

BROADBANK, R.W.C., DHABANANDANA, S., HARDING, R.D.

Analyst 85, 365-370 (1960)

A possible use of ammonium-12-molybdophosphate for assaying certain radioactive fission products in water.

Es werden Versuche beschrieben, Radionuklide aus wässrigen Lösungen durch Filtration über eine Schicht frisch gefälltem AMP zu entfernen. Folgende Kapazitäten wurden gefunden: Sr: 1,8; Y: 1,6; Cs: 2,1 val/Mol AMP. Der Prozentsatz an Sr und Y, der aus der Lösung nach dieser Methode entfernt werden kann, ist abhängig von der Konzentration anderer, in der Lösung vorhandener Ionen (Prozent entfernt: Bei 10 mg Ca/10 ml $\sim 30\%$ Sr, und $\sim 93\%$ Y). Weitere Ergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt. Ein Anwendungsbeispiel zur Bestimmung von ^{137}Cs in Regenwasser wird beschrieben.

BROADBANK, R.W.C., DHABANANDANA, S., HARDING, R.D.

J.inorg.nucl.Chem. 23, 311-316 (1961)

The ion exchange and other properties of certain 12-molybdophosphates.

Die Herstellung verschiedener Salze der Phosphormolybdänsäure (K, Rb, Cs, Methylammonium, Dimethylammonium, Trimethylammonium und Tetramethylammonium) wird beschrieben. Die Löslichkeit dieser Salze in dest.Wasser und HNO_3 (0,1 n) wurde an Präparaten, die mit ^{32}P markiert waren, gemessen. Die Löslichkeit von AMP in HNO_3 (2 n) in Gegenwart verschiedener Salze wurde ebenfalls gemessen. Die Entfernung von Cs und Y (μg -Mengen) und Sr (mg -Mengen) aus Lösungen (dest. H_2O ; HNO_3 (0,1 n)) durch das K-bzw. Rb-bzw. Cs-Salz wurde im Batchverfahren und durch Filtration über eine Schicht frisch gefällten Salzes gemessen. Die Ergebnisse sind tabelliert.

Trennungen von Cs, Sr und Y mit NH_4^- , K-, Rb-bzw. Cs-Molybdato-phosphat konnten durch Aufgeben auf eine Schicht dieser Salze und sukzessiver Elution erzielt werden.

BROADBANK, R.W.C., HANDS, J.D., HARDING, R.D.

Analyst 88, 43-46 (1963)

A rapid assay of radioactive caesium in milk.

Zur Bestimmung von radioaktivem Cs in Milch wird nach Veraschen des organischen Materials Cs^+ an einer Filterpackung von AMP spezifisch ausgetauscht. Die Aktivitätsmessung erfolgt durch direktes Ausmessen des Festkörpers. Störungen durch ^{40}K treten nicht ein.

BUCHWALD, H., THISTLETHWAITE, W.P.

J.inorg.nucl.Chem. 5, 341-343 (1958)

Some cation exchange properties of ammonium-12-molybdophosphate.

Nach einem von THISTLETHWAITE (Analyst 72, 531 (1947)) beschriebenen Verfahren wurde AMP hergestellt und analysiert. Der NH_4^+ -Gehalt des AMP betrug $\sim 5/6$ des theoretischen NH_4^+ -Gehaltes. In Batchversuchen wurden Kapazitätsmessungen durchgeführt und folgende Kapazitäten erhalten (Mol/Mol AMP in 0,08 m HNO_3):

Li: 0,11; Na: 0,07-0,12; K: 1,05-1,28; Rb: 1,13-1,22; Cs: 0,99-1,09;
Tl: 1,95-2,0; Ca: 0,19-0,21; Sr: 0,08-0,10; Ba: 0. - K: 1,50-1,60
Mol/Mol AMP (aus neutraler KNO_3 -Lösung).

CARON, H.L.

Bericht TID-15020, 57-60 (1962)

Separation of cesium by ion exchange on thallos phosphotungstate.

Vorläufiger Bericht; siehe H.L.CARON und T.T.SUGIHARA, Anal.Chem. 34, 1082-1086 (1962)

CARON, L.H., SUGIHARA, T.T.

Anal.Chem. 34, 1082-1086 (1962)

A highly specific method of separating cesium by ion exchange on thallos phosphotungstate.

Versuche zur Abtrennung von Cs^+ aus wässrigen Lösungen mittels Tl-Wolframatophosphat (TWP), das auf Filterflockenmasse aufgezogen war und als Säulenpackung verwendet wurde ($5 \text{ cm}^2 \cdot 6 \text{ cm}$), werden beschrieben. Austausch und Elution von K^+ , Rb^+ , Ag^+ und Cs^+ wurden untersucht. Es können eluiert werden: Rb^+ mit 3 m HNO_3 , Ag^+ mit TlNO_3 (0,005 m) in HNO_3 (0,4m) Cs^+ mit TlNO_3 (gesätt.Lösung $\hat{=}$ 0,15m).

Trennungen von 100 mg K^+ und 10 mg Cs^+ , von 10 mg Rb^+ und 10 mg Cs^+ werden beschrieben. Bei Säulenversuchen wurden in HNO_3 (0,4 m) folgende Kapazitäten gefunden: K^+ : 0,1; Rb^+ : 0,3; Cs^+ : 0,5 mval/g. Die Wechselwirkung mehrwertiger Elemente mit TWP ist gering; aus Spaltproduktlösungen konnte Cs^+ mit Dekontaminationsfaktoren 10^3 abgetrennt werden. Ein Abtrennverfahren für 10 mg Cs^+ wird vorgeschlagen und eingehend beschrieben. Auf die Möglichkeit, anstelle von TWP Tl-Salze anderer Heteropolysäuren (z.B. der Silicowolframsäure) zu verwenden, wird hingewiesen.

COOK, G.B.

Bericht CI-165 (1947) 18 S.

Interim Report on some methods of concentration of fission products in the presence of ammonium nitrate.

Die Arbeit enthält Angaben über Untersuchungen zur Entfernung von Cs^+ aus NH_4NO_3 -Lösungen durch Reaktion mit festem AMP. Die Abhängigkeit der Entfernung des Cs^+ aus der Lösung von der Zeit bzw. der Konzentration der NH_4NO_3 -Lösung wurde untersucht.

HARA, T.

Bull.chem.Soc.Japan 31, 635-640 (1958)

Capture of radioactive cesium onto a phosphomolybdate precipitate layer and its determination.

Es wird ein Verfahren beschrieben, bei dem Cs^+ aus wässrigen Lösungen durch Filtration über eine dünne Schicht von Tl-Molybdato-phosphat (TMP) abgetrennt wird. Eingehende Untersuchungen über den Mechanismus der Cs^+ -Aufnahme durch TMP und der Beeinflussung der Aufnahme von Cs^+ durch rund 40 verschiedene anorganische Substanzen wurden durchgeführt. Aus Fluß- bzw. Seewasser konnten ca. 93 % der vorgegebenen Cs^+ -Menge wiedergewonnen werden. Bei den Untersuchungen wurden max. 500 μg Cs^+ verwendet.

KOURIM, V., LAVRUCHINA, A.K., RODIN, S.S.

Doklady Akademii Nauk, SSSR, 140, 832-834 (1961) (russ.)

Die Verwendung von Ammoniumwolframatophosphat zur Trennung von Rubidium und Cäsium durch Ionenaustausch.

Silicagel, Glasfasergewebe, Cellulose, feinvermahlene Baumrinde und Asbest wurden auf ihre Eignung als Trägermaterial für AWP untersucht; hiervon erwies sich Asbest als die geeignetste Trägersubstanz. AWP wurde in folgender Weise aufgezogen: Eine Glassäule wurde mit einer Asbestsuspension in NH_4NO_3 -Lösung (1 n) gefüllt. Durch diese Kolonne wurde eine Wolframatophosphatlösung (0,2 n) und anschließend eine NH_4NO_3 -Lösung (0,3 n) durchgeleitet. ^{86}Rb und ^{134}Cs ließen sich mit NH_4NO_3 -Lösungen verschiedener Konzentrationen (Rb: 1 m; Cs: 6 m) trennen.

NH_4 -Salze der Silicomolybdän-, Phosphormolybdän- und Silicowolframsäure wurden auf die Verwendbarkeit zur Trennung von Rb^+ und Cs^+ geprüft. Die NH_4 -Salze der Silicomolybdän- bzw. Silicowolframsäure sind in NH_4NO_3 -Lösungen beträchtlich löslich und eignen sich daher nur bedingt bzw. überhaupt nicht zur Trennung von Rb^+ und Cs^+ .

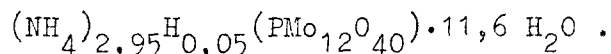
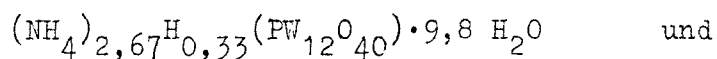
KRTIL, J., KOURIM, V.

J.inorg.nucl.Chem. 12, 367-369 (1960)

Exchange properties of ammonium salts of 12-heteropolyacids. (I).

Sorption of Cs on ammonium phosphotungstate and ammonium molybdophosphate.

AMP und AWP wurden durch Zugabe von NH_4Cl und HCl (0,01 n) zu Lösungen der entsprechenden Säuren hergestellt. Die Analyse der Verbindungen ergab folgende Zusammensetzung:



Die Löslichkeit dieser Verbindungen in HCl bzw. HNO_3 (0,2-10 n) wurde bestimmt. AWP ist bei den verwendeten Säurekonzentrationen nahezu unlöslich, während AMP beträchtlich löslich ist. In ähnlicher Weise wurde die Löslichkeit von CsWP und CsMP untersucht. CsMP wird in 8-10 n HCl im Gegensatz zu CsWP zersetzt. Austauschversuche zwischen Cs^+ in Lösung und NH_4^+ in AMP und AWP ergaben im Gleichgewicht ein $\text{Cs}^+/\text{NH}_4^+$ -Molverhältnis von ca. 0,83 bei AMP und 1,74 bei AWP.

KRTIL, J.

J.inorg.nucl.Chem. 19, 298-303 (1961)

Exchange properties of ammonium salts of 12-heteropolyacids-II.
Separation of rubidium and caesium on ammonium phosphotungstate.

Die Trennung von Rb^+ und Cs^+ an einer Säule von frischgefälltem Ammoniumwolframatophosphat (AWP) auf Asbest als Trägermaterial wurde untersucht. Getrennt wurden trägerfreies ^{86}Rb von trägerfreiem ^{137}Cs und 3,64 mg Rb^+ von 4,72 mg Cs^+ . Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des Cs^+ an AWP als Funktion der NH_4^+ -Konzentration wurde im Konzentrationsbereich von 0,065 bis 2,030 Mol NH_4^+/l studiert. Die Austauschkapazität von AWP für Cs^+ und Rb^+ entspricht $2/3$ des theoretischen NH_4^+ -Gehaltes.

KRTIL, J.

J.inorg.nucl.Chem. 22, 247-251 (1961)

Exchange properties of ammonium salts of 12-heteropolyacids. III.
The sorption of Sr and Y on ammonium phosphotungstate and their separation from Cs.

Die "Sorption" von Sr^{++} und Y^{+++} an AWP wurde in Batchversuchen und Säulendurchflußversuchen (AWP auf Asbest) in Abhängigkeit vom pH und von der Sr-bzw. Y-Menge untersucht. Zwischen pH 2,1 und 3,3 wurde Sr^{++} zu 100 % vom AMP aus der Lösung aufgenommen. Die Beeinflussung der Aufnahme durch Na^+ - und NH_4^+ -Ionen wurde untersucht. Bei Säulenversuchen konnten Trennungen von Sr^{++} und Y^{+++} erreicht werden. Ebenso wurden Sr^{++} und Y^{+++} gemeinsam von Cs^+ getrennt.

MEIER, D., TREADWELL, W.D.

Helv.Chem.Acta, XXXIV, Fasc.I, 155-168 (1951)

Über den Austausch von K-, Rb- und Cs-Ionen am Ammoniummolybdatophosphat.

Die Löslichkeitsunterschiede von K-, Rb- und Cs-Salzen mit großen komplexen Anionen werden diskutiert und die maximal zu erwartenden Löslichkeitsunterschiede, entsprechend der Differenz einer Gitterenergie der betrachteten Salzpaare $E_g \approx 0$, thermodynamisch berechnet. Die Ergebnisse von Austauschversuchen mit Lösungen ($10^{-3}n$) von KCl, RbCl und CsCl an einem Überschuß von AMP sind tabelliert und zeigen einen Anstieg der Austauschwahrscheinlichkeit von K zu Cs. Der Austausch wurde durch Bestimmung der NH_4^+ -Konzentration nach Beendigung der Versuche direkt gemessen.

RHODES, D.W., WILDING, M.W.

Bericht IDO-14534, 58-59 (1960)

Bericht IDO-14540, 47-49 (1960)

Removal of long-lived radioisotopes from waste solutions.

Im Bericht IDO-14534 werden Versuche mit AMP, das auf Silicagel aufgezogen ist, beschrieben. AMP wurde in NH_3 -Lösung aufgelöst, Silicagel mit dieser Lösung getränkt und AMP anschließend mit HNO_3 im Silicagel ausgefällt. Diese Substanz (20 Gew.% AMP) wurde in eine Säule gefüllt und Durchbruchkurven für Cs^+ aufgenommen. Es wurde eine Kapazität von 92,5 mg Cs^+ /g AMP gefunden. Die anfängliche Löslichkeit von 3,5 g AMP/l nahm nach ca. 40 Säulenvolumina (nach Durchfluß von etwa 12 l) auf ca. 0,1 g AMP/l ab.

Im Bericht IDO-14540 werden ebenfalls Kapazitätssmessungen für AMP/Silicagelsäulen mit Cs-Lösungen beschrieben. Es wurden Löslichkeitsmessungen von Cs-Molybdatophosphat in Abhängigkeit von der Zeit (bis 324 h) in Wasser, HNO_3 (0,1 m und 1,0 m) und in diesen Lösungen nach Sättigung mit AMP durchgeführt. Als Löslichkeit wurden Werte von 1-6 mg Cs^+ /l Lösung (25°C) angegeben, wobei die Löslichkeit in den mit AMP gesättigten Lösungen durchschnittlich um die Hälfte kleiner ist.

SCHROEDER, H.

J.Chromatog. 6, 361-363 (1961)

Auch als Bericht KFK-88 (1961) erschienen.

Chromatographische Trennungen von Radionukliden mittels Ammoniummolybdatophosphat auf Papierträger.

Durch aufsteigende Chromatographie auf AMP-Papier konnten Trennungen von Radionukliden erzielt werden:

Abtrennung von ^{137}Cs aus einem Spaltproduktgemisch (Laufmittel: 1n HNO_3);

Trennung von ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{90}Y und ^{144}Ce (Laufmittel: 80 min 0,1 n

NH_4NO_3 -Lösung, 10 min 1 n HNO_3); Trennung von Ag^+ und Pd^{++} (Laufmittel:

HNO_3 , Konzentration im Laufe von 1,5 h von 0,01 n auf 0,1 n geändert).

SCHROEDER, H.J.

Radiochimica Acta 1, 27-31 (1962)

Auch als Bericht KFK-115 (1962) erschienen.

Trennung natürlicher Radionuklide mittels Ammoniummolybdatophosphat auf Papierträger.

Trennungen von natürlichen Radionukliden (^{207}Tl , ^{208}Tl und ^{223}Fr) wurden mit Hilfe von Chromatographiepapier, auf das AMP aufgezogen war (AMP-Papier), durchgeführt. Es wurden zwei Verfahren verwendet: Aufsteigende Chromatographie und Filtration über AMP-Papier. Bei der Abtrennung von Fr^+ aufgetretene Störungen durch Tl^+ konnten durch Oxydation des Tl^+ zu Tl^{+++} vor dem Auftragen bzw. vor der Filtration beseitigt werden. Vorschriften für die Trennungen sind angegeben.

SMIT, van R., J.

Nature 181, No. 4622, 1530-1531 (1958)

Ammoniumsalts of the heteropolyacids as cation exchangers.

AMP wurde in einer Glassäule (ϕ 5 mm, Höhe 1,6 mm) zur Trennung von Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ verwendet. Auf die Kristallstruktur des Molybdato-phosphations, die den Einbau von einwertigen Ionen mit großem Radius gestattet, wird besonders hingewiesen. Verteilungskoeffizienten für Cs^+ (6 000), Rb^+ (230), K^+ (3,4), Na^+ (0) wurden gemessen und mit den unter denselben Bedingungen gemessenen Verteilungskoeffizienten an Dowex-50 (62, 52, 46, 26) verglichen.

SMIT, van R., J., ROBB, W., JACOBS, J.J.

Nucleonics 17, 116-123 (1959)

AMP-Effective ion exchanger for treating fission waste.

Die Verwendbarkeit von AMP in Säulen wurde untersucht (Säulenfüllung: Mischungen von AMP und Asbest). Das Verhalten von Spaltprodukt nukliden in sauren und neutralen Lösungen wurde mit 1 bis 2 Jahre alten Spaltproduktgemischen eingehend studiert. In sauren Lösungen wird mit Ausnahme eines Teils des $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$ nur Cs^+ in der Säule zurückgehalten. Aus neutralen Lösungen wird der größte Teil der Radionuklide von der Säulenfüllung aufgenommen. Elutionsversuche führten zu folgenden Ergebnissen: Mit LiCl-Lösung (0,1 n) wird ein Teil der Aktivität ausgewaschen (^{106}Ru , etwa $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$), mit NH_4NO_3 -Lösung (0,01 n) noch etwas ^{106}Ru , mit NH_4NO_3 -Lösung (1 n) Sr^{++} , mit einem Gemisch von $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$ (1 n + 1 n) Y^{+++} und Seltene Erden, mit gesättigter NH_4NO_3 -Lösung Cs^+ . Zur Prüfung der Strahlenbeständigkeit wurden AMP-Proben im Reaktor bestrahlt.

SMIT, van R., J., JACOBS, J.J., ROBB, W.

J.inorg.nucl.Chem. 12, 95-103 (1959)

Cation exchange properties of the ammonium heteropolyacid salts.

Die Herstellung der Ammoniumsalze folgender Heteropolysäuren wird beschrieben. Herstellungsverfahren: Ammoniummolybdato-phosphat (direkt und über die freie Säure), Ammoniummolybdatoarsenat (direkt, über die freie Säure und über das Natriumsalz), Ammoniumwolframato-phosphat (über die freie Säure und über das Natriumsalz), Ammoniumwolframatoarsenat (über das Natriumsalz und über die freie Säure), Ammoniumwolframatosilikat und Ammoniummolybdatosilikat (über die freie Säure), 8-Hydroxichinolin-molybdato-phosphat (direkt).

Messungen von Verteilungskoeffizienten für Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ und Tl^+ wurden durchgeführt. Die Verteilungskoeffizienten steigen bei den Alkali-elementen mit zunehmendem Radius des nicht hydratisierten Ions an. Die beobachteten Wechselwirkungen einwertiger Kationen werden auf Ionenaustausch zurückgeführt. pH-Änderungen hatten im untersuchten pH-Bereich (1,15-4,50 in NH_4NO_3 -Lösung (0,1 n)) keinen Einfluß auf den Verteilungskoeffizienten von Rb^+ an AMP. Die Ionenaustauscheigenschaften von Ammoniummolybdatoarsenat sind stark von der Herstellungsweise abhängig.

SMIT, van R., J., ROBB, W., JACOBS, J.J.

J.inorg.nucl.Chem. 12, 104-112 (1959)

Cation Exchange on ammonium molybdophosphate. I. The alkali metals.

Trennungen von Alkaliionen an Säulen aus AMP (+ Asbest) werden beschrieben. Zur Trennung von 1,3 mg Na^+ von 2,03 mg K^+ , 104 mg Na^+ von 102 mg K^+ , 600 mg K^+ von 19 mg Rb^+ , 12,3 mg Rb^+ von 13,5 mg Cs^+ wurden Säulen mit den Abmessungen $1 \text{ cm}^2 \times 7,5 \text{ cm}$ verwendet. Als Elutionsmittel dienten NH_4NO_3 -Lösungen verschiedener Konzentrationen. Es wurde nachgewiesen, daß im NH_4^+ -Ionenkonzentrationsbereich von 0,05-1,5 m der Ionenaustausch zwischen Rb^+ und NH_4^+ -Ionen an AMP dem Massenwirkungsgesetz gehorcht. Kapazitätsmessungen mittels Durchflußversuchen zeigten, daß nur ein Teil der NH_4^+ -Ionen des AMP durch Cs-Ionen (60 %) bzw. Rb-Ionen (80 %) ersetzt werden.

SMIT, van R., J.,

Bericht AERE-R 3884 (1961) 18 S.

The AMP-process for caesium separation. I. Adsorption of caesium on ammonium 12-molybdophosphate.

Die max. Sättigungskapazität von AMP für Cs^+ wurde zu 0,7 mval/g AMP an Säulenpackungen mit AMP/Asbestmischung bzw. grobem AMP bestimmt. Durch längeres Waschen mit starker Säure (z.B. 3 n HNO_3) kann etwa die Hälfte des vom AMP aufgenommenen Cs^+ wieder entfernt werden. Die andere Hälfte kann nur mit konzentrierten Lösungen solcher Kationen, die ebenfalls unlösliche Molybdatophosphate bilden, eluiert werden. Die Abtrennung von Cs^+ aus künstlich hergestellten Spaltproduktkonzentraten wird beschrieben; mit Ausnahme von ^{137}Cs , ^{86}Rb und $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$ können alle Spaltproduktnuclide durch Auswaschen mit Säure entfernt werden. Der Austausch von Cs^+ ist genügend schnell, um lineare Durchflußgeschwindigkeiten von 1 cm/min, sogar bei den sehr viskosen Spaltproduktkonzentraten des Butex-Prozesses, zu erlauben.

SMIT, van R., J.,

Bericht AERE-R 4006 (1962) 38 S.

The AMP-process for caesium separation. II. Recovery of caesium from loaded AMP columns by ion exchange and other methods.

Verschiedene Methoden zur Abtrennung von Cs^+ von AMP wurden untersucht. Im einzelnen werden beschrieben: Auflösung von AMP in NaOH-Lösung und Abtrennung des Cs^+ aus der Lösung mit einer Säule von Zr-Phosphat; Auflösen des AMP mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung und Abtrennung von Ba-Molybdat; Auflösen von AMP in NH_3 -Lösung und Abtrennung von Cs^+ mit einem Higgins-Contactor und einem schwachsauren Ionenaustauscherharz; Auflösen des AMP in NH_3 -Lösung und Abtrennung von Cs^+ mittels Elektrodialyse in einer 3- bzw. 5-teiligen Zelle. Untersucht wurde ferner der Ionenaustausch an Zr-Phosphat. Ebenso wurde eine Untersuchung der kontrollierten Auflösung von AMP in NaOH-Lösung durchgeführt.

SMIT, van R., J., PUMMERY, F.C.W.

Bericht AERE-R 4039 (1962) 15 S.

The AMP process for caesium separation. III. Recovery of caesium from loaded AMP columns by solvent extraction.

Es wurden Untersuchungen zur Extraktion von Cs^+ aus neutralen oder alkalischen Lösungen als Cs-dipicrylaminat in Nitrobenzol beschrieben. Der Verteilungskoeffizient des Cs^+ beträgt im pH-Bereich von 7-10 ca. 140 und ist $\ll 1$ bei pH-Werten $\ll 2,5$. Die Rückextraktion des Cs^+ mit verdünnter Säure aus der organischen Phase wurde in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration (zwischen 0,01 und 5 n) untersucht. Die Löslichkeiten von Dipicrylamin und Cs-dipicrylaminat in verschiedenen organischen Lösungsmitteln sind tabelliert. Ein Verfahren zur Abtrennung von Cs^+ von AMP durch Extraktion wird im einzelnen beschrieben.

2.) Schwerlösliche wasserhaltige Oxide

ADLOFF, J.P.

J.Chromatog. 5, 366-367 (1961)

Séparation de radioéléments par chromatographie sur papier imprégné d'un échangeur d'ion minéral.

Auf Papier, das mit Zr-Oxid, Zr-Phosphat bzw. Zr-Wolframat beladen war, wurden Trennungen folgender Radionuklidpaare durchgeführt:
 ^{211}Pb , ^{207}Tl ; $^{204}\text{Tl}^+$, $^{204}\text{Tl}^{3+}$; ^{212}Pb , ^{212}Bi ; ^{140}Ba , ^{140}La ; ^{90}Sr , ^{90}Y ;
 ^{228}Ra , ^{228}Ac ; ^{223}Ra , ^{223}Fr ; ^{137}Cs , ^{223}Fr .

Als Laufmittel dienten HCl , NH_4NO_3 bzw. NH_4Cl verschiedener Konzentrationen.

AMPHLETT, C.B., McDONALD, L.A., REDMAN, M.J.

Chemistry and Industry, 365-366 (1957)

Ion exchange properties of hydrous zirconium oxide.

Austauschversuche an Zr-Oxid in sauren und neutralen Lösungen ergaben einen raschen und reversiblen Austausch von NO_3^- , Cl^- , J^- , $\text{SO}_4^{=}$, $\text{CrO}_4^{=}$; die Verteilungskoeffizienten für diese Ionen wurden gemessen. In alkalischen Lösungen werden Na^+ - und Cs^+ -Ionen ausgetauscht. Die Kapazitäten betragen ca. 1 mval/g (Cl^- bei pH 1, Na^+ bei pH 12). Zr-Oxid verhält sich als schwach basischer Austauscher. Je nach Herstellungsart kann der Austauscher direkt als Kationen- und Anionenaustauscher verwendet werden. Aus den Titrationskurven von Zr-Oxid mit 0,1 n Lösungen von ($\text{NaCl}+\text{NaOH}$) bzw. ($\text{NaCl}+\text{HCl}$) konnte gezeigt werden, daß sich die Substanz als monofunktionaler Austauscher verhält. Behandeln des Zr-Oxids mit H_3PO_4 führt zu einem dem Zr-Phosphat ähnlichen Produkt.

AMPHLETT, C.B., KENNEDY, J.

Chemistry and Industry, 1200-1201 (1958)

The adsorption of polyvalent cations on ion-exchangers through ionpair or complex formation.

Die Aufnahme mehrwertiger Kationen durch schwach saure Stoffe bei niedrigen pH-Werten wurde an Zr-Oxid untersucht. Verteilungskoeffizienten für Cs^+ , Sr^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} , UO_2^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} , Cr^{+++} wurden bei pH-Werten von ca. 2 gemessen.

AMPHLETT, C.B., McDONALD, L.A., REDMAN, H.J.

J.inorg.nucl.Chem. 6, 236-245 (1958)

Synthetic inorganic ion-exchange materials-II.
Hydrous zirconium oxide and other oxides.

Die physikalischen, chemischen und Ionenaustausch-Eigenschaften der wasserhaltigen Oxide von Zr, Th, Ti und W werden beschrieben. Die in granulierter Form hergestellten Substanzen sind physikalisch in Wasser und wässrigen Salzlösungen sehr beständig. Die Oxide des Zr, Th und Ti sind in sauren Lösungen ($> 0,1 \text{ m}$) löslich, aber in Alkalilösungen stabil; für W-Oxid gilt das Gegenteil. Aus pH-Titrationen ergab sich, daß wasserhaltiges Zr-Oxid als einsäurige Base betrachtet werden kann. Die Oxide von Zr, Th und Ti verhalten sich in sauren und neutralen Lösungen als Anionenaustauscher, in alkalischen Lösungen ($\text{pH} > 11$) als Kationenaustauscher. Die Sättigungskapazitäten für Cl^- an Zr-Oxid betragen ca. 0,5 bis 1 mval/g. Verteilungskoeffizienten für Cl^- , Br^- , J^- , $\text{CrO}_4^{=}$, $\text{SO}_4^{=}$, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cs^+ an Zr-Oxid und Ti-Oxid sind tabelliert (die Werte liegen zwischen 1 und 10). In 0,1 n Lösungen gilt folgende Affinitätsreihe: Cl^- , $\text{NO}_3^- > \text{Br}^-$, J^- , $\text{CrO}_4^{=}$ \approx $\text{SO}_4^{=}$. Durch Behandlung von Zr-Oxid mit H_3PO_4 ergab sich ein Produkt, das qualitativ ähnliche Eigenschaften wie durch direkte Fällung hergestelltes Zr-Phosphat hat.

KRAUS, K.A., PHILLIPS, H.O.

J.Amer.Chem.Soc. 78, 249 (1956)

Anion exchange properties of hydrous zirconium oxide.

Die Ionenaustauscheigenschaften von wasserhaltigem Zr-Oxid (durch Ausfällen von Zr aus einer $ZrOCl_2$ -Lösung mit NH_3 hergestellt) wurden untersucht. Für $CrO_4^{=}$ wurde eine Kapazität von ca. 1,4 Mol/kg Festkörper gefunden. Bei niedrigen Beladungen konnte in $Br^-NO_3^-$ -Austauschversuchen im Tracermaßstab ein nahezu ideales Austauschverhalten festgestellt werden. Das Material wird als schwach basischer Austauscher betrachtet. In basischen Lösungen (0,01 oder 1 m NaOH) hat Zr-Oxid Kationenaustauscheigenschaften. Die wasserhaltigen Oxide von Sn^{4+} , Th^{4+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} ebenso wie Fe^{3+} und Al^{3+} sollen ebenfalls Anionenaustauscheigenschaften besitzen.

KRAUS, K.A., PHILLIPS, H.O., CARLSON, T.A., JOHNSON, J.S.

Second UN International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 28, 3-16 (1958).

Ion exchange properties of hydrous oxides.

Der Bericht enthält eine Zusammenfassung der von den Verfassern im Zusammenhang mit Ionenaustauschversuchen an wasserhaltigen Oxiden erhaltenen Ergebnisse. In Diagrammen sind dargestellt: Anionen- und Kationenaustauschereigenschaften von Zr- bzw. Sn-Oxid; die Temperaturabhängigkeit der HCl- bzw. KOH-Adsorption an Zr-Oxid; Elution von Br^- von einer Säule mit Zr-Oxid; die Cs^+ -Aufnahme durch Zr-Phosphat; Stabilität und Ionenaustauscheigenschaften von Zr-W-Fällungen; NO_3^- -Austausch an Zr-Oxid; Adsorption von Tracermengen Ba^{++} an Zr-Wolframat in Abhängigkeit von der NH_4Cl -Konzentration; Trennung von Au^{3+} und Ag^+ an Zr-Oxid; Trennung der Alkaliionen (Li, Na, K, Rb, Cs mit NH_4Cl -Lösungen [0,05 m; 0,1 m; 0,3 m; 0,75 m bzw. 4,5 m]); Trennung der Erdalkaliionen an Zr-Molybdat (Ca, Sr, Ba, Ra, [0,2 m NH_4Cl + 0,005 m HCl, 0,5 m NH_4Cl + 0,005 m HCl, 1 m NH_4Cl + 0,005 m HCl bzw. ges. NH_4Cl + 0,01 m HCl]); Trennungen von Cs^+ und Ba^{++} an $U(VI)$ -Oxid (1 m NaOH bzw. 10 m NH_4NO_3); Trennungen von Alkaliionen von Ionen seltener Erden an Zr-Oxid (Cs^+ -Eu³⁺: 0,6 m bzw. 1 m HNO_3); Trennung von Co^{++} und Fe^{3+} an Zr-Wolframat (0,5 m KNO_3 + 0,1 m HNO_3 bzw. 8 n LiCl + 0,1 m HCl). Die Abmessungen der verwendeten Säulen lagen zwischen 1,5 cm x 0,2 cm² und 12,3 cm x 0,13 cm²; die Durchfließgeschwindigkeiten betragen 0,5 bis 1,1 cm/min.

MICHAEL, N., CROUCHER, D.E.
Trans.Am.Nucl.Soc. 4, 93-94 (1961)
siehe unter II. 3. S.35

MICHAEL, N., FLETCHER, W.D.
Trans.Am.Nucl.Soc. 3, 46-47 (1960)
siehe unter II. 3. S.36

NANCOLLAS, G.H., PATERSON, R.
J.inorg.nucl.Chem. 22, 259-268 (1961)
The kinetics of ion exchange on zirconiumphosphate and hydrated thoria.

Nach Beschreibung der Herstellungsbedingungen für Th-Oxid und Zr-Phosphat wurden die Ergebnisse von Messungen der Austauschgeschwindigkeit im System $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ für beide Substanzen und zwei Teilchengrößen (60 bis 100 und 160 bis 200 B.S.S.) mitgeteilt. Die Versuche wurden durch Titration und potentiometrische Messungen in Schüttelversuchen über einen Na^+ -Konzentrationsbereich von 0,01 bis 1 m durchgeführt. Die Austauschgeschwindigkeit ist in diesem Konzentrationsbereich von der Na^+ -Konzentration unabhängig. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Diffusion der Ionen durch die Austauscherteilchen. Der effektive Diffusionskoeffizient für Na^+ - und H^+ -Ionen beträgt für Th-Oxid 4 bis $15 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

NAUMANN, D.

Kernenergie 3, 984-988 (1960)

Synthetische anorganische Ionenaustauscher. Adsorption an Zirkon-Silicium-Oxyhydratgelen.

Das Austauschverhalten von Mischgelen aus Zr-Si-Oxidhydraten, die mit unterschiedlichen Zr-Si-Verhältnissen aus schwach HCl-sauren Lösungen von Na-Silikat und $ZrOCl_2$ unter starkem Rühren mit verd. NH_3 ausgefällt wurden, wurde untersucht. Das Gel wird zweimal getrocknet, einmal bei $70-80^\circ C$ und dann nach Zerkleinerung und nochmaligem Aufschlännen in Wasser bei $200^\circ C$. Durch Behandlung mit NH_4Cl -Lösungen wird das Produkt in die NH_4^+ -Form überführt. Die Kapazität der Produkte für Cs^+ geht im Bereich von 3-6 Mol SiO_2 je Mol ZrO_2 durch ein Maximum (ca. 1 mval/g). Die Säurefestigkeit des Produktes mit einem Si-Zr-Verhältnis 6,6 : 1 wurde nach unterschiedlicher Vorbehandlung (vor Erhitzen auf verschiedene Temperaturen Neutronenbestrahlung im Reaktor, Behandlung mit Phosphat) durch Behandeln mit HCl und Bestimmung der in Lösung gegangenen Zr-Menge und der Restkapazität untersucht. Die Ergebnisse zeigen eine Abnahme der Säurelöslichkeit des Produktes bei längerem Trocknen oder Erhitzen im Autoklaven. Besonders säureunlöslich wird das Material bei Neutronenbestrahlung im Reaktor ($500 \text{ h } 10^{13} \text{ Neutronen/cm}^2/\text{sec}$ bei Temperaturen von $30-40^\circ C$). Die günstigste Säurefestigkeit konnte durch nachträgliche Phosphatbehandlung erzielt werden.

O'CONNOR, D.J.

AERE-C/M-230 (1955) 18 S.

The ion-exchange and ion adsorption properties of thoria.

Die Ionenaustauscheigenschaften von bei $1700^\circ C$ gesintertem Th-Oxid wurden untersucht. Die Ergebnisse werden durch Annahme einer basischen Ionisation der Oberflächenhydroxylgruppe erklärt. Th-Oxid reagiert amphoter als Anionen- bzw. Kationenaustauscher.

PHILLIPS, H.O., KRAUS, K.A.

Bericht ORNL-3176, 48-49 (1961)

siehe unter II. 3.S. 37

Bericht WCAP - 4011, 20 - 21 (1960)

Westinghouse Electric Corp., UC-81

Carolinas Virginia Nuclear Power Associates, Inc., CVTR
Project monthly progress report.

Oberflächenmessung an Zr-Oxidkörnern ergaben Werte von ca. $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Bericht WCAP - 4053, 7,1 - 7,2 (1961)

Westinghouse Electric Co., UC-80

Carolinas Virginia Nuclear Power Associates, Inc., CVTR
Project monthly progress report.

Versuche zur Entfernung anionischer Verunreinigungen aus Lösungen wurden mit einer 2-Stufensäule durchgeführt (Zr-Oxid: 1.Stufe; durch Glaswolle getrennt Zr-Phosphat: 2.Stufe in einer Säule).

3.) Schwerlösliche Zr-, Ti-, Sn-bzw. Th-Verbindungen (ohne Oxide)

ADLOFF, J.P.

J.Chromatog. 5, 366-367 (1961)

siehe unter II, 2.S. 18

ALBERTI, G.

Atti. accad. nazl. Lincei Rend., Classe sci. fis. nat. e nat., 31, 427 (1961)
Auch als Bericht RT/CH I (62) 9 (ital.) erschienen. (ital.)

Permaselectivity of inorganic ion-exchange-membranes made up of zirconium phosphate supported on glass fibers.

Die Herstellung von Ionenaustauschmembranen durch Aufziehen von Zr-Phosphat auf Glaswolle wird beschrieben. Einige Ergebnisse von Messungen der Durchlässigkeiten dieser Membranen für Alkaliionen werden mitgeteilt (ref. nach NSA 16 : 28857).

ALBERTI, G., CONTE, A.

Atti. accad. nazl. Lincei Rend., Classe sci. fis. nat. e nat. 26, 782-784 (1959)

Effetto del trattamento a varie temperature, dopo assorbimento, sul potere sellettivo del fosfato di zirconio impiegato quale scambiatore inorganico.

Versuche zur Trennung von Cs^+ und Sr^{++} an Zr-Phosphat, das mit einer Mischung von NaCl (1 n)/ NH_3 -Lösung (0,08 n) vorbehandelt worden war, mit HCl (2 n) als Elutionsmittel bei 25 bzw. 77°C waren wenig erfolgversprechend. Eine Verbesserung der Trennung konnte durch Vorbehandlung des Zr-Phosphates mit der gleichen Lösung bei verschiedenen Temperaturen (25, 70, 100, 110, 150, 180°C , 2,5 h) und nachfolgender Elution mit 2 n HCl bei 25°C mit steigender Vorbehandlungstemperatur erzielt werden. Bei den erhöhten Temperaturen traten Kapazitäts- und Gewichtsabnahmen des Zr-Phosphates ein.

ALBERTI, G., CONTE, A.

J. Chromatog. 5, 244-253 (1961)

Effect of the drying temperature on the ion-exchange properties of zirconiumphosphate.

Die Ionenaustauscheigenschaften von bei verschiedenen Temperaturen (150° , 200° , 260°C) getrocknetem Zr-Phosphat, wurde mit denen von bei 50°C getrockneten Zr-Phosphaten verglichen. Der Gewichtsverlust von Zr-Phosphat wurde im Bereich von 100 - 1000°C thermogravimetrisch bestimmt. Verteilungskoeffizienten an bei 50 bzw. 260°C getrocknetem Zr-Phosphat wurden für Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Tl^+ , Rb^+ , Sr^{++} , Ba^{++} , Th^{4+} , UO_2^{++} , in HCl -Lösungen von pH 3,2 bis zur HCl -Konzentration von 4 n gemessen. Elutionskurven für einige Elemente an den bei verschiedenen Temperaturen getrockneten Zr-Phosphaten sind in Diagrammen gezeigt. Trennversuche von Cs^+ und Sr^{++} und Li^+ und Na^+ werden beschrieben. Es wird angenommen, daß die höheren Trocknungstemperaturen eine Kondensation der Phosphatgruppen bewirken.

ALBERTI, G., DOBICI, F., GRASSINI, G.

J.Chromatog. 8, 103-107 (1962)

Chromatography on paper impregnated with inorganic ion exchangers. III. Chromatography of inorganic ions on zirconium phosphate paper with HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄ and CH₃COOH at various concentrations.

R_F-Werte von 23 anorganischen Kationen wurden auf Zr-Phosphatpapier mit verschiedenen Säuren als Laufmittel (HCl, HNO₃, H₂SO₄; 0,1 bzw. 1 n) gemessen (Tabelle); die R_F-Werte sind für fast alle Kationen nahezu unabhängig von der Art des verwendeten Laufmittels. Erhöhung der Konzentration einer komplexbildenden Säure, z.B. der HCl, führt bei einigen Elementen, z.B. Te, Sn, zu höheren R_F-Werten. CH₃COOH ist als Laufmittel ungeeignet, da die Kationen am Startpunkt hängen bleiben oder über den Streifen verschmiert werden. Die Anwendbarkeit der Gleichung $x_{pH} = R_M + \text{const.}$ für mit schwachbasischen Ionenaustauschern oder Zr-Phosphat imprägnierten Papieren wurde untersucht.

ALBERTI, G., GRASSINI, G.

J.Chromatog. 4, 83-85 (1960)

Chromatography on paper impregnated with zirconiumphosphate.

Ein Verfahren wird beschrieben, Zr-Phosphat auf Chromatographiepapier aufzubringen. Für 26 Elemente wurden mit der üblichen chromatographischen Arbeitsweise mit HCl (0,1 n, 0,5 n bzw. 1 n) als Laufmittel R_F-Werte gemessen. Trennungen wurden mit NH₄Cl/HCl, NaCl/HCl- bzw. KCl/HCl-Mischungen verschiedener Konzentrationen und Verhältnisse ausgeführt; z.B. Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺; Th⁴⁺, Fe³⁺, U⁶⁺.

AMPHLETT, C.B., McDONALD, L.A., REDMAN, M.J.

Chemistry and Industry, 1314-1315 (1956)

Cation exchange properties of zirconium phosphate.

Die Darstellung von Zr-Phosphat aus Lösungen von $Zr(SO_4)_2$, $ZrO(NO_3)_2$ bzw. $ZrOCl_2$ in den entsprechenden Säuren (1-2 n) durch eine 3 %ige Lösung von Phosphorsäure oder äquivalenter Natriumphosphatlösung wird beschrieben. Kationenaustauschigenschaften wurden in Batch- und Säulenversuchen mit Na^+ - und Cs^+ -Ionen gemessen. Die Austauschgeschwindigkeit ist anfänglich groß und nimmt rasch ab; das Austauschgleichgewicht wird bei Zimmertemperatur nach einigen Stunden erreicht. Titrationsversuche mit 0,1 n Lösungen von (NaCl+NaOH) zeigten eine starke pH-Abhängigkeit der Kationenkapazität. Bei niedrigen pH-Werten verhält sich Zr-Phosphat als schwach saurer Austauscher. Kapazitäten von ca. 3-4 mval/g wurden in stark alkalischen Lösungen gefunden. Die Kapazität ist von der Trocknungstemperatur abhängig; bei Trocknungstemperaturen über $100^\circ C$ nimmt die Kapazität stark ab. Aus wässrigen Lösungen, die Korrosionsprodukte enthalten, wurden jedoch noch bei Temperaturen von ca. $300^\circ C$ bei Anwesenheit von z.B. Ni^{++} bis zu 40 mg Ni/g aufgenommen.

AMPHLETT, C.B.

Second UN International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 28, 17-23 (1958)

Synthetic inorganic ion exchangers and their application in atomic energy.

Zusammenfassender Artikel über Herstellung, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten synthetischer, anorganischer Ionenaustauscher. Das Verhalten von Zr-Phosphat in wässrigen Lösungen bei hohen Temperaturen (bis zu $325^\circ C$) wurde näher untersucht. In Diagrammen sind dargestellt: der Einfluß der Trocknungstemperatur auf das Aufbrechen der Zr-Phosphat-körner (H^+ -Form) in Wasser bei $325^\circ C$, die Teilchengrößen-Verteilung unter den gleichen Bedingungen, die Teilchengrößenverteilung für Zr-Phosphat (Na^+ -Form) vor und nach der Behandlung mit Wasser bei $325^\circ C$ (270 h). Die Gleichgewichtskapazität für Na^+ an Zr-Phosphat in Lösungen mit verschiedenem pH (2,4 bis 11,4) nach Behandlung mit Wasser bei $325^\circ C$ (bis zu 650 h) wurde an Produkten, die normal bzw. bei $300^\circ C$ getrocknet waren, gemessen. Es wurde keine nennenswerte Änderung der Kapazität festgestellt.

AMPHLETT, C.B., McDONALD, L.A., REDMAN, M.J.

J.inorg.nucl.Chem. 6, 220-235. (1958)

Synthetic inorganic ion-exchange materials-I. Zirconium phosphate.

Das als synthetischer anorganischer Ionenaustauscher verwendbare Zr-Phosphat wurde eingehend untersucht: Herstellung von Zr-Phosphat in granulierter Form; Charakterisierung durch pH-Titrationskurven; Messung von Verteilungskoeffizienten, Austauschkapazitäten und Austauschgeschwindigkeiten. Folgende Ergebnisse wurden erhalten: Zr-Phosphat besitzt mehrere dissoziierbare H^+ -Ionen; mit steigender Trocknungstemperatur (30, 50, 150, 200, 300°C) erfolgt eine Abnahme der Azidität (es wird vermutet, daß Phosphatkondensationen eintreten); der Gleichgewichts-pH der H^+ -Form von Zr-Phosphat in dest. Wasser ist ca. 3 (in Gegenwart von Salzen liegt der pH niedriger); Austauschmessungen mit Cs^+ an Zr-Phosphaten mit verschiedenen Zr-Gehalten ergaben bei gleichem pH unterschiedliche Kapazitäten; die Kapazität steigt allgemein mit steigendem pH stark an (höchster Wert: aus CsOH-Lösungen vom pH 12 bis 13 wurde an Zr-Phosphat mit Phosphatüberschuß und $ZrO(NO_3)_2$ als Ausgangssubstanz eine Kapazität von ca. 4,5 mval/g gefunden); aufgrund von Messungen der Verteilungskoeffizienten ergaben sich folgende Affinitätsreihen: $Li^+ < Na^+ < K^+$, $NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+$; $Mg^{++} < Ca^{++} < Sr^{++} < Ba^{++}$. Die Messungen der Austauschgeschwindigkeiten zeigen am Anfang einen Bereich großer Austauschgeschwindigkeit, der von einem Bereich geringerer Geschwindigkeit gefolgt wird; die Austauschgeschwindigkeit ist abhängig von der Rührgeschwindigkeit und von der Teilchengröße in 10^{-3} n Lösungen, während in 10^{-2} bis 10^{-1} n Lösungen keine Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit, sondern nur von der Teilchengröße besteht. Zwischen der Anfangsgeschwindigkeit und dem Gleichgewichtskoeffizienten soll eine Parallelität bestehen (Cs^+ , Ag^+ : Na^+).

AMPHLETT, C.B., NANCOLLAS, G.H., WILLIAMS, T.

Chemistry and Industry, 292-294 (1959)

Citrate-containing inorganic ion-exchange materials.

Die Herstellung von Zr-Phosphat durch Zusatz von Phosphorsäure zu einer Zr-Citrat-haltigen Lösung wird beschrieben. Die Messung von Verteilungskoeffizienten von Cs^+ und Ce^{3+} an Zr-Phosphat und Citrat-haltigem Zr-Phosphat ergab etwa gleiche Verteilungskoeffizienten für Cs^+ , dagegen um den Faktor 5-10 höhere Verteilungskoeffizienten für Ce^{3+} . Cs^+ - Ce^{3+} -Trennungen können an beiden Substanzen erzielt werden.

AMPHLETT, C.B., McDONALD, L.A., BURGESS, J.S., MAYNHARDT, J.C.

J.inorg.nucl.Chem. 10, 69-73 (1959)

Synthetic inorganic ion-exchange materials-III. The separation of rubidium and caesium on zirconium phosphate.

Untersuchungen zur Trennung von Makromengen von Rb^+ und Cs^+ an Säulenpackungen aus Zr-Phosphat werden beschrieben (Säulenabmessungen: 2,5 cm x 0,6 cm \emptyset oder 13 cm x 0,8 cm \emptyset ; die Säulen wurden auf höhere Temperaturen geheizt: 56, 77, 83°C). Als Elutionsmittel wurden NH_4NO_3 - bzw. HNO_3 -Lösungen verwendet.

BAETSLE, L., PELSMACKERS, J.

J.inorg.nucl.Chem. 21, 123-132 (1961)

Ion exchange properties of zirconylphosphates-I. Contribution to the structure of zirconylphosphates.

Zr-Phosphate mit P/Zr-Verhältnissen von 1,84 bis 0,94 wurden hergestellt und die Ionenaustauschigenschaften dieser Substanzen untersucht. Für ein Zr-Phosphat mit einem P/Zr-Verhältnis von 5:3 ergab sich eine Gesamtaustauschkapazität von $4,3 \pm 0,10$ mval/g bei pH 7,5. In neutralen und sauren Medien sind nur die Phosphatgruppen zum Austausch befähigt. Eine kristallographische Untersuchung ergab eine kubische Struktur mit dem Parameter $a = 9,04 \text{ \AA}$. In Verbindung mit Dichtemessungen wurde für eine Ketteneinheit ein Molekulargewicht von 878 gefunden.

BAETSLE, L., HUYS, D.

J.inorg.nucl.Chem. 21, 133-140 (1961)

Ion exchange properties of zirconylphosphates-II. Ion exchange equilibria on zirconylphosphate.

Für Zr-Phosphat mit einem P/Zr-Verhältnis von 5:3 wurde eine Strukturformel vorgeschlagen. Messungen der Austauschgleichgewichte $^{134}\text{Cs}^+ - \text{H}^+$, $^{86}\text{Rb} - \text{H}^+$, $^{89}\text{Sr}^{++} - \text{H}^+$, $^{152}\text{Eu}^{3+} - \text{H}^+$, $^{134}\text{Cs}^+ - \text{NH}_4^+$, $^{89}\text{Sr}^{++} - \text{Na}^+$, $^{89}\text{Sr}^{++} - \text{NH}_4^+$ an Zr-Phosphat (Konzentrationsbereich der inaktiven Ionen 0,001-0,5 m) ergaben, daß mit Ausnahme des $^{89}\text{Sr}^{++} - \text{Na}^+$ -Gleichgewichtes das Massenwirkungsgesetz befolgt wird. Aus den gemessenen Verteilungskoeffizienten kann abgeleitet werden, daß eine selektive Abtrennung von ^{137}Cs aus einer HNO_3 -sauren Spaltproduktlösung (0,2 m) mit einem sehr hohen Dekontaminationsfaktor erfolgen kann. Der Austausch größerer Mengen Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Sr^{++} gegen die H^+ -Ionen des Zr-Phosphates wurde ebenfalls untersucht. Die (auf Konzentration Null extrapolierten) Gleichgewichtskonstanten der Systeme dieser Ionen mit H^+ -Ionen ergaben sehr niedrige Werte ($K_{\text{Na}^+ - \text{H}^+} : 10^{-2}$; $K_{\text{K}^+ - \text{H}^+} : 7 \cdot 10^{-2}$; $K_{\text{Ca}^{++} - \text{H}^+} : 2 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{Sr}^{++} - \text{H}^+} : 1,7 \cdot 10^{-3}$).

BEATON, R.H., COOPER, V.R., FRIES, B.A., CHAPELLE, T.L.,
STOUGHTON, R.A., SHEFT, J., TURK, E.H.

Bericht CN 633, 6-11 (1943)

Chemical Research. Production and Extraction of 94.

Versuche an Zr-Phosphat, das aus HCl-Lösung (9 n) ausgefällt und bei Temperaturen zwischen 400 und 800°C erhitzt worden war, zeigen, daß die Erhitzungstemperaturen nur unwesentlichen Einfluß auf die Aufnahme von Tracer-Mengen Pu aus Uranylнитrat-Lösungen haben. Die Herstellung des Zr-Phosphates ist beschrieben. Die Ergebnisse für Adsorption und Desorption des Pu sind in einigen Tabellen zusammengestellt. Vorläufige Ergebnisse der Aufnahme und Elution von Pu an Ti-Phosphat bzw. Ti-Oxid werden angegeben.

CABRAL, J.N., PEIXOTO,

J.Chromatog. 4, 86-87 (1960)

Chromatography on paper impregnated with inorganic ion-exchangers.

Auf Chromatographiepapier, auf das Zr-Phosphat aufgezogen war, konnten mit NH_4Cl -Lösung (0,9 n) Trennungen von Ca^{++} , Sr^{++} und Ba^{++} durchgeführt werden. Mit HCl (0,5 n) als Laufmittel war es möglich, Ca^{++} , Sr^{++} und Ba^{++} zusammen von Cs^+ zu trennen. Der Nachweis der Substanzen erfolgte durch Messung der Aktivität der zur Indizierung verwendeten Radionuklide.

CATELLI, P.

J.Chromatog. 9, 534-536 (1962)

The separation of amino acids of paper impregnated with zirconium phosphate.

Das Verhalten von 12 Aminosäuren auf mit Zr-Phosphat getränktem Chromatographiepapier wurde unter Verwendung von Acetatpuffer (pH 2,1, 3,1 bzw. 4,5) untersucht. Für einige Säuren ergaben sich Trennungsmöglichkeiten.

Gal, I.J., Gal, O.S.

Second UN International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy 28, 24-30 (1958)

The ion-exchange of uranium and some fission products on titanium and zirconium phosphates.

Untersuchungen des Verhaltens von Uran und langlebigen Spaltprodukten ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$; $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$; ^{106}Ru ; ^{137}Cs ; ^{144}Ce) gegenüber Säulenpackungen von Ti-bzw. Zr-Phosphat werden beschrieben. Ti-Phosphat wurde durch Einbringen von 15 %iger TiCl_4 -Lösung in eine Mischung von Phosphorsäure (32 %) und HCl (12 %) erhalten. Zr-Phosphat wurde durch Fällung von ZrOCl_2 mit H_3PO_4 hergestellt. Die getrockneten Substanzen wurden anschließend bei 50°C nochmals mit einer salzsauren H_3PO_4 -Lösung behandelt. Die Teilchengröße der Substanzen betrug 0,1 - 0,2 mm. In Diagrammen sind Elutionskurven der verwendeten (trägerfreien) Radionuklide dargestellt. Es wurde versucht, mit Tributylphosphat Trennungen von Uran und Spaltprodukten zu erreichen. Zr-Phosphat hat eine höhere Kapazität als Ti-Phosphat und ist gegenüber HNO_3 (konz.) wesentlich beständiger.

GAL, I., RUVARAC, A.

Bulletin of the Boris Kidrich Institute of Nuclear Sciences 13, 1-17 (1962)
Separation of Uranium, Plutonium and fission products on zirconium phosphate.

Die Verteilungskoeffizienten für UO_2^{++} , PuO_2^{++} , Pu^{3+} , Pu^{4+} , Fe^{3+} , $^{137}Cs^+$, $^{90}Sr^{++}$, $^{95}Zr/^{95}Nb$, ^{106}Ru und $^{144}Ce^{3+}$ wurden in dem System Zr-Phosphat/ HNO_3 (10^{-2} bis 10 n) bestimmt. Für den Austausch Cs^+/H^+ wurde $\Delta F_{293}^{\circ} = -3,7$ kcal/Mol und für den Austausch $Sr^{++}/2 H^+$ $\Delta F_{193}^{\circ} = +1,2$ kcal/Mol berechnet. Die Austauschgeschwindigkeiten für Cs^+ , Sr^{++} , Fe^{3+} und Pu^{4+} in Lösungen konstanter HNO_3 -Konzentration (Cs: 4,65; Sr: 0,065; Fe: 0,296; Pu: 1,50m) wurden untersucht und empirische Geschwindigkeitsgleichungen abgeleitet. Aus den gemessenen Verteilungskoeffizienten ist ersichtlich, daß UO_2^{++} von Pu^{4+} getrennt werden kann, wobei $^{90}Sr^{++}$, ^{106}Ru und $^{144}Ce^{3+}$ hauptsächlich dem Uran und $^{137}Cs^+$, $^{95}Zr/^{95}Nb$ dem Pu folgen. Trennungen der Nuklide der einzelnen Gruppen voneinander sind möglich.

HAMLEN, R.P.

J.electrochem.Soc. 109, 746-749 (1962)

Ionic conductivity of zirconium phosphate.

Die Herstellung von Zr-Phosphat und der Aufbau von Zr-Phosphat-haltigen Membranzellen werden beschrieben. Die thermogravimetrische Analyse des erhaltenen Zr-Phosphates zeigt zwischen Zimmertemperatur und $873^{\circ}C$ mehrere Umwandlungsstufen vom $ZrO(H_2PO_4)_2 \cdot 1,6 H_2O$ bis zum ZrP_2O_7 . Die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen an Zr-Phosphatmembranen in einer im Aufriß gezeigten Apparatur sind in Tabellen und Diagrammen zusammengestellt. Eine Polarisationskurve für eine H_2-O_2 -Brennstoffzelle mit Zr-Phosphatmembranen wird angegeben.

HEALY, T.V., DAVIS, B.L.

Bericht AERE-M 451 (1959) 4 S.

Separation of fission product caesium by zirconiumphosphate.

Durchflußversuche an Zr-Phosphatsäulen mit ^{137}Cs -haltigen Spaltprodukt-abfallösungen (Fe-, Al- und Uran-haltig, 0,1 m HNO_3) wurden durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche werden von den Verfassern als unbefriedigend bezeichnet.

HERR, W., RIEDEL, H.J.

Radiochimica Acta 1, 32-35 (1962)

Neues Verfahren zur Isolierung von ^{223}Fr an synthetischem Ultramarin durch Ausnutzung eines Siebeffektes.

An Zr-Phosphat, Zr-Wolframat und Zr-Molybdat wurden Verteilungskoeffizienten für Cs^+ und Fr^+ im H^+ -Konzentrationsbereich von 10^{-2} - 1 m gemessen. Für alle Materialien ergeben sich nur kleine Selectivitätskoeffizienten, so daß Cs^+ - Fr^+ -Trennungen nicht erfolversprechend sind. Durch Adsorption von ^{227}Ac an synthetischem Ultramarin wurde eine "Fr-Kuh" hergestellt. ^{223}Fr kann mit einer Ausbeute von ca. 90 % durch "Abmelken" gewonnen werden.

KAUTSKY, H., WESSLAU, H.

Z.Naturforschung 9b, 569 (1954)

Darstellung von Ionenaustauschern durch Oberflächenumladungen an Silicagel.

Umsetzung von Silicagel mit Th^{4+} führte zu einem Festkörper, der zum Anionenautausch befähigt ist. Aus verdünnten Lösungen wurden Chromat-, Permanganat-, Helianthin- und Uraninonen unter völliger Entfärbung der Lösungen aufgenommen. Weitere Umsetzungen dieses Festkörpers mit PO_4^{3-} Ionen führten zu einem zum Kationenaustausch befähigten Produkt. Mit diesem Festkörper konnten Fe^{++} - Ag^+ , Cu^{++} - Fe^{++} , Fe^{3+} - Cu^{++} getrennt werden. Die Ionen wurden in analoger Reihenfolge, wie SCHWAB und JOKERS für Al_2O_3 angeben, durch die Säule transportiert. Am Thorium-Silicagel konnten Permanganat- und Chromat-Ionen getrennt werden.

KRAUS, K.A., PHILLIPS, H.O.

J.Amer.Chem.Soc. 78, 694 (1956)

Adsorption on inorganic materials. I. Cation exchange properties of zirconiumphosphate.

Zr-Phosphat wurde durch Zusammengeben von Zr-haltigen Lösungen und H_3PO_4 , anschließendem Trocknen und Zerkleinern erhalten und auf seine Eigenschaften als Kationenaustauscher untersucht. Für Cs^+ ergab sich eine Kapazität von ca. 1 Mol/kg für Zr-Phosphat, das bei 25°C getrocknet worden war. Die Kapazität nimmt mit steigender Trocknungstemperatur ab, beträgt aber bei 200°C noch 0,7 Mol Cs^+ /kg. Für Ce^{3+} (Tracermaßstab) konnte eine lineare Abhängigkeit von $\lg n \text{ HCl}$ mit einem Steigungsmaß von ca. -3 (wie zu erwarten für einen idealen Ce^{3+} - H^+ -Austausch) gefunden werden. Die Alkaliionen zeigen unterschiedliche Affinitäten zum Zr-Phosphat. Trennungen von Rb^+ und Cs^+ an Zr-Phosphatsäulen wurden mit NH_4Cl (1 n bzw. gesättigt) ausgeführt.

KRAUS, K.A., CARLSON, T.A., JOHNSON, J.S.

Nature (London) 177, 1128-1129 (1956)

Cation exchange properties of Zr^{IV}-W^{VI}-precipitates.

Die Darstellung einer beim Zusammengeben von ZrOCl₂-und Wolframatlösungen entstehenden unlöslichen Substanz mit Ionenaustauscheigenschaften wird beschrieben. Für ein Produkt mit einem Zr/W-Verhältnis von 1:3 wurden Messungen von Kapazitäten und Verteilungskoeffizienten durchgeführt; die Kapazität für Cs⁺ beträgt 0,5 Mol/kg Festkörper und der Verteilungskoeffizient für Cs⁺ und Rb⁺ 65 bzw. 21 in NH₄Cl-Lösung (0,1 n). Untersuchungen des Einfluß der Trocknungstemperaturen auf die Eigenschaften der Substanzen ergaben, daß nach 24-stündigem Trocknen bei 80°C Kapazität und Verteilungskoeffizienten kleiner werden. Trocknen bei 150°C führt zur Zerstörung der Ionenaustauscheigenschaften. In einem Diagramm wird die Trennung von Na⁺, K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ an einer "Zr-Wolframat"-Säule (11,3 cm x 0,13 cm²) mit NH₄Cl-Lösungen verschiedener Konzentrationen gezeigt.

KRAUS, K.A., PHILLIPS, H.O., CARLSON, T.A., JOHNSON, J.S.

Second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, 28, 3-16 (1958)

Siehe unter II. 2.S. 20

KRAUS, K.A., PHILLIPS, H.O., NELSON, F.

Proceedings of the Conference on the Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry, held at Copenhagen, 6-17. Sept. 1960, International Atomic Energy Agency, Vienna III, 387-406. (1962)

Some applications of radioisotopes in physical chemistry. Two-Phase equilibria and packed-column techniques.

Einige Anwendungsmöglichkeiten bei der Untersuchung ionenaustauschender Eigenschaften anorganischer schwerlöslicher Stoffe werden angegeben. Zusammensetzungen von Zr-Phosphaten und Löslichkeitsmessungen von Zr-Phosphat bzw. Ti-Phosphat unter Verwendung von ³²P als Indikator wurden beschrieben (Löslichkeit Ti-Phosphat > Zr-Phosphat). Zr-Phosphat eignet sich zur Herstellung einer "^{137m}Ba-Kuh".

LARSEN, E.M., VISSERS, D.R.

J.phys.Chem. 64, 1732-1736 (1960)

The exchange of Li^+ , Na^+ and K^+ with H^+ on zirconium phosphate.

Der Gleichgewichtsaustausch von Li^+ , Na^+ , K^+ mit der H^+ -Form von Zr-Phosphat in 0,155 n HCl wurde im Temperaturbereich von 1,17 bis 44,5°C untersucht. Folgende Werte wurden erhalten:

$$\text{Li}^+: \Delta F^\circ = + 2,0 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H^\circ = 0,0 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S^\circ = - 6,7 \text{ e.u.}$$

$$\text{Na}^+: \Delta F^\circ = + 1,1 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H^\circ = - 2,7 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S^\circ = -13,0 \text{ e.u.}$$

$$\text{K}^+: \Delta F^\circ = + 0,56 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta H^\circ = - 5,7 \text{ kcal/Mol}$$

$$\Delta S^\circ = -21,0 \text{ e.u.}$$

MERZ, E.

Z.Elektrochem. 63, 288-292 (1959)

Untersuchungen mit Leitisotopen über die Ionenaustauschereigenschaften anorganischer Zinn- und Zirkoniumverbindungen.

Es wurden Zr- und Sn-Phosphate verschiedener Zusammensetzung hergestellt, deren Austauschereigenschaften als Funktion des Phosphatgehaltes und des pH-Wertes gemessen, und die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Trocknungstemperatur bestimmt. Aus Messungen der Verteilungskoeffizienten ergab sich folgende Reihenfolge der Adsorptionsfestigkeit: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Tl}^+ < \text{Co}^{++} < \text{Ba}^{++} < \text{Ce}^{3+}$. An Säulenpackungen wurde versucht, eine Abtrennung von Zr und Hf und Tm^{3+} , Yb^{3+} und Lu^{3+} zu erzielen. Versuche zur Trennung der Li-Isotope führten zu einer geringen Anreicherung des ${}^6\text{Li}$ in den zuerst aus der Säule auslaufenden Fraktionen.

MICHAEL, N., CROUCHER, D.E.

Trans.Am.Nucl.Soc. 4, 93-94 (1961)

Preparation and purification of zirconium phosphate and zirconium oxide ion-exchange materials.

Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der reproduzierbar Zr-Phosphat bzw. Zr-oxid hergestellt werden kann (Abb.).

MICHAEL, N., FLETCHER, W.D.

Trans.Am.Nucl.Soc. 3, 46-47 (1960)

Some performance characteristics of zirconium phosphate and zirconium oxide ion-exchange materials.

Die Anwendung von Zr-Phosphat und Zr-Oxid in Säulenpackungen zur Reinigung radioaktiver Lösungen mit Korrosionsprodukten wird beschrieben. Dekontaminationsfaktoren für Zr-Phosphat und Zr-Phosphat/Zr-Oxid-Gemisch für Fe, Cr und Co werden angegeben und mit Werten verglichen, die an organischen Austauschern erhalten wurden. Ebenfalls angegeben werden Dekontaminationsfaktoren für Spaltproduktlösungen, auch hier im Vergleich zu organischen Austauschern (Zr-Phosphat/Zr-Oxid : 253, org. Mischbettaustauscher $[H^+, OH^-]$: 1200, $[NH_4^+, OH^-]$: 74).

NANCOLLAS, C.H., PATERSON, R.

J.inorg.nucl.Chem. 22, 259-268 (1961)

Siehe unter II. 2 .S. 21

NUNES DA COSTA, M.J., JERÓNIMO, M.A.S.

J.Chromatog. 5, 456-457 (1961)

Behaviour of the metals of the 1b group on zirconiumphosphate columns and papers.

Das Verhalten von Ag^+ , Cu^{++} und Au^{3+} an einer Zr-Phosphatsäule und auf Papier, das mit Zr-Phosphat beladen war, wurde mit HCl (0,1 n) als Elutionsmittel bzw. Laufmittel untersucht, und festgestellt, daß sich die Ionen bei beiden Methoden analog verhalten. Trennungen von Ag^+ und Cu^{++} sind möglich.

NUNES DA COSTA, M.J., JERÓNIMO, M.A.S.

J.Chromatog. 5, 546 (1961)

Zirconium selenite as ion-exchanger.

Zr-Selenit mit einem Verhältnis $H_2SeO_3 : ZrOCl_2 = 1 : 1,23$ wurde durch Fällung aus HNO_3 -Lösung (2 n) hergestellt; die Kapazität des bei Raumtemperatur getrockneten Produktes wurde für Na^+ zu 0,48 mval/g bestimmt. Ein Verfahren zum Aufziehen von Zr-Selenit auf Chromatografiepapier wird beschrieben.

Trennungen von Ag^+ und Cu^{++} und Cu^{++} und Au^{3+} wurden mit HCl (0,1 n bzw 0,01 n) als Laufmittel erzielt.

NAUMANN, D.

J.Chem. 1, 247 (1961)

Herstellung eines synthetischen anorganischen Kationenaustauschers und seine Verwendung zur selektiven Plutoniumisolierung.

Die Herstellung eines Kationenaustauschers (Zr-Si-Phosphat; Zusammensetzung: $\text{SiO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 4 : 1 : 0,8$) wird beschrieben. Die Titration ergab eine Kapazität von 2,5 mval/g. In Diagrammen wird die Abtrennung von Pu aus bestrahltem Uran und von Spaltprodukten gezeigt.

ORNL-3314 (1962) S.124

Chemical Technology Division Annual Progress Report (1962)

Bei Untersuchungen an Zr-Phosphat wurde festgestellt, daß Cs^+ direkt aus simulierten Purex-Waste-Lösungen (4 m an H^+), oder nach Zugabe von Tartrat und Einstellen der Lösung mit Lauge auf pH 10, in starkem Maße "adsorbiert" wird. Die maximal erzielbare Belastung des Austauschers betrug 1 mval/g. Da dies erheblich unter den Kapazitätswerten liegt, die bei Messungen an reinen Cs^+ -Lösungen erhalten wurden, wird die vorherige Abtrennung störender Ionen empfohlen.

PHILLIPS, H.O., KRAUS, K.A.

Bericht ORNL-3176, 48-49 (1961)

Adsorption on inorganic materials.

Die Trennung von Sr^{++} , Y^{3+} und Sc^{3+} an Zr-Phosphat mit HCl als Elutionsmittel wurde als Beispiel dafür gezeigt, daß die Wechselwirkungen 3-wertiger Ionen mit Zr-Phosphat stärker sind als die 2-wertiger Ionen. An Zr-Oxid lassen sich Sn und Hg(II) durch Elution mit 0,2 m HCl bzw. 1 m HCl trennen. Die Untersuchung der Austauschereigenschaften von HgS ergab, daß HgNO_3 , HgCl_2 und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ aus wässrigen Lösungen wahrscheinlich durch Bildung von Doppelsalzen der Zusammensetzung $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{HgS}$ adsorbiert werden. Diese Doppelsalze zeigen Kapazitäten von ca. 5 Mol/l Säulenfüllung bei der Adsorption von Cl^- -Ionen. Br^- kann von HgS bei 115°C aus NaBr-Lösung (0,5 m) adsorbiert und mit 5 % Ammoniumsulfid-Lösung eluiert werden.

PHILLIPS, H.O., KRAUS, K.A.

J.Amer.Chem.Soc. 84, 2267-2268 (1962)

Adsorption on inorganic materials. IV. Cation exchange properties of zirconium antimonate.

Die Kationeneigenschaften des Niederschlages, der bei der gemeinsamen Ausfällung von Zr und Sb aus salzsauren $ZrOCl_2$ - und $SbCl_5$ -Lösungen mit NH_3 -Lösung erhalten wird und ein $Sb(V)/Zr(IV)$ -Verhältnis $> 2:1$ und einen H_2O -Gehalt von ca. 27 % hat, wurden in Batch- und Säulenversuchen studiert. Der Stoff wurde nach Filtration bei 25° getrocknet und erwies sich widerstandsfähig gegen konz. und verd. HNO_3 - und NH_3 -Lösungen und gegen H_2SO_4 , HCl und $NaOH$ bis 2 n. Die Kapazität für Cs^+ beträgt bei pH 3 ca. 0,5 Mol/kg und für Na^+ ca. 5 Mol/kg in $NaOH$ (0,9 m). Messungen der Austauschgeschwindigkeit ergaben ähnliche Werte wie bei anderen anorganischen Ionenaustauschern. $\log D$ (D = Verteilungskoeffizient) ist für Rb^+ im Konz.-Bereich von 0,2-2,0 m HNO_3 und Rb^+-H^+ -System eine lineare Funktion von $\log m HNO_3$ mit einem Steigungsmaß von ca. -1. Zr-Antimonat hat selektive Eigenschaften, die stark von denen des Zr-Phosphates, -Wolframats und -Molybdats abweichen. D ist in HNO_3 (1 m) für Ca^{++} und Sr^{++} 100, für Ba^{++} ca. 12. Die Affinität der Alkaliionen zu Zr-Antimonat ist ungewöhnlich: $Li^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Na^+$. Säulentrennungen von K^+ , Rb^+ und Na^+ werden beschrieben.

PROSPERT, J., KIKINDAI, T.

Comp.Rend. 29. Januar 1962, 860-862

Propriétés d'échange du phosphate de zirconium.

Die Kapazitäten von bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25° und $300^\circ C$ getrocknetem Zr-Phosphat für Na^+ wurden in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht. Die Kapazität beträgt bei pH 9 ca. 6 mval/g bei 25° und ca. 0,5 mval/g bei $300^\circ C$. Die Löslichkeit des Zr-Phosphates beträgt weniger als 1 % in HNO_3 (0,1 bis 14 n).

RIEDEL, H.J.

Bericht Jül-32-RC (1962) 83 S.

Ein Beitrag zur Charakterisierung der Kationenaustauscher.
Eigenschaften geeigneter anorganischer Materialien.

Das Austausch- bzw. Reaktionsverhalten der Ionen Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , Ca^{++} , Sr^{++} , Sc^{3+} , Y^{3+} wurde an den Verbindungen Zr-Phosphat, Zr-Wolframat, Zr-Molybdat sowie den Mineralien "Pelagic Clay" und Glaukonit in Abhängigkeit von der H^+ -Ionenkonzentration untersucht. Die gemessenen Werte sind tabelliert bzw. in Diagrammen dargestellt. Im pH-Bereich zwischen ca. 1 und 3 wurde an den Zr-Verbindungen für die Alkaliionen, Ca^{++} , Sr^{++} , Y^{3+} und Sc^{3+} ein nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwartendes Verhalten gefunden. Oberhalb pH ca. 2,5 werden die Verhältnisse unübersichtlich; die Verteilungskoeffizienten bleiben entweder konstant oder nehmen mehr oder weniger stark ab. Die Messung der Zeitabhängigkeit der Aufnahme von Cs^+ durch die verschiedenen Stoffe ergab eine sehr rasche Aufnahme von Cs^+ in den ersten 10 min; das Gleichgewicht wurde in 40-100 min erreicht. Der Austausch erfolgt - außer bei Ultramarin - durch Gel-Kinetik. Ca^{++} - Sc^{3+} -Trennungen (Mol-Verhältnis ca. 1:10¹²) wurden an Zr-Molybdat (NH_4^+ -Form), Ultramarin (NH_4^+ vorbehandelt) auf Asbest bzw. als gekörntes Material, Zr-Wolframat (NH_4^+ -Form) durchgeführt. An Zr-Wolframat konnten $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Trennungen unter Bedingungen ausgeführt werden, unter denen ^{90}Sr am Austauscher fixiert wurde, ^{90}Y aber eluiert werden konnte. Ein Verfahren zur Trennung von ^{223}Fr von ^{231}Pa und ^{227}Ac (+ Folgeprodukte) an einem synthetischen Ultramarin wurde ausgearbeitet; der Austauschmechanismus wird mit einer Ionensieb Wirkung erklärt.

RIEDEL, H.J.

Nukleonik 2, 48-54 (1963)

Eigenschaften von anorganischen Ionenaustauschern auf Zirkon-Basis und von Tonmineralien.

Die Arbeit ist ein Teil der Dissertation des Verfassers. -Vergl.vorst.-

SASTRI, M.N., RAO, A.P.

J.Chromatog. 9, 250-251 (1962)

Separation of the valency states of some elements on paper impregnated with zirconium phosphate.

Für 8 Elemente, deren Ionen in Lösung in verschiedenen Wertigkeitsstufen auftreten können, wurden R_F -Werte auf Chromatographiepapier, das mit Zr-Phosphat beladen war, mit Säuren verschiedener Konzentrationen bzw. Salzlösungen als Laufmittel bestimmt. Folgende Trennungen

können durchgeführt werden:

$Fe^{2+}-Fe^{3+}$; $U^{4+}-U^{6+}$; $Ce^{3+}-Ce^{4+}$; $Cr^{3+}-Cr^{6+}$; $As^{3+}-As^{5+}$; $V^{4+}-V^{5+}$;
 $Mo^{5+}-Mo^{6+}$; Hg^+-Hg^{2+} .

Bericht WCAP-4011, 20-21 (1960)

Siehe unter Seite II 2. S.23.

Bericht WCAP-4053, 7.1 - 7.2 (1961)

Siehe unter Seite II 2. S.23.

ZLOBIN, V.S.

Radiochimija 4, 54-59 (1962) (russ.)

KFK-tr-112 (1962) 12.S.

Adsorption von Yttrium und Zirkonium an Zirkoniumphosphaten.

Die Adsorption von Y und Zr an Zr-Phosphaten wurde für verschiedene Konzentrationen und pH-Werte (Y: 10^{-3} bis 10^{-5} Mol, pH 7; Zr: 10^{-3} bis 10^{-8} Mol, pH 1,5; Zr: 10^{-3} bis 10^{-5} Mol, pH 7) gemessen. Die Adsorption von Y beträgt im Durchschnitt 94 % unter den angegebenen Bedingungen. Die Adsorption von Zr beträgt durchschnittlich 95 %; bei pH 7 nimmt die Zr-Adsorption im Zr-Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis 10^{-5} Mol bis auf 0 ab. Bei Verringerung der Zr-Konzentration in der Lösung bis zu 10^{-8} Mol wurde eine Zunahme der Zr-Adsorption bis zu einem Wert von 18,5 % gefunden. Es wurde festgestellt, daß die Desorption von Y und Zr, die an Zr-Phosphaten adsorbiert sind, in HCl-Lösungen (0,03 m) im Verlauf von 7 bis 8 Tagen für Y 2,9 % und für Zr 2 % nicht übersteigt.

4.) Andere schwerlösliche Verbindungen

BARRACHINA, M.

J.inorg.nucl.Chem. 24, 777-789 (1962)

Echange hétérogène d'ions isotopiques sur colonne.

Application radiochimiques; Separations du phosphore-32 et du soufre-35 sur colonne de sulfate de barium.

Die Darstellung von BaSO_4 , der Aufbau einer Trennsäule und die Bedingungen des heterogenen Isotopenaustausches zwischen festem BaSO_4 und Ionen in Lösung wird beschrieben. Die nutzbare Kapazität des BaSO_4 beträgt ca. 10 Ci ^{35}S /g Festkörper. Untersucht wurde ferner die Adsorption von $^{32}\text{PO}_4^{3-}$. Eine Vorschrift für die Trennung von $^{32}\text{PO}_4^{3-}$ und $^{35}\text{SO}_4^{--}$ an einer BaSO_4 -Kolonne wird angegeben (Elutionsmittel für $^{32}\text{PO}_4^{3-}$: HNO_3 (0,01n), für $^{35}\text{SO}_4^{--}$: eine Lösung von 0,2 mg SO_4^{--} /ml mit pH 2).

BARRACHINA, M., SAUVAGNAC, R.

CEA No. 2166 (1962) 42 S.

Applications radiochimiques des colonnes des precipites des sulfates insolubles.

Die Herstellung von Säulenpackungen aus SrSO_4 bzw. BaSO_4 wird beschrieben. Der Austausch von Sr^{++} an diesen Festkörpern wurde in Abhängigkeit vom pH der Sulfat-Konzentration in der Lösung, der Packungsdichte, der Durchflußgeschwindigkeit und in Gegenwart von ÄDTE untersucht. Maximaler Austausch wird erreicht bei pH 2,5 in Gegenwart von 5-10 mg Sulfat/ml. Der Austausch wird durch ÄDTE im pH-Bereich 2,5-4 nicht gestört. Untersuchungen der Aufnahme von seltenen Erden durch die Festkörper in Gegenwart von ÄDTE wurden durchgeführt. Bei NO_3^- -oder Cl^- -Konzentrationen > 2 mg/ml oder in HNO_3 oder HCl (> 1 n) wird Ba selektiv aufgenommen. Trennungsvorschläge für ^{140}Ba und ^{90}Sr bzw. Ce-Erden und Y-Erden werden gemacht. Der Austauschmechanismus wird diskutiert.

LIESER, K.H., HILD, W.

Naturwiss. 46, 599 (1959)

Zur Abtrennung von Strontium-90 aus Lösungen.

Der Ionenaustausch in den Systemen Sr^{++} (gelöst)/ $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (fest) und Sr^{++} (gelöst)/ BaSO_4 (fest) wurde untersucht. Die Halbwertszeit der Austauschvorgänge beträgt ca. 1 min. Infolge Mischkristallbildung werden Sr-Ionen bei der Rekristallisation des BaSO_4 eingebaut. Das Löslichkeitsprodukt von SrSO_4 wird durch festes BaSO_4 sehr stark herabgesetzt. Diese Eigenschaften können zur Entfernung von ^{90}Sr aus Lösungen verwendet werden.

LIESER, K.H., HILD, W.

Naturwiss. 47, 494-495 (1960)

Selektive Abtrennung von radioaktivem Strontium.

Die Herstellung eines BaSO_4 -Silicagel-Festkörpers wird beschrieben: Silicagel wird mit einer Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ umgesetzt; das entstandene Ba-Silikat wird anschließend mit H_2SO_4 (halbkonz.) behandelt. Die spezifische Oberfläche des so erzeugten " BaSO_4 " ist etwa um eine Größenordnung höher als die spezifische Oberfläche von frischgefälltem BaSO_4 . Der Festkörper enthält ca. 30-40 Gew.% BaSO_4 . Erdalkalitionen können in der Reihenfolge $\text{Ba}(\text{Ra}) > \text{Sr} > \text{Ca}$ selektiv ausgetauscht werden. Alkaliionen und 3-wertige Kationen werden nicht in merklichem Umfang ausgetauscht. Die Substanz eignet sich sehr gut zur Herstellung von Säulenpackungen. Beim Durchleiten von ^{90}Sr -haltigem Leitungswasser wurde ^{90}Sr quantitativ entfernt (Dekontaminationsfaktor $\approx 10^5$).

LIESER K.H., HILD, W.

Proceedings of the Conference on the Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry, held at Copenhagen, 6.-17. Sept. 1960, International Atomic Energy Agency, Vienna, III, 337-349 (1962)

Principles and application of heterogeneous isotopic and non-isotopic ion exchange on the surface of ionic crystals.

Untersuchungen des heterogenen isotonen bzw. nicht-isotonen Ionenaustausches an den Systemen $^{90}\text{Sr}^{++}/\text{SrSO}_4$, $^{90}\text{Sr}^{++}/\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $^{90}\text{Sr}^{++}/\text{BaSO}_4$ werden zusammenfassend beschrieben. Auf die praktische Anwendungsmöglichkeiten der selektiven Abtrennung von ^{90}Sr aus Lösungen an Säulen aus BaSO_4 wird hingewiesen.

PHILLIPS, H.O., KRAUS, K.A.

Bericht ORNL-3176, 48-49 (1961)

Siehe unter II.3 .S. 37.

WALTON, H.F.

Ann.Rev.Phys.Chem. 10, 123-144 (1959)

Ion Exchange.

In einem Unterkapitel einer Übersicht über Ionenaustausch ist eine kurze Zusammenstellung der Literatur über synthetische anorganische Ionenaustauscher erfolgt.

Chem.Energy News, S.47. (9.Oct.1961)

S.54.(16.Oct.1961)

Inorganic Ion Exchange Crystals Select Alkalies.

Hinweise auf die von den Bio-Rad Laboratories, Richmond, Calif. USA, fabrikmäßig hergestellten anorganischen Ionenaustauschern, die unter den Bezeichnungen

AMP-1 (Ammoniummolybdato-phosphat)

HZO-1 (wasserhaltiges Zr-Oxid)

ZM -1 (Zr-Molybdat)

ZP -1 (Zr-Phosphat)

ZT -1 (Zr-Wolframat)

vertrieben werden.

Abgeschlossen am 31. Januar 1963.

5.) Abkürzungen

- - - - -

Neben den im Text selbst bereits erläuterten Abkürzungen werden außerdem noch folgende Abkürzungen verwendet:

Zr-Phosphat	Zirkoniumphosphat
Sn-Phosphat	Zinnphosphat
Ti-Phosphat	Titanphosphat
Zr-Oxid	Zirkoniumoxid
Ti-Oxid	Titanoxid
Th-Oxid	Thoriumoxid
AMP	Ammoniummolybdatophosphat
AWP	Ammoniumwolframatophosphat
ml	Milliliter
l	Liter
mval	Milliäquivalent
val	Äquivalent
mg	Milligramm
g	Gramm
kg	Kilogramm
Gew.%	Gewichtsprozent
μ Ci	Mikrocurie
mCi	Milllicurie
Ci	Curie
m	molar
n	normal
min	Minute
cm	Zentimeter

II. Autorenverzeichnis

	<u>Seite</u>		<u>Seite</u>
Adloff	18, 24	Hamlen	32
Alberti	5,24,25,26	Hands	7
Allison	6	Hara	9
Amphlett	18,19,27,28,29	Harding	6, 7
		Healy	32
Baetslé	29, 30	Herr	33
Barrachina	41	Hild	42
Beaton	30	Huys	30
Broadbank	6, 7		
Buchwald	8	Jacobs	14, 15
Burges	29	Jerónimo	36
		Johnson	20, 34
Cabral	31		
Carlson	20, 34	Kautsky	33
Caron	8	Kennedy	19
Catelli	31	Kikindai	38
Chapelle	30	Kouřim	9, 10
Conte	25	Kraus	20,22,33,34,37,38,43
Cook	9	Krtil	10, 11
Cooper	30		
Croucher	21, 35	Larsen	35
		Lavruchina	9.
Davis	32'	Lieser	42.
Dhabanandana	6, 7		
Dobici	26	Maynhardt	29
Ferguson	6	McDonald	18,19,27,28,29
Fletcher	21, 36	McLaughlin	6
Fries	30	Meier	12
		Merz	35
Gal	31, 32	Michael	21, 35, 36
Grassini	5, 26		

	<u>Seite</u>		<u>Seite</u>
Nancollas	21, 29, 36	Sastri	40
Naumann	22, 37	Sauvagnac	41
Nelson	34	Schroeder	13
Nunes da Costa	36	Sheft	30.
O'Connor	22	Smit, van R.	14, 15, 16, 17
Paterson	21, 36	Stoughton	30
Pelsmaekers	29	Sugihara	8.
Phillips	20, 22, 33, 34, 37, 38, 43	Thistlethwaite	8
Prospert	38	Treadwell	12
Pummery	17.	Turk	30
Rao	40	Vissers	35
Redman	18, 19, 27, 28	Walton	43
Rhodes	12	Wesslau	33
Riedel	33, 39	Wilding	12
Robb	14, 15	Williams	29
Rodin	9	Zlobin	40
Ruvarac	32		