

KFK-163

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Juli 1963

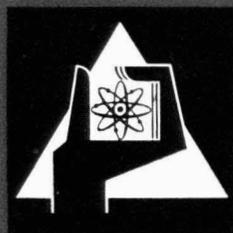
KFK 163

Institut für Radiochemie

Ionenaustauschereigenschaften von Ammoniummolybdophosphat  
und anderen schwerlöslichen Verbindungen der  
Phosphormolybdänsäure

Heinrich J. Schroeder

KERNREAKTOR  
BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.  
Verwaltung der



KERNREAKTOR

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

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1963

KFK 163

Institut für Radiochemie

IONENAUSTAUSCHEREIGENSCHAFTEN VON AMMONIUMMOLYBDATOPHOSPHAT  
UND ANDEREN SCHWERLÖSLICHEN VERBINDUNGEN DER  
PHOSPHORMOLYBDÄNSÄURE

von

Heinrich J. Schroeder

**KERNREAKTOR**  
Bau- und Betri. bs-Gesellschaft m. b. H.  
Verwaltung der Zentralbücherei

22. Okt 1963

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

Herrn Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert danke ich herzlich für fruchtbare Anregungen und Diskussionen und vielfältige Unterstützung während der Durchführung der Arbeit.

<u>Inhalt</u>	Seite
I. Allgemeiner Teil	5
1. Einleitung	5
2. Synthetische anorganische Stoffe mit Ionenaustauschereigenschaften	7
3. Problemstellung	11
4. Zusammenfassung	13
II. Experimenteller Teil	16
1. Herstellungsverfahren für einige schwerlösliche Salze der Phosphormolybdänsäure	17
1.1. Ammoniummolybdatophosphat (AMP)	17
1.2. K-, Rb-, Cs-, Ag-, Tl- und 8-Oxichinolinmolybdatophosphat	17
2. Löslichkeitsbestimmungen von Ammoniummolybdatophosphat und Rubidiummolybdatophosphat	18
2.1. Herstellung von $^{32}\text{P}$ markiertem Ammoniummolybdatophosphat ( $\text{AM}^{32}\text{P}$ )	19
2.2. Zeitabhängigkeit der Auflösung von $\text{AM}^{32}\text{P}$ in verschiedenen Lösungen	19
2.3. Herstellung von markiertem Rubidiummolybdatophosphat	23
2.3.1. $^{32}\text{P}$ markiertes Rubidiummolybdatophosphat ( $\text{RbM}^{32}\text{P}$ )	23
2.3.2. $^{86}\text{Rb}$ markiertes Rubidiummolybdatophosphat ( $^{86}\text{RbMP}$ )	23
2.4. Abhängigkeit der Auflösung von $\text{RbM}^{32}\text{P}$ von der Art und der Konzentration der Lösung, der Kontaktzeit und der Temperatur	24
3. Zeitabhängigkeit des Austausches trägerfreier Radionuklide an AMP	30

	Seite
4. Messung von Verteilungskoeffizienten an AMP	36
4.1. Alkali-elemente	36
4.2. Erdalkali-elemente	38
4.3. Dreiwertige Elemente	40
4.4. Vierwertige Elemente	41
4.5. $^{106}\text{Ru}$ , $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$ und $^{95}\text{Nb}$	42
4.6. $K_D$ -Werte in Perchlorsäure- und Schwefelsäure- Lösungen	43
4.7. Auswertung	43
5. Verhalten von Trägermengen Cs, Sr und Y gegenüber schwerlöslichen Salzen der Phosphormolybdänsäure	48
5.1. Voraussetzungen	48
5.2. Messungen	50
6. Austauschversuche an $^{86}\text{RbMP}$	55
6.1. Herstellung von $^{86}\text{RbMP}$	55
6.2. Ausführung	55
7. Praktische Anwendungen	57
III. Diskussion	64
IV. Literatur	70
V. Anhang	75

## I. Allgemeiner Teil

### 1. Einleitung

Die Wechselwirkung von Ionen in einer Lösung mit einem Festkörper, der mit der Lösung in Kontakt steht, kann in verschiedener Weise erfolgen: als physikalische Adsorption, Chemisorption, Ionenaustausch oder in einer direkten chemischen Reaktion<sup>+)</sup> . Die Ionen in einer Lösung reagieren mit einem Festkörper nach folgendem Schema:

- 1) Transport aus der Lösung an die Grenz-(Diffusions-) Schicht an der Oberfläche des Festkörpers,
- 2) Diffusion der Ionen durch diese Schicht an die Oberfläche des Festkörpers,
- 3) physikalische Adsorption an der Oberfläche,
- 4) Reaktion des Festkörpers mit den Ionen, z.B. chemischer Austausch zwischen eindiffundierenden Ionen und Ionen des Festkörpers, wenn der Vorgang nicht mit der physikalischen Adsorption abgeschlossen ist,
- 5) Transport der ausgetauschten Ionen in umgekehrter Richtung (Reaktorschritte 4  $\longrightarrow$  1).

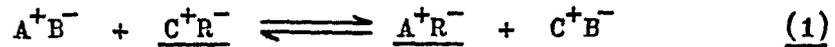
Es ist nicht immer möglich, eine nachgewiesene Wechselwirkung zwischen Ionen in der Lösung und Festkörper eindeutig einem der Vorgänge zuzuordnen, da diese häufig nebeneinander ablaufen.

In der Literatur (vor allem im englischen Sprachbereich) wird öfter stellvertretend für diese Vorgänge der Ausdruck "Sorption" verwendet, wenn man der Entscheidung darüber, welcher Art die Wechselwirkung ist, ausweichen will.

---

<sup>+)</sup>  Die folgenden Ausführungen beziehen sich nicht auf den letztgenannten Vorgang, der nicht weiter betrachtet werden soll.

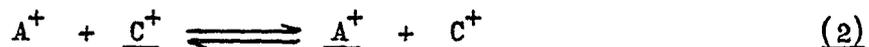
Gemäß der Definition des Ionenaustausches als einer chemischen Reaktion im Sinne folgender Gleichung:



( $\underline{C^+R^-} + \underline{A^+R^-} =$  Festkörper,  $R^- =$  Matrix mit Gegenionen,  $C^+$  und  $A^+ =$  austauschfähige Ionen)

kann im allgemeinen ein Ionenaustausch von einer reinen physikalischen Adsorption unterschieden werden. Häufig werden, wenn die experimentellen Ergebnisse keine eindeutige Aussage im Sinne einer physikalischen Adsorption oder eines Ionenaustausches zulassen, spezielle Ausdrücke verwendet, z.B. hydrolytische Fällung, adsorptive Fällung, Fällungsadsorption.

Entsprechend der obigen Definition läßt sich der Ionenaustausch zwischen Ionen in Lösung und einem Festkörper (nur dieser Fall wird in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt) folgendermaßen beschreiben: Ionen aus der Lösung werden gegen Ionen gleichsinniger Ladung aus dem Festkörper - von der Oberfläche, je nach dem physikalischen Aufbau auch aus dem Innern der Substanz - in äquivalenter Menge ausgetauscht, d.h. pro Äquivalent vom Festkörper aus der Lösung aufgenommener Ionen kann ein Äquivalent in Lösung gegangener Ionen nachgewiesen werden. Gleichung (1) läßt sich dann einfach als Ionenreaktion beschreiben:



( $A^+$  und  $C^+$  = austauschfähiges Ion in Lösung;  $\underline{A^+}$  und  $\underline{C^+}$  = austauschfähiges Ion im Festkörper).

Die Ladungszeichen in Gleichung (1) und Gleichung (2) sind willkürlich gewählt und können durch gegensinnige Ladungszeichen ersetzt werden. Man unterscheidet so "Kationenaustauscher" und "Anionenaustauscher". Der Rest  $\underline{R^-}$  bzw.  $\underline{R^+}$  des Festkörpers trägt stets eine den austauschfähigen Ionen entgegengesetzte Ladung und wird meist als "Matrix mit Ankerionen" (Ankerionen = in der (inerten) Matrix fixierte Ionen) bezeichnet (24).

Die Erscheinung des Ionenaustausches ist seit langem bekannt. Die zuerst im Labor und in der Technik verwendeten Ionenaustauscher waren natürliche und dann künstlich hergestellte Aluminosilikate (z.B. Permutite). Von etwa 1930 an gelang es, Ionenaustauscher mit organischer, gelartiger Matrix zu schaffen, die heute in großen Mengen hergestellt und in weitem Umfang verwendet werden (36, dort weitere Literaturzitate).

Nach 1945 sind eine Reihe von Arbeiten bekannt geworden, die Untersuchungen von Ionenaustauschvorgängen an anorganischen, schwerlöslichen Substanzen, die vor diesem Zeitpunkt nicht bekannt waren oder in ihrer Bedeutung als Ionenaustauscher bis dahin nicht erkannt worden waren, beschreiben. Ein großer Teil dieser Arbeiten steht in Zusammenhang mit der Kernforschung, z.B. mit Problemen, die bei der Trennung, Aufbereitung oder Beseitigung von Spaltproduktgemischen aus der Atomkernspaltung (U, Pu) auftreten.

Die anorganischen Ionenaustauscher sind den organischen Ionenaustauschern in mancher Hinsicht überlegen (im allgemeinen größere Stabilität gegen Strahlenschäden und bei höheren Temperaturen, z.T. stark ausgeprägte Selektivität gegenüber bestimmten Ionen) und dadurch befähigt, einerseits die organischen Austauscher auf einigen Gebieten zu ersetzen und andererseits neue Anwendungen zu finden in Gebieten, die den organischen Austauschern verschlossen sind.

## 2. Synthetische anorganische Stoffe mit Ionenaustauschereigenschaften

Alle Stoffe, die Ionenaustauschereigenschaften haben sollen, müssen einigen allgemeinen Forderungen genügen. Sie sollen:

- 1) schwer löslich sein
- 2) eine große (innere) Oberfläche haben
- 3) funktionelle Gruppen enthalten.

Zusätzlich sollen diese Stoffe für praktische Zwecke in einer zur Verwendung in Säulenpackungen geeigneten Form reproduzierbar hergestellt werden können.

Diese Forderungen sind mit anorganischen Substanzen nicht ohne weiteres zu erfüllen. Die wasserhaltigen Oxide vieler Elemente (Tabelle I.2.I.)

z.B. genügen zumeist nur den beiden ersteren Forderungen; sie sind in einem weiten  $H^+$ -Konzentrationsbereich schwerlöslich und besitzen eine "Gelstruktur" mit großer Oberfläche, ähnlich den organischen Ionenaustauschern, dagegen enthalten sie nur wenig funktionelle Gruppen und daher nur eine geringe Kapazität.

Tabelle I.2.I.: Elemente, die wasserhaltige schwerlösliche Oxide mit Gelstruktur bilden.

	Gruppe des Periodensystems					
	III	IV	V	VI	VII	VIII
Elemente	Al	Si				
	Ga	Ge				
	In	Sn	Bi			
		Pb				
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe
	Y	Zr	Nb	Mo		
	La <sup>+</sup> )	Hf	Ta	W		
		Th		U		

+ ) plus Lanthaniden

Diese wasserhaltigen Oxide sind schwache Elektrolyte; sie besitzen in sauren Lösungen Anionenaustauschereigenschaften und in alkalischen Lösungen Kationenaustauschereigenschaften, wie Kraus und Mitarbeiter in ihrer zusammenfassenden Darstellung (32) und ebenfalls Merz (44) für Zirkoniumoxid und Zinnoxid und Amphlett und Mitarbeiter (7) für Zirkoniumoxid und Thoriumoxid zeigten. Wasserhaltiges Silicagel wird von einigen Autoren ebenfalls als zur Trennung von Gemischen anorganischer Ionen geeignete Substanz beschrieben (2, 27, 60).

Die dritte Forderung kann durch Einführung funktioneller Gruppen weitgehend erfüllt werden. Die Stärke der Elektrolyte läßt sich auf diese

Weise in weiten Grenzen variieren, woraus sich eine z.T. starke Kapazitätserhöhung und eine von der Art der funktionellen Gruppe abhängige Selektivität ergibt. Sehr intensiv wurden die Eigenschaften der Phosphate von Zr, Ti, Sn, Th (6, 8, 20, 32, 44) studiert. Die Untersuchungen wurden auch teilweise auf die Arsenat-, Antimonat-, Molybdat- und Wolframatverbindungen (8, 32, 51) dieser Elemente ausgedehnt. Die Verbindungen haben oft ausgeprägte selektive Eigenschaften. In jüngster Zeit wurden einige Studien über die Struktur bestimmter Zirkoniumphosphate (9), zum Einfluß der Trocknungstemperatur auf die Ionenaustauscheigenschaften von Zirkoniumphosphat und zur Kinetik des Ionenaustausches an Zirkoniumphosphaten (10, 37) und wasserhaltigem Thoriumoxid (45) bekannt.

Als nachteilig wurde häufig die Tatsache empfunden, daß die Substanzen nicht ohne aufwendige Vorbehandlung reproduzierbar in Korngrößen, die für Säulenpackungen günstig sind, erhalten werden können. Einige Autoren versuchen diese Schwierigkeit durch Einbau eines Siliciumoxid-Gerüsts in wasserhaltiges Zirkoniumoxid [z.B. durch Ausfällung einer Zirkoniumhaltigen Silikatlösung unter definierten Bedingungen (46)] oder in Zirkoniumphosphat (30, 47) oder Zirkoniumunterdiphosphat (30) zu überwinden. Eine andere von Kautsky (26) bekanntgegebene Methode, Ionenaustauscher durch Oberflächenladungen an Silicagel herzustellen [Aufziehen von z.B. Thoriumionen (Anionenaustauscher) und anschließend Phosphationen (Kationenaustauscher)] führt bei Verwendung von Zirkoniumionen und Phosphationen zu einem Produkt, das ebenfalls ionenaustauschende Eigenschaften hat (57) und in beliebigen Korngrößen dargestellt werden kann.

Untersuchungen, die speziell im Hinblick auf die Abtrennung von radioaktiven Strontiumnukliden unternommen wurden, zeigten, daß die Sulfate von Strontium und Barium stark ausgeprägte spezifische Ionenaustauschereigenschaften für Ba, Sr und Ra haben (38). Zur Verwendung in Säulenpackungen wurden sowohl auf Silicagel aufgezogenes  $\text{BaSO}_4$  (49) als auch  $\text{SrSO}_4$  und  $\text{BaSO}_4$  direkt (11) verwendet.

Beobachtungen eines  $\text{NH}_4^+/\text{K}^+$ -Austausches an dem schwerlöslichen Ammoniumsalz der Dodekamolydato phosphorsäure<sup>†)</sup> durch Baxter und Griffin (12), Terlet und Briau (66) und Gisiger (21) waren für mehrere Autoren der Anlaß, Untersuchungen der Ionenaustauschereigenschaften verschiedener schwerlöslicher Salze der Heteropolysäuren besonders im Hinblick auf die Verwendbarkeit zur Auftrennung von Radionuklidgemischen durchzuführen. Die Salze der Heteropolysäuren zeigen selektive Ionenaustauschereigenschaften gegenüber Alkaliionen und anderen einwertigen Kationen (z.B. Ag, Tl) in sauren Lösungen mit einer ausgeprägten Abhängigkeit vom Radius der nichthydratisierten Ionen (35, 42, 56, 61). Van R. Smit (63) und Broadbank (13, 14) fanden darüberhinaus, ebenso wie Krtil (35) beim Ammoniumwolframatophosphat, in Lösungen mit pH-Werten zwischen 1 und 4 eine starke Wechselwirkung zwischen schwerlöslichen Phosphormolybdänsäuresalzen und Elementen, die zur Bildung zwei- bzw. dreiwertiger Kationen befähigt sind (z.B. Sr und Y). Erklärungen für diese Erscheinung werden angedeutet (35, 63). Die Brauchbarkeit dieser Substanzen zu Trennungen von Radionukliden in sehr geringen Mengen (Na, K, Rb, Cs, Sr, Y, Ce,  $^{227}\text{Ac}$  + Folgeprodukte, ThB + Folgeprodukte) und von wägbaren Mengen inaktiver bzw. radioaktiv markierter Ionen einiger Elemente (K, Rb, Cs) mittels

- a) Säulenpackungen [Ammoniummolybdatophosphat (33, 60, 62, 63), Ammoniumwolframatophosphat (29, 33, 34, 35) bzw. Thalliumwolframatophosphat (16)],
- b) Filterpackungen [Ammoniummolybdatophosphat (5, 14) (Kalium-, Rubidium-, Cäsium-)molybdatophosphat (14) bzw. Thalliummolybdatophosphat (22)] oder
- c) durch Chromatographie auf AMP-Papier [mit Ammoniummolybdatophosphat beladenes Papier (3, 55, 56)] wurde bewiesen.

---

<sup>†)</sup> Im folgenden wird stets eine einfachere Schreibweise (Phosphormolybdänsäure) verwendet; dies gilt auch für die Dodekawolframatophosphorsäure (Phosphorwolframsäure) und die Salze, z.B. Ammoniummolybdatophosphat.

Die beim Arbeiten mit Säulenpackungen infolge der mikrokristallinen Struktur der Festkörper auftretenden Schwierigkeiten wurden durch Vermischung mit Asbest (60) oder Filterschnitzel (16), durch Fällung auf Silicagel (52) oder durch Verwendung grobkörnigen Materials weitgehend überwunden.

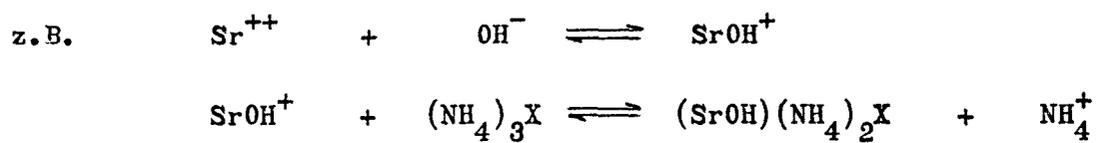
Über die Abtrennung von Spalt-Cäsium aus Reprocessing-Lösungen wird ebenfalls berichtet (64 a-c).

Die zumeist verwendeten Ammonium-, Rubidium-, Cäsium- und Thalliumsalze der Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure sind in neutralen und sauren (nicht reduzierenden) Lösungen beständig und schwerlöslich. In neutralen, elektrolytarmen Lösungen tritt Peptisation auf. Über die Löslichkeiten der Salze ist bisher nur wenig bekannt geworden (14, 19, 33).

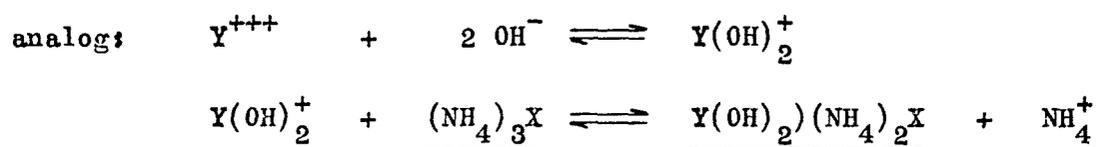
### 3. Problemstellung

Die Verwendbarkeit der schwerlöslichen Salze der Phosphormolybdänsäure bzw. Phosphorwolframsäure zu analytischen Trennungen von Elementen mit Säure- bzw. Salzlösungen als Elutions- oder Transportmedien wurde von einigen Autoren überzeugend gezeigt (14, 35, 55, 60). Bisher wurden aber noch keine systematischen Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Substanzen in salpetersauren Lösungen durchgeführt, obwohl gerade dieses Medium aus verschiedenen Gründen in der Kerntechnik und Radiochemie bevorzugt als Lösungsmittel verwendet wird; es stellt sich daher öfter das Problem, Radionuklide aus salpetersauren Lösungen abzutrennen. Es erschien aus diesem Grunde sinnvoll, einerseits das Verhalten der schwerlöslichen Salze der Heteropolysäuren am Beispiel des Ammoniummolybdato-phosphates in salpetersauren Lösungen näher zu untersuchen und andererseits die Wechselwirkungen zwischen Fremdionen in Lösung und dem Festkörper unter den gleichen Bedingungen zu studieren. Besonders der Frage der Löslichkeit der schwerlöslichen Substanzen und der bereits früher beobachteten Wechselwirkung zwischen Ionen mehrwertiger Elemente und den schwerlöslichen Substanzen mußte besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Während nachgewiesen wurde,

daß einwertige Kationen durch einen Ionenaustausch mit den schwerlöslichen Substanzen in Wechselwirkung treten, ist die Natur der Wechselwirkung mehrwertiger Kationen mit diesen Substanzen noch völlig ungeklärt. Es wird zwar von einem Ionenaustausch gesprochen (35) und vorgeschlagen, einen Eintausch positiv einwertig geladener Hydroxoverbindungen nach folgendem Schema anzunehmen (63):



(unterstrichene Substanz = Festkörper, X = Heteropolysäureanion)



Bisher wurde jedoch kein Beweis für diese Annahme geführt.

Messungen von Verteilungskoeffizienten einer Reihe von Elementen in salpetersauren Lösungen verschiedener Konzentrationen an Ammoniummolybdatophosphat als Arbeitssubstanz und von Kapazitäten einiger schwerlöslicher Salze der Phosphormolybdänsäure für einige Elemente sollten Aufschluß über das Verhalten dieser Elemente gegenüber dem Festkörper und über die Bedingungen geben, unter denen die Abtrennung von Elementen aus salpetersauren Lösungen bzw. Trennungen von Elementgemischen möglich ist. Es sollte ferner der Versuch unternommen werden, die Art der Wechselwirkung zwischen mehrwertigen Kationen und schwerlöslichen Salzen der Phosphormolybdänsäure durch direkte Austauschmessungen festzustellen.

Die zum Teil fehlenden und zum Teil ungenügenden Angaben über die Löslichkeiten schwerlöslicher Salze der Phosphormolybdänsäure machten außerdem Löslichkeitsmessungen erforderlich.

#### 4. Zusammenfassung

Entgegen der ursprünglichen Absicht konnte die Löslichkeit des schwerlöslichen Ammonium- bzw. Rubidiums Salzes der Phosphormolybdänsäure in  $\text{HNO}_3$  nicht bestimmt werden. Die daraufhin angestellten Untersuchungen des Verhaltens dieser Salze in Säurelösungen führten zu interessanten Ergebnissen.

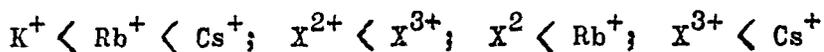
Die Auflösung des schwerlöslichen Ammoniums Salzes der Phosphormolybdänsäure in  $\text{HNO}_3$  wurde unter Anwendung der radiochemischen Indikatormethode (Verwendung des Radionuklids  $^{32}\text{P}$ ) in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration und der Zeit gemessen. Ein ausgeprägtes Maximum liegt im  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationsbereich zwischen 1 und 10 vor. Selbst in langen Zeiträumen stellt sich in  $\text{HNO}_3$ -Lösungen kein Lösungsgleichgewicht ein; in destilliertem Wasser (pH 5-6) wird ebenfalls kein Gleichgewichtszustand erreicht.

Messungen der Auflösung des Rubidiums Salzes der Phosphormolybdänsäure nach dem gleichen Verfahren (Markierung mit  $^{32}\text{P}$ ) ergaben qualitativ das gleiche Bild wie beim Ammoniumsalz; die Absolutmenge des in Lösung gegangenen Rubidiummolybdatophosphates ist unter gleichen Bedingungen jedoch erheblich kleiner. Die Auflösung des Salzes nimmt in Säurelösungen mit steigender Temperatur stark zu. Bei Kontaktzeiten über zwei Stunden und einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  wird die Substanz in  $\text{HCl}$ - bzw.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung (0,1 n) im Gegensatz zur  $\text{HNO}_3$ -Lösung zersetzt.

Messungen der Auflösung von Rubidiummolybdatophosphat, das mit  $^{86}\text{Rb}$  als Indikator markiert war, ergaben gänzlich andere Werte; die aufgrund der in Lösung gegangenen Rb-Menge berechnete Menge Rubidiummolybdatophosphat liegt beträchtlich über den Werten, die mit  $^{32}\text{P}$  markiertem Rubidiummolybdatophosphat erhalten wurden, und nimmt, ebenfalls im Gegensatz zu dem mit  $^{32}\text{P}$  markiertem Salz, mit steigender  $\text{HNO}_3$ -Konzentration stetig zu, ohne ein Maximum zu erreichen. Die Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß sich in Säurelösungen kein echtes Löslichkeitsgleichgewicht einstellen kann, da eine Umwandlung des Festkörpers aufgrund des Ionenaustausches  $\text{X}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$  ( $\text{X}^+$  = austauschfähiges Kation des Festkörpers) in Richtung auf eine in wässrigen Lösungen lösliche Form erfolgt.

Messungen der Austauschgeschwindigkeiten von trägerfreiem  $^{137}\text{Cs}$  bzw.  $^{91}\text{Y}$  an Ammoniummolybdatophosphat in reinen Säurelösungen ergaben, daß der Austausch sehr rasch und nahezu quantitativ verläuft (z.B. in  $\text{HNO}_3$  (0,01 n) mit einer Halbwertszeit  $< 1,5$  sec und einem Gleichgewichtswert  $> 99,7$  %).

Die Ergebnisse der Messungen von Verteilungskoeffizienten einer Reihe von Elementen an Ammoniummolybdatophosphat in  $\text{HNO}_3$ -Lösung ( $10^{-3}$  bis 14 n) gestatten die Aufstellung mehrerer Affinitätsreihen (z.B. in  $10^{-1}$  n  $\text{HNO}_3$ ):

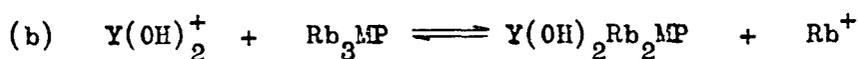


mit  $\text{X}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ra}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}$ ;  $\text{X}^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ .

Die Verteilungskoeffizienten der untersuchten zweiwertigen Elemente sind ebenso wie der dreiwertigen Elemente untereinander sehr ähnlich. Auffallend ist dagegen die unter bestimmten Bedingungen im Vergleich zu zweiwertigen Ionen stark ausgeprägte Affinität dreiwertiger Ionen zum Ammoniummolybdatophosphat und die starke Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten der dreiwertigen Ionen von der  $\text{H}^+$ -Konzentration. In einem bestimmten  $\text{H}^+$ -Konzentrationsbereich besteht ein linearer Zusammenhang zwischen  $\log K_D$  und  $\log \text{H}^+$ , wobei sich Geraden mit der Steigung  $-1$  ergeben. Dies bedeutet bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes, daß ein äquimolarer Vorgang zwischen den untersuchten Ionen und  $\text{H}^+$ -Ionen in Lösung und im Festkörper abläuft. Dieser Vorgang könnte als Ionenaustausch gedeutet werden.

Mit  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  bzw.  $\text{Y}^{3+}$  wurden an Ammonium-, Rubidium-, Cäsium-, Thallium- und 8-Oxichinolinmolybdatophosphat unter vergleichbaren Bedingungen Gleichgewichtsmessungen und an Ammonium- und Thalliummolybdatophosphat Kapazitätsbestimmungen im Batch-Verfahren ausgeführt. Wie aufgrund der Bindungsfestigkeiten der austauschfähigen Kationen in den Verbindungen der Phosphormolybdänsäure zu erwarten ist, nehmen die Gleichgewichts- und Kapazitätswerte dieser schwerlöslichen Verbindungen für die drei genannten Kationen vom Ammoniummolybdatophosphat zum 8-Oxichinolinmolybdatophosphat in der oben angeführten Reihenfolge ab. Die Werte sind unter den gewählten Bedingungen bei allen Substanzen für Cs um etwa den Faktor 5 kleiner als die entsprechenden Werte für Sr bzw. Y.

Bei Untersuchungen der Wechselwirkungen von Sr bzw. Y mit  $^{86}\text{Rb}$  markiertem Rubidiummolybdatophosphat wurde gefunden, daß Y und (wahrscheinlich) Sr äquimolar gegen Rb ausgetauscht werden. Für diesen Austausch wird folgender (formaler) Mechanismus als wahrscheinlich angesehen:



Anstelle von  $\text{OH}^-$  können aber auch andere Anionen (z.B.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) an der Komplexbildung mit dem mehrwertigen Kation bzw. am äquimolaren Ionenaustausch teilnehmen.

Aufgrund der in Batch-Versuchen gewonnenen Erkenntnisse war es möglich, ohne weiteres Trennungen von Radionukliden auszuführen, wobei AMP, das auf Papier als Trägermaterial aufgezogen war (AMP-Papier), anstelle von Säulenpackungen verwendet wurde. Mit aufsteigender Chromatographie oder durch Filtration über AMP-Papier konnten z.B. folgende Trennungen erzielt werden: Abtrennung von  $^{137}\text{Cs}$  aus einem Spaltproduktgemisch, Auftrennung eines Gemisches von  $^{137}\text{Cs}$ - $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  und Isolierung von  $^{223}\text{Fr}$  und  $^{207}\text{Tl}$  bzw. nur  $^{223}\text{Fr}$  von der Muttersubstanz  $^{227}\text{Ac}$  und allen anderen Folgeprodukten.

## II. Experimenteller Teil

Die meisten bei den Experimenten verwendeten Reagenzien waren p.a.-Substanzen der Firma MERCK A.G., Darmstadt; Reinheitsgrad und Herkunft anderer Substanzen werden an der betreffenden Stelle angeführt.

Für Messungen bei konstanter Temperatur standen Lauda-Ultra-Thermostate zur Verfügung.

Alle radioaktiven Nuklide wurden über das Isotopendepot des Instituts für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe bezogen. Die Daten der Zerfallseigenschaften der radioaktiven Nuklide sind der "Nuklidkarte" (48) oder der "Isotopentabelle" von Strominger et al. (65) entnommen und wurden in Tabelle V.I. des Anhangs zusammengestellt.

Die Aktivitätsmessungen wurden mit Methandurchflußzählrohren und Bohrloch-NaJ(Tl)-Szintillationssonden in Verbindung mit Meßgeräten der Firmen Frieseke und Höpfner bzw. Telefunken durchgeführt.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

Sekunde	s	Impulse	Imp
Minute	min	Impulse pro Minute	ipm
Stunde	h	Curie	Ci
Gramm	g	Millicurie	mCi
Milligramm	mg	Mikrocurie	μCi
Liter	l		
Milliliter	ml		

Ammoniummolybdatophosphat	AMP
Ammoniumwolframatophosphat	AWP
Cäsiummolybdatophosphat	CsMP
Kaliummolybdatophosphat	KMP
8-Oxichinolinmolybdatophosphat	OxMP
Rubidiummolybdatophosphat	RbMP
Silbermolybdatophosphat	AgMP
Thalliummolybdatophosphat	TI MP
Thalliumwolframatophosphat	TIWP

## 1. Herstellungsverfahren für einige schwerlösliche Salze der Phosphormolybdänsäure

### 1.1. AMP

Bei allen Versuchen wurde, sofern nicht anders beschrieben, nach folgendem Verfahren hergestelltes AMP verwendet:

5 Gewichtsteile  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  werden in 60 Gewichtsteilen  $\text{HNO}_3$  (1:1) gelöst und unter Umrühren in der Kälte mit einer Lösung von 60 Gewichtsteilen  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in der eben benötigten Menge dest. Wasser versetzt. Das entstandene AMP wird über Membranfilter abgesaugt und so lange mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung (0,1 n) und anschließend dest. Wasser gewaschen, bis einlaufende und abfließende Waschlösung den gleichen pH-Wert haben. Das AMP wird in einem staubfreien Gefäß etwa 15 Stunden bei  $110^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet.

### 1.2. KMP, AgMP, RbMP, CsMP, TlMP, OxMP

Zur Darstellung von 25 g des entsprechenden Salzes wurden 4,5 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  in 40 ml  $\text{HNO}_3$  (1:1) gelöst und mit einer Lösung von 30 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 50 ml dest. Wasser versetzt. Der sauren Lösung wurde dann in der Kälte die zur Fällung äquivalente Menge des entsprechenden Ions in wässriger Lösung zugefügt (3,55 g  $\text{KNO}_3$ , 5,94 g  $\text{AgNO}_3$ , 5,16 g  $\text{RbNO}_3$ , 5,88 g  $\text{CsCl}$ , 9,35 g  $\text{TlNO}_3$ , 10 g Oxin in 50 ml Äthanol). Nach 1/2-stündigem Stehen wurden die Fällungen abzentrifugiert, mehrmals mit  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-2}$  n) gewaschen und bei  $110^\circ\text{C}$  4 Stunden getrocknet. Folgende Ausbeuten wurden erhalten:

KMP 15,5 g, AgMP 8,0 g, RbMP 17,1 g, CsMP 19,5 g, TlMP 24,3 g, OxMP 23 g. Die Herstellung markierter Verbindungen ist in den entsprechenden Abschnitten beschrieben. Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde nicht untersucht.

## 2. Löslichkeitsbestimmungen von AMP und RbMP

AMP ist so schwer löslich, daß es in weitem Umfang in der analytischen Chemie zur gravimetrischen Phosphorbestimmung verwendet wird. Über die Löslichkeit wird jedoch nur wenig berichtet, so z.B. im Handbuch der Analytischen Chemie von Fresenius-Jander (19), daß "die relative Löslichkeit in Wasser 2 bis 3 mal so groß wie die Minimallöslichkeit in salpetersaurer Ammoniumnitratlösung" ist. Interessant ist ferner die Feststellung, daß "Waschen mit 0,003 m  $\text{HNO}_3$  zu einer mit der Anzahl der Waschungen zunehmenden Löslichkeit" führt, "was durch einen Austausch der Ammoniumionen des Niederschlags gegen die Wasserstoffionen der Lösung erklärt werden kann". Auf diese Feststellung wird weiter unten nochmals Bezug genommen werden. Beim Auswaschen von AMP-Niederschlägen mit bis 400 ml konz. Ammoniumnitratlösung bringt Pellet (50) für die Löslichkeit des Niederschlags Korrekturen von 20 - 25 mg pro Liter an. In jüngster Zeit wurden Ergebnisse von Löslichkeitsbestimmungen von AMP, KMP, RbMP, CsMP und einigen Methylammoniummolybdatophosphaten von Broadbank et al. (14) mitgeteilt, wobei die Löslichkeit in der Weise bestimmt wurde, "daß ein Molybdatophosphat, das mit einer Standardlösung markierten Phosphates hergestellt wurde, in 100 ml Lösung geschüttelt wurde. Die Aktivität der gesättigten Lösungen wurde gemessen". Leider geht aus der Arbeit nicht eindeutig hervor, wie diese Bestimmungen im einzelnen durchgeführt wurden.

Da die Absicht bestand, AMP zur Trennung von Spaltprodukten in salpetersauren Lösungen zu verwenden, erschien es sinnvoll, zunächst die Löslichkeit dieser Verbindung in  $\text{HNO}_3$  und dann auch in Wasser und  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration und der Zeit zu untersuchen.

Im Zusammenhang mit den in den Abschnitten 5 und 6 untersuchten Fragen erschien es weiter wünschenswert, Löslichkeitsmessungen auch von RbMP durchzuführen, das zudem die ausgezeichnete Möglichkeit bietet, ohne großen Aufwand das Verhalten der Kationen bei der Auflösung der schwerlöslichen Salze der Heteropolysäuren zu untersuchen. RbMP kann sowohl mit  $^{32}\text{P}$  im Anion als auch mit  $^{86}\text{Rb}$ , das sich aufgrund seiner Zerfalleigenschaften sehr gut für die durchzuführenden Messungen eignet, im Kation markiert werden.

Im Verlauf der Untersuchungen ergab es sich, daß in destilliertem Wasser und in Säurelösungen kein Gleichgewichtszustand erreicht wird, die Löslichkeit demnach nicht gemessen werden konnte. Die als "Löslichkeitsmessungen" geplanten Versuche sind daher Messungen der Auflösung des Festkörpers.

### 2.1. Herstellung von $^{32}\text{P}$ markiertem AMP ( $\text{AM}^{32}\text{P}$ )

0,9609 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  wurden in einem Meßkolben (25 ml) mit einer Lösung von ca. 1 mCi trägerfreiem  $^{32}\text{P}^+$ ) versetzt. Nach dem Auffüllen zur Marke (Lösung I) mit  $\text{HNO}_3$  (0,1 n) wurden nach 0,5 h 1,0 ml entnommen, die auf 50 ml verdünnt wurden (Lösung II). 0,5 ml der Lösung II wurden auf Al-Schälchen eingedampft und die Aktivität mit dem Methanzähler gemessen. Es ergab sich eine relative spezifische Aktivität von  $2,67 \cdot 10^6$  ( $\pm 2\%$ ) ipm/mg P für eine bestimmte Zählordnung und einen bestimmten Zeitpunkt. 1,5 h nach dem Zusammengeben der inaktiven und radioaktiven Phosphatlösung wurde AMP durch Zugabe von 25 ml einer Lösung von 6,4 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 100 ml dest. Wasser ausgefällt. Der Niederschlag wurde zweimal mit je 20 ml  $\text{HNO}_3$  (0,1 n) gewaschen, in 5 ml  $\text{NH}_3$ -Lösung (konz.) gelöst, durch Zugabe von 20 ml  $\text{HNO}_3$  (1 n) wieder ausgefällt, abfiltriert und zweimal mit je 20 ml  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-3}$  n) gewaschen. Die Trocknungsdauer bei  $110^\circ\text{C}$  im Trockenschrank betrug 15 h.

### 2.2. Zeitabhängigkeit der Auflösung von $\text{AM}^{32}\text{P}$ in verschiedenen Lösungen

Die Auflösung von bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknetem  $\text{AM}^{32}\text{P}$  wurde in verschiedenen Lösungen in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2.2.A. und 2.2.B. zusammengefaßt und in den Abbildungen 2.2.I. und 2.2.II. dargestellt. Die Messungen erfolgten wie nachstehend beschrieben:

Etwa gleiche Mengen  $\text{AM}^{32}\text{P}$  (ca. 40 mg) wurden in Zentrifugengläser (20 ml) gegeben und mit 10 ml der auf  $20,0^\circ\text{C}$  thermostatisierten Lösung versetzt.

---

<sup>+</sup>) Spezifikation: Orthophosphat, mind. 99 % in verdünnter HCl (pH 2)

Die verschlossenen Gläser wurden dann in einen auf  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  eingeregelteten Thermostaten eingestellt und der Festkörper öfters durch Rühren aufgewirbelt. Zu verschiedenen Zeiten wurden Festkörper und Lösung durch Zentrifugieren (5 min) getrennt und 0,5 ml der überstehenden Lösung entnommen, die auf einem Meßschälchen eingedampft und unter gleichen Bedingungen gemessen wurden. Die entnommene Lösung wurde nicht durch frische Lösung ersetzt. Korrekturen hierfür wurden nicht vorgenommen. Die Aktivitätsrate wurde auf den Zeitpunkt der Bestimmung der relativen spezifischen Aktivität des  $^{32}\text{P}$  korrigiert. Die korrigierte Aktivitätsrate ist, da die relative spezifische Aktivität des P bekannt ist, proportional der in Lösung gegangenen Phosphatmenge und damit der AMP-Menge. Die in den Tabellen 2.2.A. und 2.2.B. aufgeführten Werte sind auf das Element P bezogen. Der Multiplikationsfaktor zur Umrechnung auf AMP (wasserfrei) beträgt 60,5.

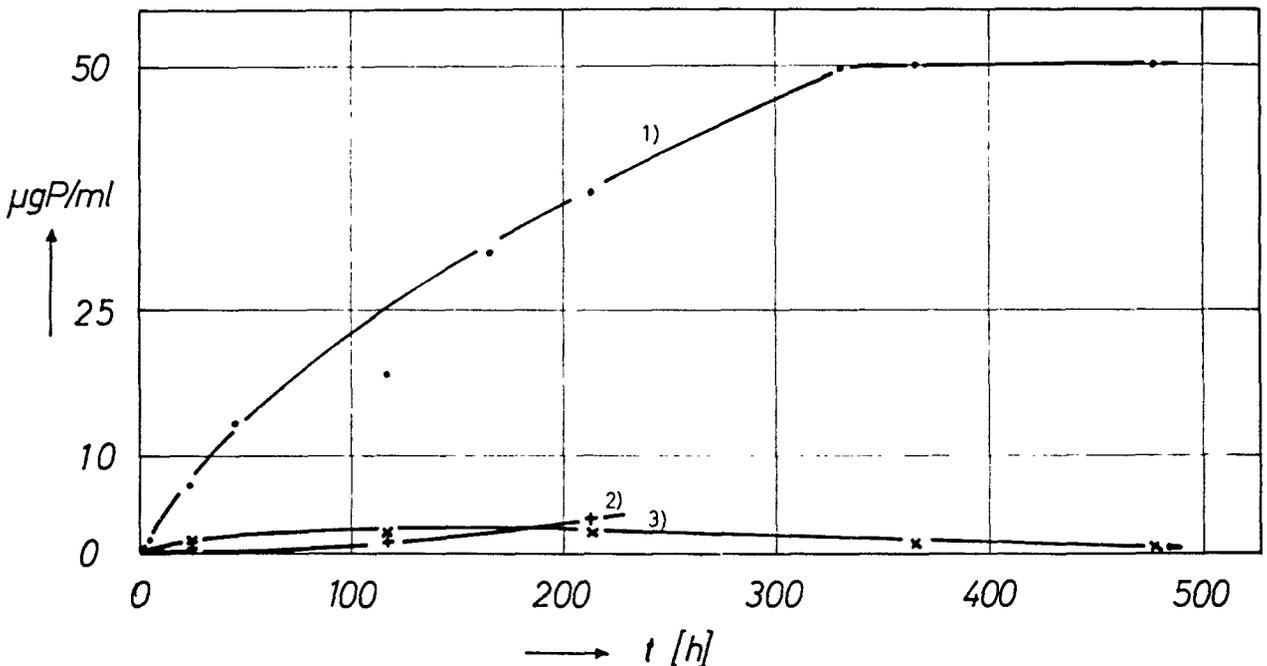


Abb. 2.2.I.: Auflösung von  $\text{AM}^{32}\text{P}$  (Trocknungstemperatur  $110^\circ\text{C}$ ) in verschiedenen Lösungen in Abhängigkeit von der Zeit ( $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ); Kurve 1):  $\text{HNO}_3$  (1 m), Kurve 2): dest.  $\text{H}_2\text{O}$ , Kurve 3):  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung (1 m)

Tabelle 2.2.A.: Messung der Auflösung von  $AM^{32}P$  in verschiedenen  
 Lösungen nach 2 und 19 Stunden (10 ml;  $20,0 \pm 0,1^{\circ}C$ )

Lösung [n]		$\mu g P/ml$	
		2 h	19 h
$HNO_3$	$10^{-3}$	0,17	0,34
	$10^{-2}$	0,40	0,60
	$10^{-1}$	0,28	1,20
	1	1,33	6,70
	2	3,50	10,20
	5	10,10	14,10
	10	10,80	16,00
	konz.	0,75	1,09
$NH_4NO_3$	$10^{-2}$	0,56	0,57
	$10^{-1}$	0,42	0,55
	1	0,34	1,00
$NH_4NO_3$	$10^{-1}$	0,24	0,35
$HNO_3$	1		
$NH_4NO_3$	$10^{-1}$	0,36	0,52
$HNO_3$	2		
$NH_4NO_3$	$10^{-1}$	0,35	0,41
$HNO_3$	5		
$H_2O$ dest., pH 5,2		0,26	0,40

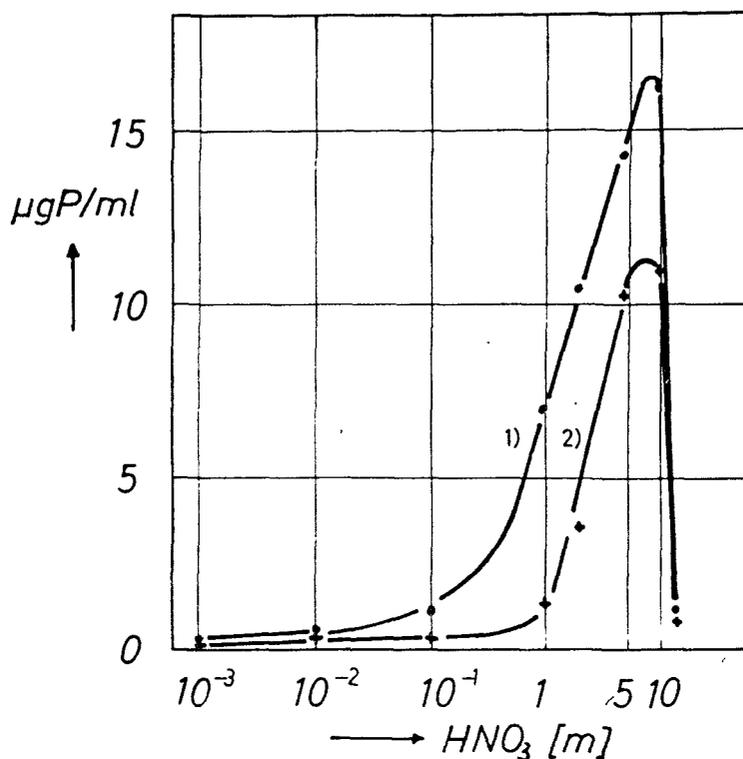


Abb. 2.2.II.: Auflösung von  $\text{AM}^{32}\text{P}$  (Trocknungstemperatur  $110^\circ\text{C}$ ) in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration und der Zeit ( $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ); Kurve 1): 2h, Kurve 2): 19 h

Tabelle 2.2.B.: Messung der Auflösung von  $\text{AM}^{32}\text{P}$  in verschiedenen Lösungen in Abhängigkeit von der Zeit.

Lösung	$\mu\text{g P/ml}$									
	2 h	19 h	42 h	114 h	162 h	210 h	332 h	380 h	476 h	
$\text{HNO}_3$ 1n	1,33	6,70	13,50	18,40	29,20	36,20	48,70	50,30	50,00	
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 1n	0,34	1,00	1,40	1,75	1,89	1,83	1,05	0,90	0,64	
$\text{H}_2\text{O}$ dest. pH 5,2	0,26	0,40	0,56	1,00	1,78	3,10	Zersetzung			

### 2.3. Herstellung von markiertem RbMP

#### 2.3.1. $^{32}\text{P}$ markiertes RbMP ( $\text{RbM}^{32}\text{P}$ )

1,0600 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  wurden in einem Meßkolben (25 ml) mit 10 ml  $\text{HNO}_3$  (0,1 n) aufgelöst und mit ca. 1 mCi trägerfreiem  $^{32}\text{P}$  versetzt. Nach Auffüllen bis zur Marke mit  $\text{HNO}_3$  (0,1 n) (Lösung I) wurde 1,0 ml entnommen und in einen Meßkolben (50 ml) gegeben.

Aus der zur Marke aufgefüllten Lösung (Lösung II) wurden je zweimal 0,5 ml entnommen, die auf Al-Schälchen bzw. Glas-Schälchen zur Bestimmung der relativen spez. Aktivität eingedampft wurden. Glas-Schälchen wurden verwendet, weil mit salzsauren und schwefelsauren Lösungen gearbeitet werden sollte, die Al-Schälchen in starkem Maße angegriffen hätten, so daß eine einwandfreie Aktivitätsmessung nicht möglich gewesen wäre.

Der Rest von Lösung I wurde nach 2 Stunden in ein Zentrifugenglas (80 ml) überführt, mit 1,325 g  $\text{RbNO}_3$  in 10 ml dest. Wasser versetzt und RbMP durch Zugabe von 3,0 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 10 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und 5 ml  $\text{HNO}_3$  (konz.) ausgefällt. Der Niederschlag wurde dann zentrifugiert, zweimal mit je 20 ml  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-2}$  n) gewaschen und nach Auflösen in 5 ml  $\text{NaOH}$  (1 n) mit 10 ml  $\text{HNO}_3$  (1 n) wieder ausgefällt. Nach Absaugen über Membranfilter und dreimaligem Waschen mit je 10 ml  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-3}$  n) wurde der Niederschlag 15 Stunden bei  $110^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet.

#### 2.3.2. $^{86}\text{Rb}$ markiertes RbMP ( $^{86}\text{RbMP}$ )

20,5 mg Rb (ca. 1 mCi  $^{86}\text{Rb}$ ) in  $\text{HNO}_3$ -Lösung wurden in einem Meßkolben (10 ml) mit 380,0 mg Rb (als Nitrat) versetzt. Nach Auffüllen mit  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-1}$  n) zur Marke (Lösung I) wurden zweimal je 1,0 ml zur Bestimmung des Rb-Gehaltes und der relativen spez. Aktivität entnommen. Die Rb-Menge wurde über  $\text{Rb}_2\text{PtCl}_6$  bestimmt, die Aktivität nach Auflösen des Niederschlags in Ameisensäure + Natronlauge und Eindampfen von 0,5 ml-Proben auf Al-Schälchen.

Der Rest der Lösung I wurde mit 0,570 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  in 5 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 10 ml dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und 3 ml  $\text{HNO}_3$  (konz.) zur Ausfällung des  $^{86}\text{RbMP}$  versetzt. Der Festkörper wurde abfiltriert,

zweimal mit je 20 ml  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-2}\text{n}$ ) gewaschen und 18 Stunden bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet.

#### 2.4. Abhängigkeit der Auflösung von $\text{RbM}^{32}\text{P}$ von der Art und der Konzentration der Lösung, der Kontaktzeit und der Temperatur

Die Untersuchung der Auflösung von  $\text{RbM}^{32}\text{P}$  in verschiedenen wässrigen Lösungen ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), bei verschiedenen Konzentrationen der Lösungen und in destilliertem Wasser sowie bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Zeit wurde experimentell in der gleichen Weise, wie bereits in Abschnitt 2.2. beschrieben, durchgeführt.

Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 2.4.A. und 2.4.B. zusammengestellt. Der Multiplikationsfaktor zur Umrechnung von P auf  $\text{RbMP}$  ist 67,0.

Zur besseren Übersicht sind einige Werte auch in Diagramme (Abbildungen 2.4.I. bis 2.4.IV.) übertragen worden.

Um Aussagen über den Mechanismus des Lösungsvorganges der schwerlöslichen Salze der Phosphormolybdänsäure machen zu können, wurde das Verhalten der Kationen bei der Auflösung untersucht. Zu diesem Zweck wurden in gleicher Weise, wie für  $\text{RbM}^{32}\text{P}$  beschrieben, die Auflösung von  $^{86}\text{RbMP}$  in Abhängigkeit von der Konzentration der  $\text{HNO}_3$  und der Zeit gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.4.C. eingetragen und in der Abbildung 2.4.IV. dargestellt. Die angegebenen Phosphorkonzentrationen sind über die spezifische Aktivität des Rubidiums berechnet worden ( $\text{Rb}; \text{P}$ -Gewichtsverhältnis in  $\text{RbMP} = 8,27$ ); es sind hypothetische Werte. Sie gelten nur für den Fall einer gleichmäßigen stöchiometrischen Auflösung des Festkörpers.

Tabelle 2.4.A.: Auflösung von  $\text{RbM}^{32}\text{P}$  in verschiedenen wässrigen Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration und der Zeit, bei  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ,  $50,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$  und  $80,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , und in destilliertem Wasser unter den gleichen Bedingungen.

wässr. Lösung	Kon-takt-zeit [h]	$\mu\text{g P/ml}$									
		Konzentration [n]									
		$10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	$10^{-1}$	1	2	5	10	12	14
		( $50^\circ$ )	( $80^\circ$ )								
$\text{HNO}_3$	1	+) 0,31	1,08	2,78	+) 0,16	0,28	0,55			0,44	
	2	+) 0,32	1,21	3,4	0,24	0,29	0,38	0,68		0,63	
	19	0,31	0,46	2,58		0,50	0,59	0,99	1,30	0,91	
	21					5,57					
	45	0,64	0,61			0,77	1,18	1,46	1,67	1,44	
HCl	1		0,20	0,82	2,89	0,20		0,38		6,27	
	22		+) 1,19	4,07	0,33		0,48		11,9		
	19		0,37	2,66	++) 0,49		2,51		24,8		
	45		0,84			1,17			36,6		
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1		+) 1,15	2,88	0,15		0,63				
	2		+) 1,32	3,14	0,20		0,31				
	19		0,64		++) 0,87		1,00				
	45		+) 1,05			1,74					
$\text{H}_2\text{O}$ dest. pH 5,11	1		0,85								
	2		0,64		bei $50^\circ$ : +); bei $80^\circ$ : ++)						
	19		1,01								

Anmerkung: +) keine klare Lösung durch Zentrifugieren oder Filtrieren erhalten

++) Zersetzung

Tabelle 2.4.B.: Auflösung von  $\text{RbM}^{32}\text{P}$  in verschiedenen Lösungen in  
Abhängigkeit von der Zeit ( $T = 20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ )

Lösung	$\mu\text{g P/ml}$								
	Zeit [h]								
	1	2	19	45	120	212	288	388	560
$\text{HNO}_3$ (1 n)	+)	0,24	0,50	0,77	1,61	1,94	2,12	2,39	3,02
$\text{HCl}$ (1 n)	0,20	0,33	0,48	1,17	1,35	2,12	2,39	2,52	3,08
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 n)	0,15	0,20	0,87	1,05	+)	1,73	2,38	2,91	3,26
$\text{H}_2\text{O}$ dest.	0,85	0,64	1,01	++)					

Anmerkung: +) keine klare Lösung durch Zentrifugieren  
oder Filtrieren erhalten

++) Zersetzung

Tabelle 2.4.C.: Auflösung von  $^{86}\text{RbMP}$  in Abhängigkeit von der  
Konzentration der  $\text{HNO}_3$  und der Kontaktzeit

Zeit [h]	$\mu\text{g P/ml}$				
	$\text{HNO}_3$ -Konzentration [n]				
	$10^{-1}$	1	2	10	14
1	0,295 (2,44)	1,23 (10,2)	1,87 (15,5)	8,55 (70,7)	19,9 (101,0)
3		1,38 (11,4) <sup>+) </sup>	2,22 (18,3)	9,67 (80,0)	15,0 (124,0)
24		1,87 (15,5)	2,80 (23,2)	11,6 (95,6)	21,8 (180,5)

Anmerkung: Die in Klammer gesetzten Werte sind die gemessenen  
Rb-Werte ( $\mu\text{g Rb/ml}$ )

+) : 2 h

Ein Vergleich der Abbildungen 2.4.II. und 2.4.IV. zeigt deutlich ein unterschiedliches Verhalten von Kation und Anion beim Lösevorgang. Es findet keine stöchiometrische Auflösung des Festkörpers statt; es gehen mehr  $\text{Rb}^+$ -Ionen in Lösung als Phosphat-Ionen.

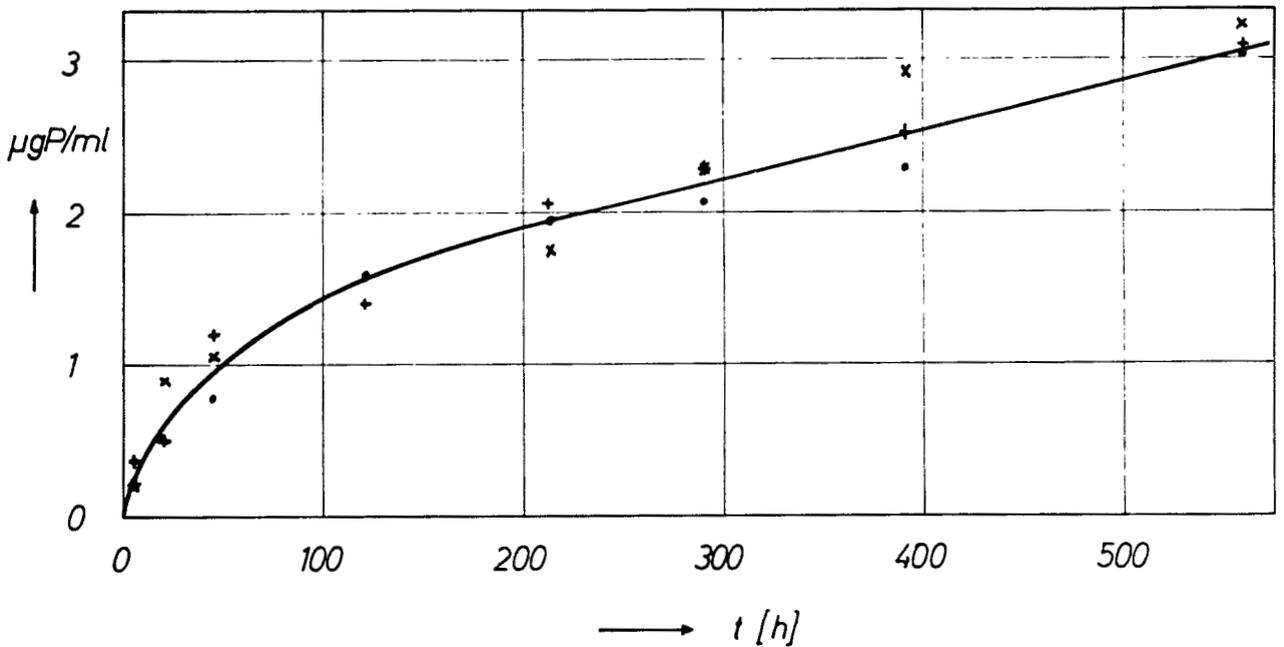


Abb. 2.4.I. Auflösung von  $\text{RbM}^{32}\text{P}$  in Säuren (1 n) in Abhängigkeit von der Zeit ( $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ )

- $\text{HNO}_3$
- +  $\text{HCl}$
- x  $\text{H}_2\text{SO}_4$

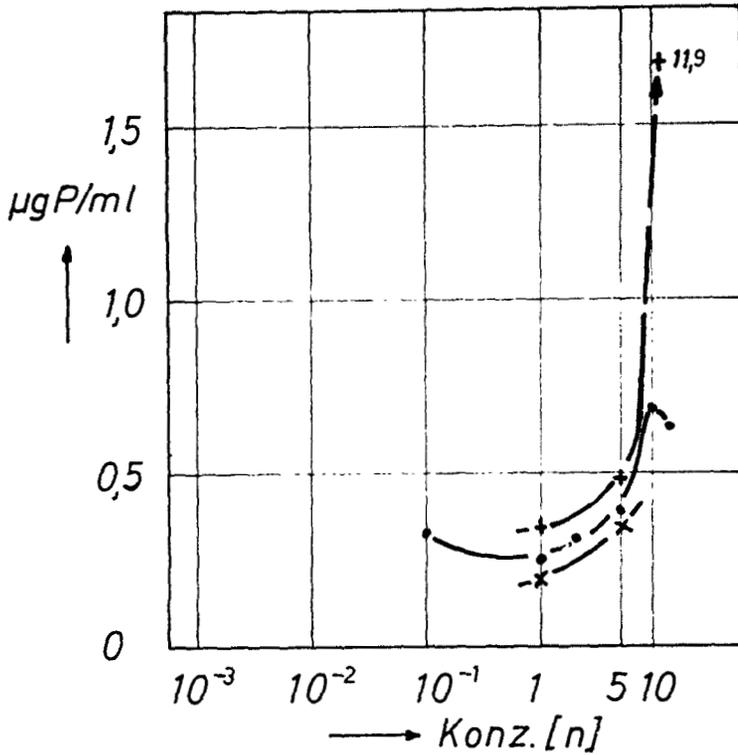


Abb. 2.4.II.: Auflösung von  $\text{RbM}^{32}\text{P}$  in Säuren in Abhängigkeit von der Konzentration bei einer Kontaktzeit von 2 h ( $T = 20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ )

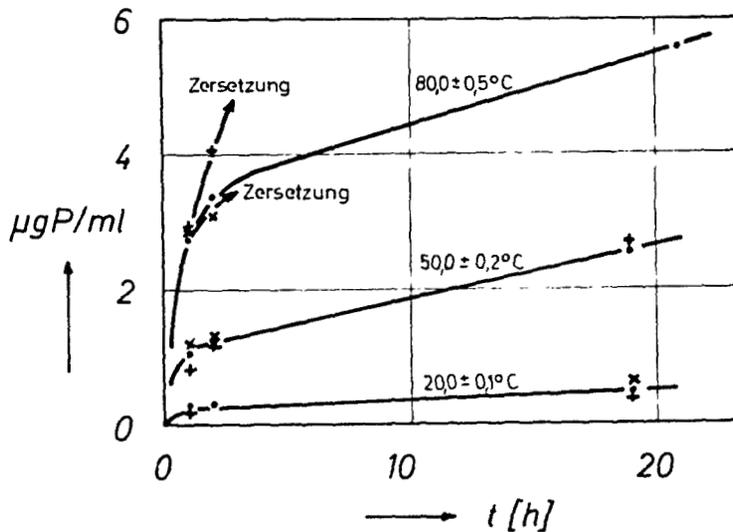


Abb. 2.4.III.: Auflösung von  $\text{RbM}^{32}\text{P}$  in Säuren ( $10^{-1}\text{n}$ ) in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur

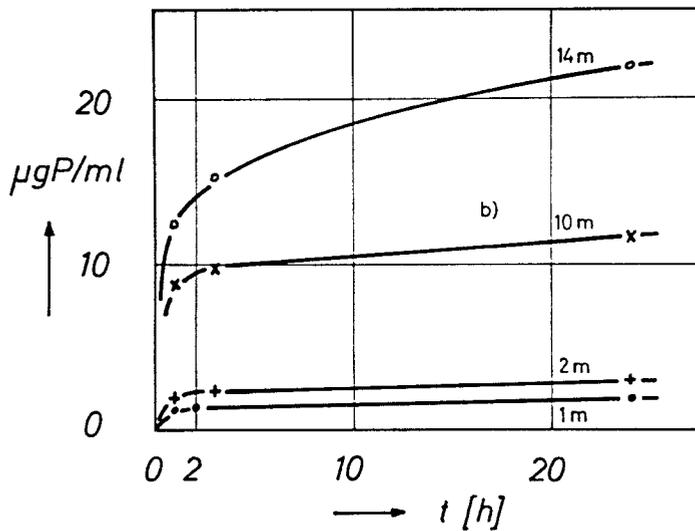
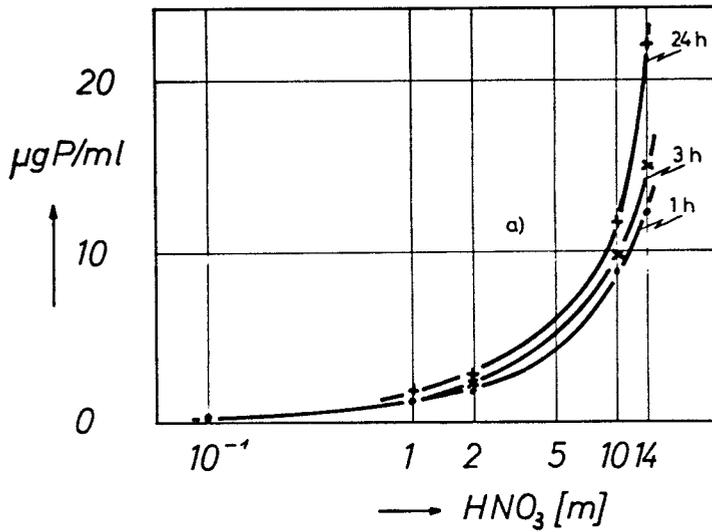


Abb. 2.4.IV.: Auflösung von  $^{86}\text{RbMP}$  in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration (a) und der Zeit (b) ( $T = 20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ); die P-Werte sind über  $^{86}\text{Rb}$  unter der Annahme einer stöchiometrischen Auflösung des Festkörpers berechnet.

### 3. Zeitabhängigkeit des Austausches trägerfreier Radionuklide an AMP

Bei den Messungen der  $K_D$ -Werte war aufgefallen, daß die Wechselwirkung zwischen den Ionen in Lösung und den Ionen im Festkörper bereits nach kurzer Zeit zum Gleichgewichtszustand führt, d.h., daß es sich um einen rasch verlaufenden Vorgang handeln muß. In der Literatur konnten keine Hinweise auf die Größe der Geschwindigkeit, mit der dieser Vorgang abläuft, gefunden werden; es ist bekannt, daß es sich bei diesem Vorgang beim Vorliegen von Alkaliionen um einen Ionenaustausch handelt. Im folgenden wird daher dieser Vorgang stets als Austausch angesprochen, wobei allerdings darauf hinzuweisen ist, daß dieser Mechanismus für das Verhalten von Y bisher nicht bewiesen ist, obwohl die Ergebnisse der  $K_D$ -Messungen in diese Richtung weisen.

Es erschien daher von Interesse zu versuchen, die Austauschgeschwindigkeit von trägerfreiem  $^{137}\text{Cs}$  bzw.  $^{91}\text{Y}$  zu bestimmen. Wegen der Feinkörnigkeit des AMP und des rasch verlaufenden Vorgangs konnte ein bereits früher zur Messung von Austauschgeschwindigkeiten beschriebenes Verfahren (40) nicht verwendet werden; bei diesem Verfahren wurden bei einem Versuch durch Entnahme aliquoter Teile der Lösung zu verschiedenen Zeiten und Analyse der Probe die Austauschgeschwindigkeiten erhalten.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen von Austauschgeschwindigkeiten wurden in einer Reihe von Einzelversuchen mit verschiedenen Kontaktzeiten unter identischen Bedingungen ermittelt. Dies geschah in folgender Weise:

Eine eingewogene Menge AMP (0,2 g) wurde zur Zeit  $t = 0$  ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) zu einer Lösung (5 ml) gegeben, die eine über ihre Aktivität bekannte  $^{137}\text{Cs}$ - bzw.  $^{91}\text{Y}$ -Menge enthielt (ca. 0,25  $\mu\text{Ci}$ ); die Suspension wurde eine bestimmte Zeit geschüttelt, die Lösung dann filtriert und die Aktivität des Filtrats bestimmt. Aus den Aktivitäten zur Zeit  $t = 0$  ( $A_0$ ) und  $t = x$  ( $A_x$ ) lassen sich die vom AMP aufgenommenen  $^{137}\text{Cs}$ - bzw.  $^{91}\text{Y}$ -Mengen berechnen<sup>+</sup>). Die Ergebnisse wurden in Tabelle 3.A. zusammengefaßt. Es

---

<sup>+</sup>) Es wird hier nur mit Aktivitäten gerechnet, da trägerfreie Nuklide vorlagen ( $1 \mu\text{Ci } ^{91}\text{Y} \sim 4 \cdot 10^{-6} \mu\text{g}$ ;  $1 \mu\text{Ci } ^{137}\text{Cs} \sim 10^{-2} \mu\text{g}$ ).

fiel zunächst auf, daß die  $\Delta A/A_0$ - bzw.  $K_D$ -Werte<sup>+)</sup>  keinen glatten Verlauf in Abhängigkeit von der Zeit hatten, sondern daß bei 20 sec Schütteldauer mehr Aktivität vom Festkörper aufgenommen wurde als bei einer Schütteldauer von 30 sec. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß die beiden Vorgänge a) Wechselwirkung zwischen AMP und Ionen in Lösung und b) Hydratation des AMP ( $AMP \cdot 5 H_2O \rightarrow AMP \cdot 29 H_2O$ )<sup>++)</sup> in Konkurrenz nebeneinander ablaufen, wenn, wie in diesem Falle, bei 110°C getrocknetes AMP als Festkörper verwendet wird.

Diese Auffassung wird durch das Ergebnis des folgenden Versuches gestützt:

Das eingewogene AMP wurde 2 Stunden mit der Lösung (ohne  $^{91}Y$ -Aktivität) ins Gleichgewicht gesetzt und dann, wie vorne beschrieben, mit der  $^{91}Y$ -haltigen Lösung vereinigt (Tabelle 3.B.). Die Werte bei 20 bzw. 30 sec sind bei diesem Versuch deutlich unterschiedlich gegenüber den Werten bei den anderen Versuchen.

---

<sup>+)</sup>   $K_D = \text{Verteilungskoeffizient} = \frac{\text{pro g Festkörper aufgenommene Aktivität}}{\text{pro ml Lösung nach Versuch noch vorh. Aktivität}}$

<sup>++)</sup> Die Kristallwasserangaben sind in der Literatur (48) angegebene Grenzwerte; über den tatsächlichen  $H_2O$ -Gehalt des verwendeten AMP ist nichts bekannt.

Tabelle 3.A.: Zeitabhängigkeit des Austausches von  
trägerfreiem  $^{137}\text{Cs}$  bzw.  $^{91}\text{Y}$  mit AMP.

Lösung	Schüttel- dauer (sec)	Kontakt- zeit +) (sec)	$^{137}\text{Cs}$		$^{91}\text{Y}$		Verhältnis Ionen <sup>+++)</sup> Nuklid	
			$\frac{\Delta A^{++})}{A_o}$	$K_D$ (ml/g)	$\frac{\Delta A^{++})}{A_o}$	$K_D$ (ml/g)		
$\text{HNO}_3$ (1 n)	0	0	1,00	0			$\sim 3 \cdot 10^8$	
	10	12	0,0025	10000				
	20	22	0,0015	16700				
	30	32	0,0018	14000				
	60	62	0,0013	19000				
			3600	0,001	25000			
$\text{HNO}_3$ (0,1 n)	0	0			1,00	0	$\sim 4 \cdot 10^9$	
	10	12			0,0026	9500		
	20	22			0,0016	15000		
	30	32			0,0028	9000		
	60	62			0,0024	10400		
			600		0,0018	13500		
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (0,1 n, pH 2,0)	0	0	1,00	0			$\sim 3 \cdot 10^7$	
	10	12	0,097	2550				
	20	22	0,069	3600				
	30	32	0,081	3050				
	60	62	0,069	3600				
			300	0,057	4350			
			600	0,053	4700			
		3600	0,045	5500				
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (0,1 n, pH 2,0)	0	0			1,00	0	$\sim 5 \cdot 10^{10}$	
	10	14			0,695	11		
	20	26			0,62	17		
	30	33			0,63	15		
	60	62			0,625	15		
			600		0,236	81		
			3600		0,26	70		

+) Kontaktzeit = Schütteldauer + halbe Filtrationszeit

++)  $\Delta A = A_o - A_{\text{AMP}}$ ;  $A_o$  = Gesamtaktivität vor Versuch;

$A_{\text{AMP}}$  = vom AMP aufgenommene Aktivität;

$\frac{\Delta A}{A_o}$  = Bruchteil der nach Versuch noch in der Lösung vorhandenen Aktivität

+++) $\frac{\text{Ionen}}{\text{Nuklid}}$  =  $\frac{\text{positive Ionen in Lösung (H}^+, \text{NH}_4^+)}{\text{Ionen des trägerfreien Nuklids}}$  (Nähere Erklärung siehe Text)

Tabelle 3.B.: Zeitabhängigkeit des Austausches von trägerfreiem  $^{91}\text{Y}$  mit AMP (2 Stunden mit der Lösung ins Gleichgewicht gesetzt).

Lösung	Schüttel- dauer  (sec)	Kontakt- zeit +)  (sec)	$^{91}\text{Y}$		Verhältnis $\frac{\text{Ionen}^+}{\text{Nuklid}}$
			$\frac{\Delta A^+}{A_0}$	$K_D$  (ml/g)	
$\text{HNO}_3$ (0,01 n)	0	0	1,0	0	$\sim 4 \cdot 10^9$
	10	11	0,0075	3400	
	20	21	0,0036	6900	
	30	31	0,0024	11800	
	60	61	0,0028	8800	
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (0,1 n, pH 3,0)	0	0	1,0	0	$\sim 4 \cdot 10^{10}$
	10	11	0,437	32	
	20	21	0,385	40	
	30	31	0,316	54	
	60	60	0,250	75	
		600	0,155	137	
		3600	0,155	136	

+ ) Erklärung siehe Tabelle 3.A.

Trägt man  $\log \frac{\Delta A}{A_0}$  gegen die Kontaktzeit auf (Abb. 3.I. und 3.II.), dann zeigt es sich, daß die Wechselwirkung mit einer Halbwertszeit  $t_{1/2} < 1,5$  sec verläuft. In 11 - 12 sec werden mehr als 99 % der Aktivität vom Festkörper aufgenommen. Das Gleichgewicht zwischen AMP und Ionen in der Lösung ist in wenigen Minuten fast vollständig erreicht.

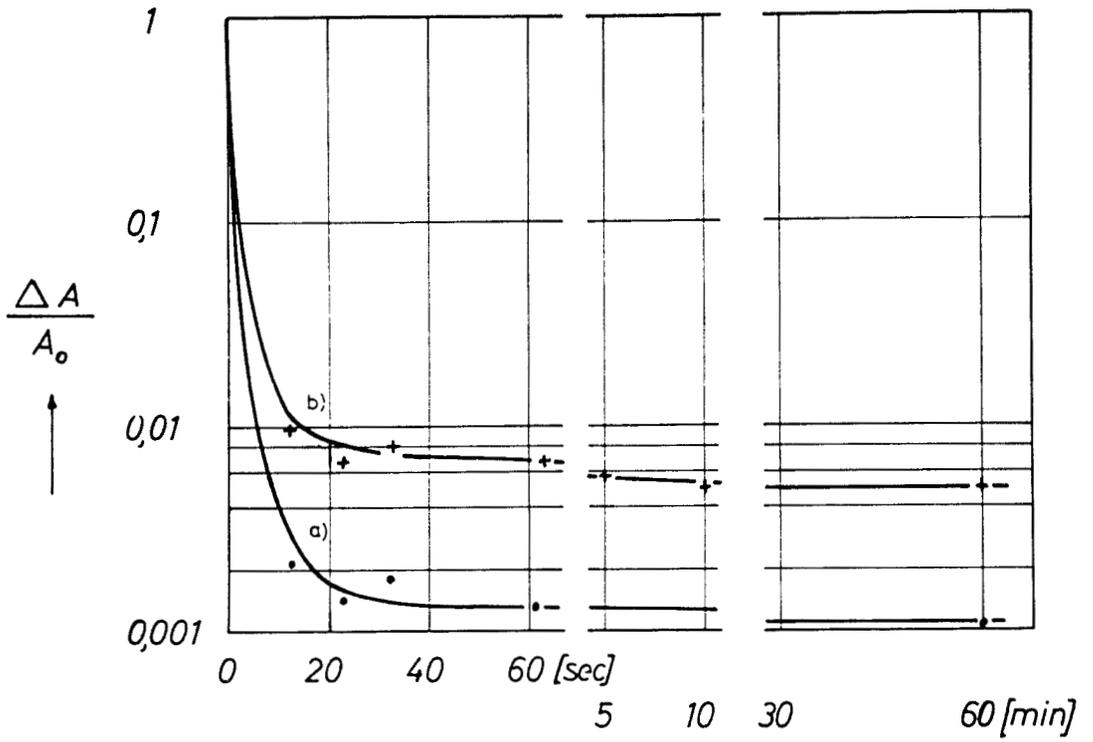


Abb. 3. I.

→  $t$

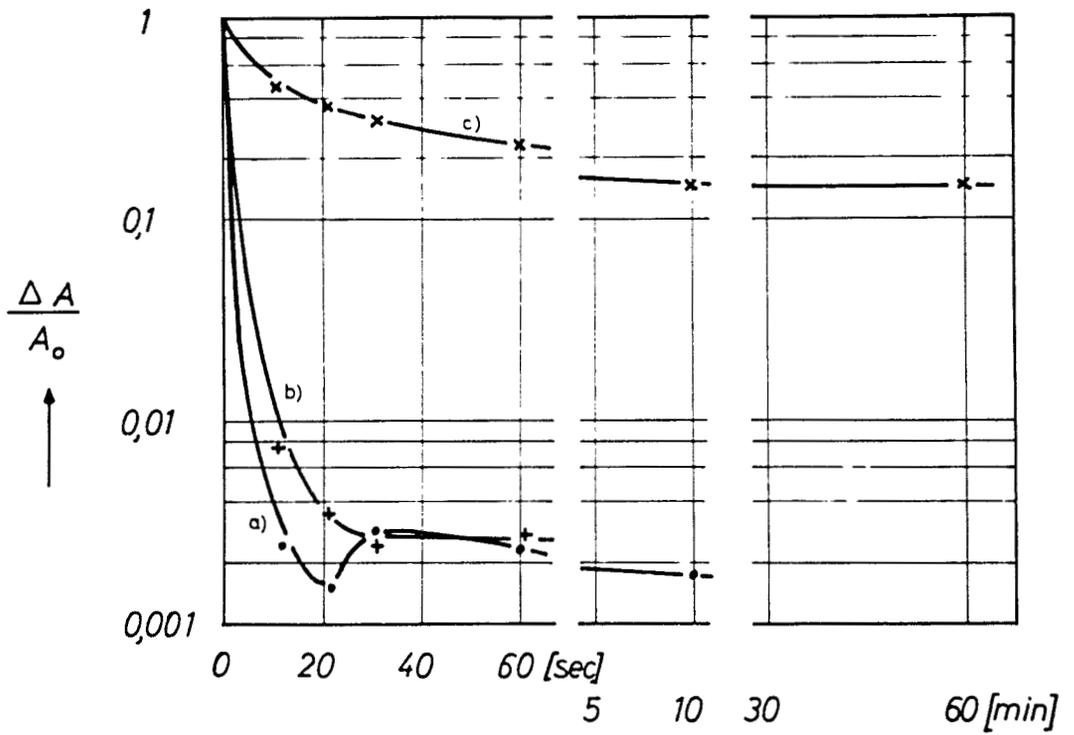


Abb. 3. II.

→  $t$

Abb. 3.I.: Zeitabhängigkeit des Austausches von trägerfreiem  $^{137}\text{Cs}$  an AMP.

Kurve a):  $^{137}\text{Cs}$  in  $\text{HNO}_3$  (1 n)

Kurve b):  $^{137}\text{Cs}$  in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung ( $10^{-1}\text{n}$ , pH 2,0)

Abb. 3.II.: Zeitabhängigkeit des Austausches von trägerfreiem  $^{91}\text{Y}$  an AMP.

Kurve a):  $^{91}\text{Y}$  in  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-2}\text{n}$ ) + trockenem AMP

Kurve b):  $^{91}\text{Y}$  in  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-2}\text{n}$ ) + vorbehandeltem AMP

Kurve c):  $^{91}\text{Y}$  in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung ( $10^{-1}\text{n}$ , pH 3,0)  
+ vorbehandeltem AMP

In  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen läuft der Vorgang infolge des überlagernden isotopen Austausches  $\text{NH}_4^+$ (Lösung)  $\longrightarrow$   $\text{NH}_4^+$ (Festkörper) wesentlich langsamer ab und führt zu Gleichgewichtswerten, die erheblich über den in  $\text{HNO}_3$ -Lösungen erreichbaren Werten liegen. In der letzten Spalte der Tabellen 3.A. und 3.B. sind die Verhältnisse der Anzahl der in der Lösung vorliegenden positiven Ionen ( $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) zu der Anzahl der in der Lösung vorliegenden Ionen des Radionuklids, die unter Annahme absoluter Trägerfreiheit abgeschätzt wurden (je Versuch ca.  $0,25 \mu\text{Ci} \sim 10^{-12}\text{g}$   $^{91}\text{Y}$  bzw.  $2,5 \cdot 10^{-9}\text{g}$   $^{137}\text{Cs}$ ) eingetragen, um qualitativ die extremen Bedingungen, unter denen die Austauschvorgänge ablaufen, zu zeigen.

Die Frage, inwieweit die Meßergebnisse im Sinne eines Ionenaustausches oder einer Adsorption von Y an AMP interpretiert werden können, kann trotz des weitgehend gleichartigen Verhaltens beider Elemente und des Analogieschlusses, der sich daraus ziehen läßt (Ionenaustausch bei Cs bekannt, also auch Ionenaustausch bei Y), nicht eindeutig beantwortet werden. Eine Aussage über die Kinetik des Austausches ist ebenfalls nicht möglich, da hierzu Messungen mit Makromengen des Elements erforderlich sind.

#### 4. Messung von Verteilungskoeffizienten an AMP

Als Maß für die Verteilung von Ionen verschiedener Elemente zwischen zwei Phasen, z.B. einer Lösung und einem Festkörper, wird der Verteilungskoeffizient  $K_D$  (ml/g) betrachtet. Das Verhältnis der  $K_D$ -Werte zweier Elemente ist ein Maß für die Selektivität des Austausches und wird als Selektivitätskoeffizient ( $K_S$ ) bezeichnet. Messungen der  $K_D$ -Werte für Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl an AMP in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung (0,1 n) wurden von van R.Smit et al. (61) durchgeführt.

Im Hinblick auf die Möglichkeit, AMP bei der Analyse von Spaltproduktgemischen in salpetersaurer Lösung zu verwenden, wurden für eine Reihe von Elementen Verteilungskoeffizienten in  $\text{HNO}_3$  (Batch-Verfahren, Beschreibung siehe unten) gemessen.

##### 4.1. Alkalielemente

Es wurden  $K_D$ -Werte für K, Rb, Cs unter Verwendung folgender radioaktiver Isotope in  $\text{HNO}_3$ -Lösungen gemessen:

$^{42}\text{K}$ :  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurde im Reaktor bestrahlt; je Versuch wurden etwa 0,6 mg K verwendet.

$^{86}\text{Rb}$ :  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  wurde ebenfalls im Reaktor bestrahlt; je Versuch wurde etwa 0,1 mg Rb verwendet.

$^{137}\text{Cs}$ : Trägerfrei (aus Spaltprodukten).

Die Aktivitätsmessungen erfolgten mit Methanzähler ( $\beta$ -Messung) oder Bohrloch-Szintillationszähler ( $\gamma$ -Messung), wobei zur  $\beta$ -Messung jeweils 0,5 ml Lösung auf einem Al-Schälchen eingedampft und zur  $\gamma$ -Messung jeweils 1,0 ml Lösung in einem Bohrlochrohrchen verwendet wurden.

Sofern es nicht anders beschrieben ist, wurden alle Versuche bei  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  im Thermostaten in folgender Weise durchgeführt: In Polyäthylenflaschen (50 ml) wurden 1,0 g AMP eingewogen und mit 25 ml der bereits auf die Arbeitstemperatur eingestellten Lösung versetzt. Nach 60 min wurden die Proben aus dem Thermostat entnommen und 5 bis 15 min (je nach Peptisationsgrad) zentrifugiert. Entsprechend der Art der Aktivitätsmessung wurden 0,5 bzw. 1,0 ml Lösung entnommen.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 4.1.A. zusammengefaßt.

Tabelle 4.1.A.:  $K_D$ -Werte von K, Rb, Cs mit AMP in  $\text{HNO}_3$ -Lösungen.

Lösung (n)	$K_D$ (ml/g)		
	K	Rb	Cs
$\text{HNO}_3$ $10^{-3}$	93	3700	$3 \cdot 10^4$
$10^{-2}$	54	4700	$6 \cdot 10^4$
$10^{-1}$	31	3200	$> 10^5$
1	12	960	$2,5 \cdot 10^4$
2	10	610	$1,5 \cdot 10^4$
5	5	310	$8 \cdot 10^3$
10	3	80	$10^3$

Messungen der  $K_D$ -Werte für K, Rb, Cs wurden ebenfalls in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung (0,1 m, pH mit  $\text{HNO}_3$  eingestellt) durchgeführt. In Tabelle 4.1.B. sind die Ergebnisse enthalten. Zum Vergleich sind die von anderen Autoren (61) unter ähnlichen Bedingungen gemessenen Werte mit eingetragen.

Tabelle 4.1.B.:  $K_D$ - und  $K_S$ -Werte von K, Rb, Cs mit AMP in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen

Lösung	$K_D$ (ml/g)			$K_S$		
	K	Rb	Cs	K / Rb / Cs		
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (0,1 n)						
pH 5,1	6,7	155	5400	1 23 800		
pH 2,0	6,3	160	5500	1 25 870		
Ref. (61) <sup>†)</sup>	4	193	5500	1 48 1380		

<sup>†)</sup> 0,25 g, 15 ml  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (0,1 n), über Nacht,  $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Zur Überprüfung der Konstanz der  $K_D$ -Werte bei wechselnden Mengen AMP, aber konstantem Volumen, wurden einige Messungen von  $K_D$ -Werten in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen durchgeführt. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen, wie bereits beschrieben. Tabelle 4.1.C. enthält die Ergebnisse.

Tabelle 4.1.C.:  $K_D$ -Werte für Rb und Cs in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen bei wechselnden AMP-Mengen und konstantem Volumen.

Lösung	AMP (g)	$K_D$ (ml/g)	
		Rb	Cs
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (0,1 n) pH 5,0	0,10	176	5720
	0,50	140	5200
	1,0	155	5400
	2,0	150	4650
$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (0,1 n) pH 2,0	0,10	153	5500
	0,50	-	5800
	1,0	160	6200
	2,0	140	4000

Die Übereinstimmung der Werte ist befriedigend.

#### 4.2. Erdalkalielemente

Um qualitativ das allgemeine Verhalten der chemisch ähnlichen Erdalkalielemente Ca, Sr, Ba und Ra gegenüber AMP zu erkennen, wurden Verteilungskoeffizienten mit AMP gemessen.

Die normalerweise in wässriger Lösung als zweiwertige Ionen vorliegenden Elemente Sn und U ( $\text{UO}_2^{++}$ ) wurden ebenfalls mit untersucht. Folgende radioaktive Nuklide wurden zur Messung verwendet:

- $^{45}\text{Ca}$   $\text{CaCO}_3$  (mit auf 86 % angereichertem  $^{44}\text{Ca}$ ) wurde im Reaktor bestrahlt. Je Versuch wurden ca. 10  $\mu\text{g}$  Ca verwendet.
- $^{85/89}\text{Sr}$   $\text{SrO}$  wurde im Reaktor bestrahlt. Je Versuch wurden ca. 3,7 mg Sr verwendet.
- $^{133}\text{Ba}$   $\text{BaCO}_3$  wurde im Reaktor bestrahlt. Je Versuch wurden max. 1,5 mg Ba verwendet.
- $^{223}\text{Ra}(\text{AcX})$   $^{223}\text{Ra}$  wurde von Ac und seinen Folgeprodukten abgetrennt; Ac und  $^{227}\text{Th}$  wurden mit Eisen(III)-hydroxid mitgefällt, nach Umfällung wurde die  $^{223}\text{Ra}$ -haltige Lösung auf ein kleines Volumen eingeeengt. Die Messung der Proben erfolgte in zugeschmolzenen Glasröhrchen im Bohrloch-Szintillationszähler 1 und 7 Tage nach Versuch.
- $^{113/123}\text{Sn}$   $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  wurde im Reaktor bestrahlt, dann in Benzol gelöst und das gebildete trägerarme  $^{113/123}\text{Sn}$  mit wässriger HCl-Lösung extrahiert. Je Versuch betrug die eingesetzte Sn-Menge einige  $\mu\text{g}$ .

Die Bestimmung der  $K_D$ -Werte von Uran als  $\text{UO}_2^{++}$  erfolgte durch spektralphotometrische Messung des  $\text{UO}_2^{++}$ -Dibenzoylmethan-Komplexes(54).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2.A. zusammengestellt.

Tabelle 4.2.A.:  $K_D$ -Werte von Ca, Sr, Ba, Ra,  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$  mit AMP in  $\text{HNO}_3$

Lösung (n)	$K_D$ (ml/g)						
	Ca	Sr	Ba	Ra	Sn	$\text{UO}_2^{++}$	
$\text{HNO}_3$ $10^{-3}$	1300	130	815	+) 1300	++) 1100	83	4000
$10^{-2}$	340	91	300	280	450	147	413
$10^{-1}$	34	22	26	103	93	39	68
1	5	5	3	78	71	1	11
2	1	1	1	28	17	2,5	8
5	1	1	1	17	24	11	15,5
10	1	1	1	1	1	1	15
14	1	22	5,4	2,7	2,8	9	18

Messung am +) 1. Tag und ++) 7. Tag nach Versuch

### 4.3. Dreiwertige Elemente

Die gleichen unter 4.1. und 4.2. bereits angeführten Gründe waren für die Messung der  $K_D$ -Werte der dreiwertigen Elemente Fe, Y, Ce, Pm maßgebend. Hier wurden folgende Radionuklide zur Messung verwendet:

$^{55/59}\text{Fe}$ ;  $K_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$  wurde im Reaktor bestrahlt und das aufgrund einer Szilard-Chalmers-Reaktion entstandene  $^{55/59}\text{Fe}$  durch Filtration aus schwach alkalischer Lösung abgetrennt. Je Versuch wurden ca. 10  $\mu\text{g}$  Fe verwendet.

$^{91}\text{Y}$ ; Trägerfrei (aus Spaltprodukten).

$^{144}\text{Ce}$ ; Trägerfrei (aus Spaltprodukten).

$^{147}\text{Pm}$ ; Trägerfrei (aus Spaltprodukten).

Die Ergebnisse wurden tabelliert (Tabelle 4.3.A.).

Tabelle 4.3.A.:  $K_D$ -Werte von Fe, Y,  $\text{Ce}^{\text{III}}$ , Pm mit AMP in  $\text{HNO}_3$

Lösung (n)	$K_D$ (ml/g)			
	Fe	Y	$\text{Ce}^{\text{III}}$ +)	Pm
$\text{HNO}_3$ $10^{-3}$	$> 10^5$	37000	4300	18000
$10^{-2}$	2800	15500	$> 10^4$	4000
$10^{-1}$	260	550	490	415
1	1,5	3	1,2	3,7
2	1,8	5,6	1	1
5	1	1	4	1
10	1	1	1	1
14	1	1	-	1

+ ) quantitatives Vorliegen als  $\text{Ce}^{\text{III}}$  angenommen

4.4. Vierwertige Elemente

Zur Untersuchung des Verhaltens von vierwertigen Elementen, die sicher als vierwertige Ionen in Lösung vorliegen, wurden  $K_D$ -Werte von Th und  $Ce^{IV}$  gemessen. Als Indikatoren wurden  $^{234}Th(UX_1)$  und  $^{144}Ce$  verwendet.

$^{234}Th(UX_1)$ ; Abtrennung von U durch Extraktion des U mit Diäthyläther.  
Die wässrige Phase enthielt kein U mehr.  $^{234}Th$  lag trägerfrei vor.

$^{144}Ce$ ; Trägerfrei (aus Spaltprodukten).  $Ce^{III}$  wurde in  $HNO_3$ -Lösung mit  $NaBrO_3$  oxidiert.

Tabelle 4.4.A. enthält die gemessenen Werte.

Tabelle 4.4.A.:  $K_D$ -Werte von Th und  $Ce^{IV}$  mit AMP in  $HNO_3$ -Lösung ( $Ce^{IV}$  in  $NaBrO_3$ -haltiger Lösung).

Lösung (n)	$K_D$ (ml/g)	
	Th ( $UX_1$ )	$Ce^{IV}$
$HNO_3$ $10^{-3}$	30000	-
$10^{-2}$	-	-
$10^{-1}$	1080	1040
0,5	-	29,4
1	26	10,6
2	3,5	3,6
5	2,8	-
10	1,8	-
14	1	-

4.5.  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$  und  $^{95}\text{Nb}$

Wegen des bekannten abweichenden Verhaltens von trägerfreiem Ru, Zr und Nb von dem aufgrund der Wertigkeit zu erwartenden Verhalten (starker Neigung zu Komplexbildung) werden diese Nuklide gesondert behandelt.

Zur Messung der  $K_D$ -Werte wurden trägerfreies  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}$  im Gemisch mit  $^{95}\text{Nb}$  und über Anionenaustauscher aus HCl/HF-Lösung abgetrenntes  $^{95}\text{Nb}$  verwendet. Die Lösungen (nicht  $^{106}\text{Ru}$ ) wurden vor der Verwendung mehrmals mit  $\text{HNO}_3$  eingedampft und in  $\text{HNO}_3$  aufgenommen. Der chemische Zustand war nicht mit Sicherheit bekannt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.5.A. zu finden.

Tabelle 4.5.A.:  $K_D$ -Werte von  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$  und  $^{95}\text{Nb}$  mit AMP in  $\text{HNO}_3$ -Lösungen

Lösung (n)	$K_D$ (ml/g)		
	$^{106}\text{Ru}$	$^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$	$^{95}\text{Nb}$
$\text{HNO}_3$ $10^{-3}$	20	394	31
$10^{-2}$	15	160	8
$10^{-1}$	12	49	9
1	2	32	3
2	1	32	3
5	1	10	1
10	1	5	1
14	-	-	1

4.6.  $K_D$ -Werte in  $\text{HClO}_4$ - und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen

Zur Kontrolle, ob Nitrationen einen komplexbildenden Einfluß bei der Messung der  $K_D$ -Werte in  $\text{HNO}_3$ -Lösungen ausüben, wurden  $K_D$ -Werte mit Yttrium ( $^{91}\text{Y}$ , trägerfrei) in  $\text{HClO}_4$ - und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen an AMP gemessen. Die Neigung von Yttrium zur Bildung schwacher Komplexe mit Sulfationen ist bekannt, während Perchlorationen keine komplexbildenden Eigenschaften haben.

Die Messungen wurden, wie in den vorstehenden Abschnitten beschrieben, durchgeführt.

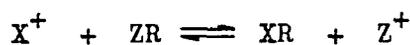
Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6.A. eingetragen.

Tabelle 4.6.A.:  $K_D$ -Werte von  $^{91}\text{Y}$  an AMP in  $\text{HClO}_4$ - und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen

Lösung (n)	$\text{HClO}_4$			$\text{H}_2\text{SO}_4$			$\text{HNO}_3$			
	0,01	0,1	1	0,01	0,1	1	0,1	0,25	0,5	0,75
$K_D$ (ml/g)	12000	5100	67	53500	7500	43	7600	336	55	13

4.7. Auswertung

Die Abbildungen 4.I.a) - d) lassen eine z.T. starke Abhängigkeit der  $K_D$ -Werte von der  $\text{H}^+$ -Konzentration erkennen. Teilweise ergeben sich in der log-log-Darstellung für Teile der Kurven oder für die ganzen Kurven Geraden; diese Beobachtung wurde auch von anderen Autoren (6, 31, 53) bei der Untersuchung der ionenaustauschenden Eigenschaften anderer Stoffe, z.B. Zirkonium-Verbindungen, gemacht. Bei Anwendung des Massenwirkungsgesetzes (MWG) auf die untersuchten Systeme konnte Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und den Voraussagen des MWG gefunden werden. Formuliert man für die Gleichung



das MWG

$$K = \frac{[\underline{XR}] [Z^+]}{[X^+] [\underline{ZR}]}$$

mit  $X^+$  = einwertig geladenes auszutauschendes Kation

$Z^+$  = einwertig geladenes austauschfähiges Kation

$\underline{ZR}$  = Festkörper mit austauschfähigem Kation

$\underline{XR}$  = Festkörper mit ausgetauschtem Kation

$\underline{R^-}$  = Matrix des Festkörpers

und bezeichnet den Ausdruck  $\frac{[\underline{XR}]}{[X^+]}$  als  $K_D$ -Wert, dann ergibt sich

$$K = K_D \cdot \frac{[Z^+]}{[\underline{ZR}]}$$

Wenn nur Tracermengen auszutauschender Ionen in Lösung vorliegen, kann  $[\underline{ZR}]$  als konstant angesehen werden. Es wird dann

$$K = K_D \cdot \frac{[Z^+]}{\text{const.}}$$

oder

$$\log K_D = \text{const.} - \log [Z^+]$$

Dieses ideale Verhalten wurde von den bereits genannten Autoren und anderen Autoren (35, 62) mehrfach für  $X^{n+}$ - $nH^+$ -Systeme und das System  $Rb^+$ - $NH_4^+$  gefunden.

Auf die eigenen Ergebnisse übertragen bedeutet dies, daß für die Elemente bzw. Radionuklide Rb und  $^{137}\text{Cs}$  im  $H^+$ -Konzentrationsbereich von ca. 0,5 bis 5 m, Ca, Ba, U (als  $UO_2^{++}$ ) im  $H^+$ -Konzentrationsbereich von  $10^{-3}$  bis 1 m und Fe,  $^{147}\text{Pm}$ , (Y) im  $H^+$ -Konzentrationsbereich von ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  m, da hier eine Gerade der Steigung -1 vorliegt, eine Wechselwirkung mit  $H^+$ -Ionen im Verhältnis 1:1 erfolgt (äquimolarer Austausch); bei  $^{226}\text{Ra}$  deutet eine Gerade mit der Steigung -1/2 auf einen äquivalenten Austausch hin.

Den weiteren Verlauf der Kurven zu deuten ist nicht möglich, da auch ein Austausch gegen  $\text{NH}_4^+$ -Ionen des Festkörpers erfolgen kann, der für die Alkaliionen nachgewiesen ist (15); dieser Austausch wurde nicht verfolgt. Außerdem sind die in der Lösung - ohne Wechselwirkung mit dem Festkörper - ablaufenden Vorgänge (z.B. Hydroxokomplexbildung der mehrwertigen Ionen) unbekannt. Zudem müssen bei der Interpretation noch die durch die Auflösung des Festkörpers in der Säure (siehe Abchnitt II.2.) auftretenden Störungen berücksichtigt werden. Nur für Rb besteht eine Analogiebeziehung, da von van R.Smit (62) in  $\text{LiNO}_3$ -Lösung ein ähnlicher Verlauf, wie bei diesen Untersuchungen in  $\text{HNO}_3$ , gefunden wurde.

Es sei jedoch nochmals auf die auffallende Erscheinung der äquimolaren Wechselwirkung mehrwertiger Ionen in bestimmten  $\text{H}^+$ -Konzentrationsbereichen mit dem Festkörper besonders hingewiesen, die von van R.Smit (63) vermutet, über die aber bisher nicht berichtet wurde.

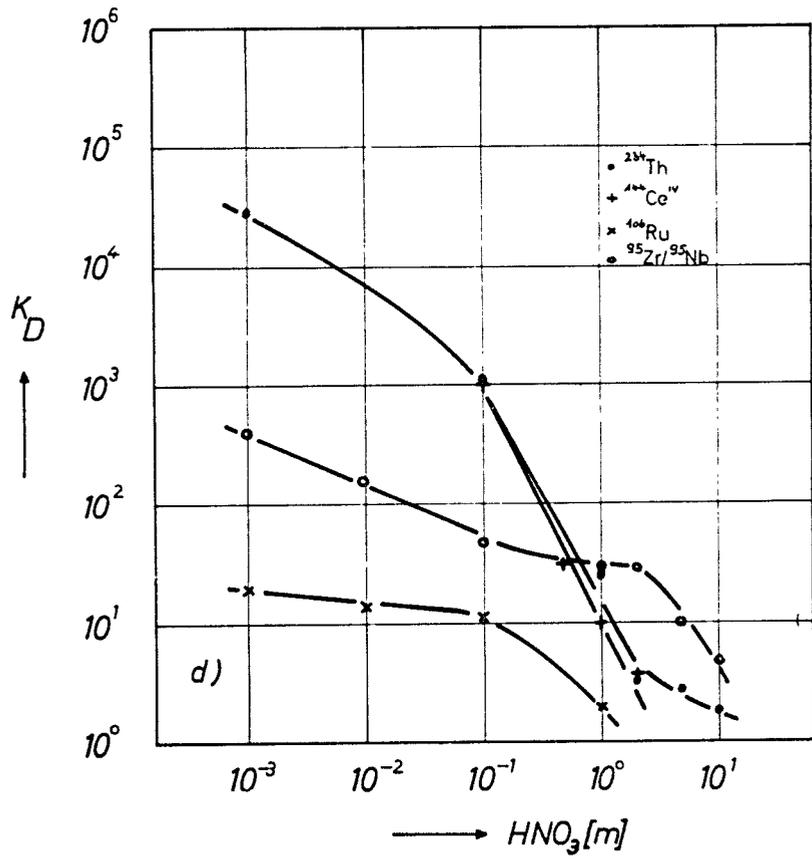
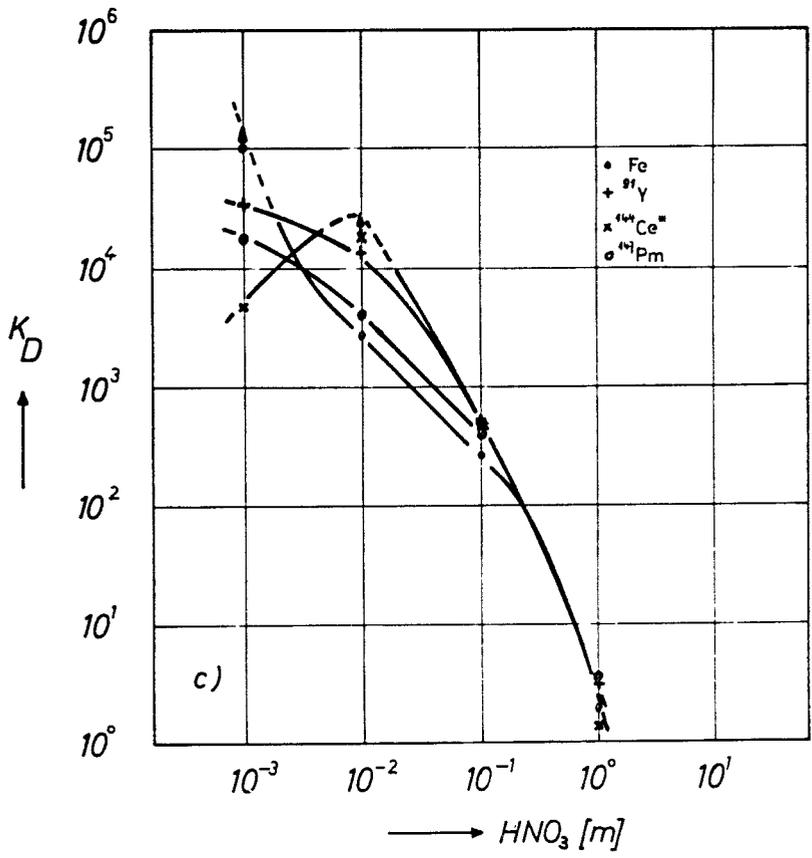
Die gesamten in den Tabellen 4.1.A. bis 4.5.A. zusammengefaßten Ergebnisse sind nochmals der besseren Übersicht wegen in Diagramme (Abb. 4.I.), in denen die Abhängigkeit von  $\log K_D$  gegen  $\log \text{HNO}_3$ -Konzentration aufgetragen ist, dargestellt.

Abb. 4.I.:  $K_D$ -Werte einiger Elemente bzw. Radionuklide mit AMP in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration ( $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ )

- a) K, Rb,  $^{137}\text{Cs}$  (Seite 46)
- b) Ca, Sr, Ba,  $^{223}\text{Ra}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$  (Seite 46)
- c) Fe,  $^{91}\text{Y}$ ,  $^{144}\text{Ce}^{\text{III}}$ ,  $^{147}\text{Pm}$  (Seite 47)
- d)  $\text{UX}_1$ ,  $^{144}\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Nb}$  (Seite 47)

Bei trägerfreien Radionukliden ist die Massenzahl angegeben.  
Nähere Erläuterungen siehe Text.





## 5. Verhalten von Trägermengen Cs, Sr und Y gegenüber schwerlöslichen Salzen der Phosphormolybdänsäure

### 5.1. Voraussetzungen

Über die Tatsache, daß eine z.T. starke Wechselwirkung zwischen schwerlöslichen Salzen der Heteropolysäuren und Ionen ein- und mehrwertiger Elemente in Lösung besteht, wurde mehrfach berichtet (13, 14, 15, 35, 55, 63) und auch bei den bisherigen Messungen bestätigt gefunden. Maier und Treadwell (42) und später Buchwald und Thistlethwaite (15) konnten nachweisen, daß die Wechselwirkung einwertiger Kationen mit AMP einen Ionenaustausch darstellt. Van R.Smit (63) vermutete, daß die Wechselwirkung zwischen mehrwertigen Ionen und AMP in Form eines Austausches zwischen positiv einwertig geladenen Hydroxokomplexen und  $\text{NH}_4^+$ -Ionen stattfindet, während Krtil (35) die gemessene Abhängigkeit des  $K_D$ -Wertes von trägerfreiem Sr vom pH der Lösung an AWP (zwischen pH 0 und 3 wurde im log-log-System eine Gerade mit der Steigung zwei gefunden) auf äquivalenten Ionenaustausch gegen  $\text{NH}_4^+$  und/oder  $\text{H}^+$ -Ionen zurückführt.

Weitere Versuche zur Klärung der Frage, ob es sich bei der Wechselwirkung von schwerlöslichen Salzen der Heteropolysäuren mit mehrwertigen Ionen in Lösung um Austausch oder Adsorption handelt, sind bisher nicht bekannt geworden. Dieses Problem könnte einer Klärung näher gebracht werden, wenn bei Untersuchungen unter geeigneten Bedingungen pro Äquivalent vom Festkörper aufgenommener Ionen ein Äquivalent ausgetauschter Ionen in der Lösung nachgewiesen werden könnte.

Es erschien wünschenswert, in dieser Richtung Messungen durchzuführen. Bei dieser Untersuchung hätten bei Verwendung von AMP als austauschender Substanz kleine  $\text{NH}_4^+$ -Mengen quantitativ bestimmt werden müssen, was mit einem recht großen Zeit- und Arbeitsaufwand verbunden gewesen wäre. Es wurde vorgezogen, ein anderes Salz der Phosphormolybdänsäure, das mit einem geeigneten Radioisotop markiert werden konnte, für diese Untersuchungen zu verwenden. Folgende Forderungen mußten dabei erfüllt sein:

- a) die Lösungsgeschwindigkeit des Salzes sollte nicht größer als die von AMP sein,
- b) unter gleichen Bedingungen sollte kein beträchtliches Abweichen des Verhaltens mehrwertiger Ionen von dem gegenüber AMP auftreten,
- c) die Halbwertszeit des zur Markierung verwendeten Radionuklids muß ausreichend groß ( $>$  einige Tage) und die Strahlung dieses Nuklids leicht zu messen sein.

Der Frage der Auflösung des Ammonium- und Rubidiums Salzes der Phosphor-molybdänsäure wurde ein eigener Abschnitt gewidmet (Abschnitt II.2.). Wie bei der Darstellung von AgMP und KMP gefunden wurde, sind diese Salze bedeutend löslicher als AMP und RbMP; ca. 170 mg KMP werden in 25 ml  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-2}n$ ) während 2 h bei  $20^\circ\text{C}$  bei Einsatz von 1 g KMP und über 500 mg AgMP unter den gleichen Bedingungen aufgelöst. Diese Salze eignen sich daher nicht zur Untersuchung des Problems. Die Auflösung von CsMP und TlMP wurde nicht untersucht. Man kann jedoch aufgrund des bekannten Verhaltens von Rb, Cs und Tl gegenüber AMP annehmen, daß sie weniger oder höchstens so rasch wie die von RbMP vor sich geht (siehe auch (14)).

Zur Klärung von Voraussetzung b) wurden Gleichgewichtsmessungen im Batch-Verfahren mit Cs, Sr und Y an AMP, KMP, RbMP, CsMP, TlMP und O<sub>x</sub>MP unternommen, die im vorliegenden Abschnitt beschrieben werden.

Als Vertreter der Elemente, die unter normalen Bedingungen in wässrigen Lösungen in Form zwei- bzw. dreiwertiger Ionen vorliegen, wurden aus verschiedenen Gründen Strontium und Yttrium ausgewählt:

- 1) Die Elemente lassen sich einfach und genau auch in kleinen Mengen komplexometrisch titrieren (43)<sup>+</sup>;
- 2) Radionuklide mit genügend langer Halbwertszeit und leicht meßbarer Strahlung können verwendet werden ( $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ ,  $^{91}\text{Y}$ );
- 3) Sr- und Y-Isotope treten bei der Uranspaltung als Bruchstücke auf;
- 4) Yttrium fällt als Hydroxid erst bei pH-Werten  $>$  5, so daß im pH-Bereich  $<$  5 noch keine Adsorptionseffekte durch festes Hydroxid an den zu untersuchenden Festkörpern auftreten.

---

<sup>+</sup> Yttrium wurde, da keine ausgearbeitete Vorschrift zur Verfügung stand, nach dem für Cer angegebenen Verfahren bestimmt.

Die unter c) genannten Forderungen werden von folgenden Radionukliden erfüllt:  $^{86}\text{Rb}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ,  $^{111}\text{Ag}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{204}\text{Tl}$ .

Die bei den Untersuchungen verwendeten schwerlöslichen Salze der Phosphormolybdänsäure wurden nach den in Abschnitt II.1. beschriebenen Verfahren hergestellt, AMP auch nach dem unter Abschnitt II.1.1. beschriebenen Verfahren ( $\text{AMP}^{\text{x}}$ ) und nach obigem Verfahren, wobei in anderer Weise nachgewaschen wurde ( $10^{-1}\text{n NH}_4\text{NO}_3$ , dann  $\text{H}_2\text{O}$  dest.;  $\text{AMP}^{\text{xx}}$ ).

## 5.2. Messungen

Die Versuchsbedingungen wurden aufgrund der Ergebnisse der  $K_{\text{D}}$ - und Auflösungsmessungen gewählt; in  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-2}\text{n}$ ) ist die Auflösung des Festkörpers gering und die Wechselwirkungen zwischen den Ionen des Festkörpers und den Ionen in Lösung sind für die vorgesehenen Untersuchungen ausreichend stark ausgeprägt. Die Mengen der einzelnen Elemente wurden in der Größenordnung der bei radiochemischen Arbeiten üblichen Trägermengen (willkürlich) gewählt. Die Messungen wurden in ähnlicher Weise, wie bei der Messung der  $K_{\text{D}}$ -Werte beschrieben, durchgeführt (1 g Festkörper, 25 ml Lösung, 100 mg Cs, 15 mg Sr bzw. Y, 2 h Kontaktzeit,  $20,0^\circ\text{C}$ ). Um Aufschluß über pH-Änderungen, die bereits beim Kontakt der  $\text{HNO}_3$ -Lösung mit dem Festkörper eintreten, zu erhalten, wurden jeweils Blindversuche durchgeführt. Nach Beendigung der Versuche wurden die Lösungen zentrifugiert; zweimal 10 ml wurden entnommen, und, wenn nötig, zusätzlich filtriert. Der Sr- bzw. Y-Gehalt der Lösungen wurde komplexometrisch durch Titration mit dem Na-Salz der Äthyldiamintetraessigsäure (Titriplex III der Fa. Merck) bestimmt (43), der Cs-Gehalt durch Messung der Aktivität des als Indikator zugesetzten  $^{137}\text{Cs}$ . Vor der Titration bzw. der Aktivitätsmessung wurde der pH der Lösung gemessen<sup>+</sup>). Die gewählte Kontaktzeit ist zur Gleichgewichtseinstellung ausreichend, wie die Messungen der Zeitabhängigkeit des Austausches trägerfreier Nuklide (Abschnitt II.3.) an AMP und mit einer Kontaktzeit von 6 Stunden durchgeführte Messungen mit Makromengen Sr bzw. Y an RbMP und TlMP zeigten. Die Ergebnisse aller Versuche sind in den Tabellen 5.2.A. und 5.2.B. zusammengefaßt.

<sup>+</sup>) Glaselektrode/Thalamidelektrode; pH-Meßgerät (pH 26) der Fa. Knick, 1 Skalenteil 0,05 pH-Einheiten.

Tabelle 5.2.A.: Gleichgewichtswerte für Cs an AMP, RbMP, CsMP, TlMP und OxMP (1 g Substanz, 24 ml HNO<sub>3</sub>, 20,0 ± 0,1°C, mit <sup>137</sup>Cs markiertes Cs, 4 mg Cs/ml, 2 h Kontaktzeit)

Substanz +)	Cs pro g Festkörper aufgenommen		pH vor Versuch	pH nach Versuch
	(mg)	(µMol)		
	++) Mittelwert			
AMP <sup>x</sup>	85,0	630	2,3	2,18
	82,2			2,15
AMP <sup>xx</sup>	89,0	680	2,3	2,20
	91,3			2,25
AMP <sup>xxx</sup>	91,0	695	2,3	2,10
	93,5			2,15
RbMP	78,5	593	2,3	1,92
	79,0			1,92
TlMP	27,8	207	2,05	2,00
	27,4			1,96
CsMP	30,3	236	2,05	2,00
	32,5			2,00
OxMP	6,4	45	2,05	2,00
	5,5			2,00

- +) AMP<sup>x</sup> : wie üblich hergestelltes AMP  
 AMP<sup>xx</sup> : wie RbMP hergestellt, mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> und dest. H<sub>2</sub>O säurefrei gewaschen  
 AMP<sup>xxx</sup> : wie RbMP hergestellt, mit HNO<sub>3</sub>(10<sup>-2</sup>n) gewaschen  
 ++) Parallelversuche

**Tabelle 5.2.B:** Gleichgewichtswerte für Sr und Y an AMP, KMP, RbMP, CsMP, TlMP im Batch-Versuch (1 g Festkörper, 15 mg Sr bzw. Y, 25 ml HNO<sub>3</sub> (pH 2,05), 20,0 ± 0,1°C, Kontaktzeit 2 h)

Festkörper +)	Sr		Y		pH	
	Einzel- messung mg/g	Mittelwert mg/g µMol/g	Einzel- messung mg/g	Mittelwert mg/g µMol/g	nach Versuch	
					Sr	Y
AMP <sup>x</sup>	7,90 7,69 7,80 7,45	7,71 88	7,05 7,60 7,39 6,95	7,25 81,5	2,0	2,0
AMP <sup>xx</sup>	8,55 8,55	8,55 97,5	8,70 9,36	9,03 101,5	2,10	2,0
AMP <sup>xxx</sup>	12,28 12,10	12,19 139	10,59 10,70	10,65 120	2,0	1,95
KMP <sup>++</sup> )	7,13 7,35 7,24 7,35	7,27 83	5,05 4,70 5,05 5,15	5,0 56,3	1,85	1,75
RbMP	9,55 9,44 9,32 -	9,43 108	9,16 8,94 8,94 8,27	8,83 99,5	1,90	1,80
CsMP	4,09 4,20 3,85 4,10	4,06 46	4,72 4,50 4,72 4,72	4,67 52,5	1,95	1,90
TlMP	2,79 2,65 2,65 2,55	2,66 30,4	3,70 3,60 3,70 3,60	3,65 41	1,90	1,85
OxMP	0,10 0 0,10 0	0,025	0 0 0,1 0,1	0,025	2,0	2,0

| Parallelbestimmung einer Probe > Parallelproben  
 +) siehe Anmerkung Tabelle 5.2.A.  
 ++) die Auflösung des KMP wurde hier nicht berücksichtigt, würde aber die Werte um mindestens 25 % erhöhen.

Betrachtet man die in Tabelle 5.2.B. enthaltenen Werte, so erkennt man, daß die pH-Werte der Lösung nach den Versuchen mit Y stets stärker abgesunken sind als bei denen mit Sr (Ausnahme: AMP). Daraus läßt sich schließen, daß Y offensichtlich stärker als Sr (in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der  $K_D$ -Messungen) mit dem Festkörper in Wechselwirkung tritt, wobei allerdings auffällt, daß die vom Festkörper aufgenommenen Sr- bzw. Y-Mengen nahezu gleich sind, also im Gegensatz zu den pH-Werten keine Bevorzugung von Y erkennen lassen (Ausnahme: TlMP).

Auffallend ist auch der deutlich erkennbare Einfluß der Art der Herstellung auf die Eigenschaften des AMP; ähnliche Beobachtungen an Ammoniummolybdatarsenat und Ammoniumwolframatophosphat wurden von van R.Smit et al. (61) mitgeteilt.

In Tabelle 5.2.C. sind nochmals für Sr und Y unter gleichen Bedingungen gemessene Gleichgewichtswerte an unter identischen Bedingungen hergestellten Alkalisalzen der Phosphormolybdänsäure zusammengestellt. Man erkennt deutlich, daß die Abnahme der Werte entsprechend der allgemeinen Tendenz zu größerer Stabilität der Alkalisalze der Phosphormolybdänsäure vom Na zum Cs, d.h. zur abnehmenden Bereitschaft der Salze zur Wechselwirkung mit Ionen in der Lösung, verläuft.

Tabelle 5.2.C.: Gleichgewichtswerte für Sr und Y an AMP<sup>xxx</sup>, RbMP und CsMP (Versuchsbedingungen siehe Tabellen 5.2.A. und 5.2.B.)

	Sr			Y		
	AMP <sup>xxx</sup>	RbMP	CsMP	AMP <sup>xxx</sup>	RbMP	CsMP
mg/g	12,2	9,43	4,06	10,65	8,83	4,57
µMol/g	139	108	46	120	99,5	52,5

Außer den beschriebenen Gleichgewichtsmessungen wurden einige Kapazitätsbestimmungen an AMP<sup>xxx</sup> und TIMP in der gleichen Weise, wie vorne beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2.D. zusammengefaßt. Der Kapazitätswert von Cs ist gegenüber dem Gleichgewichtswert abgesunken, entspricht aber mit 1 Mol Cs/Mol AMP<sup>xxx</sup> dem von Buchwald et al. (15) angegebenen Wert. Die Kapazitätswerte von Sr und Y sind gegenüber den Gleichgewichtswerten nur unwesentlich verändert und betragen 0,2 - 0,3 Mol/Mol AMP<sup>xxx</sup>.

Die am Anfang genannten Bedingungen für die Anwendbarkeit eines anderen Salzes der Phosphormolybdänsäure anstelle von AMP werden gut von RbMP erfüllt; außerdem steht mit dem Radionuklid <sup>86</sup>Rb ein meßtechnisch gut zu erfassendes Isotop des Rubidiums zur Verfügung.

Aufgrund der gewonnenen Informationen wurden einige Versuche mit <sup>86</sup>Rb markiertem RbMP und Sr und Y zur Feststellung eines Austausches Rb/Sr bzw. Rb/Y durchgeführt.

Tabelle 5.2.D.: Kapazitätssmessungen an AMP<sup>xxx</sup> und TIMP (1 g Festkörper, 0,068 Mol Sr bzw. Y/1, 0,3 Mol Cs/1, 25 ml HNO<sub>3</sub> (pH 2,0), 20,0 ± 0,1°C, Kontaktzeit 2 h).

Festkörper Element	AMP <sup>xxx</sup>		TIMP		pH nach Versuch
	Einzel- messung mg/g	Mittelwert mg/g    μMol/g	Einzel- messung mg/g	Mittelwert mg/g    μMol/g	
Sr	9,9 - 9,9 9,9	9,9    118	8,0 8,0 9,0 8,0	8,25    94,2	1,95 <sub>AMP</sub> 1,95 <sub>TIMP</sub>
Y	14,50 15,12	14,8    167	5,15 4,75 4,75 4,75	4,85    54,6	1,90 <sub>AMP</sub> 1,95 <sub>TIMP</sub>
Cs	66,3 62,1 63,0 64,5	64,0    492	37,4 40,6 37,5 35,4	37,7    274	1,90 <sub>AMP</sub> 1,95 <sub>TIMP</sub>

Siehe Anmerkung Tabelle 5.2.B.

## 6. Austauschversuche an $^{86}\text{Rb}$ markiertem RbMP ( $^{86}\text{RbMP}$ )

### 6.1. Herstellung von $^{86}\text{RbMP}$

3,7004 g  $\text{RbNO}_3$  ( $\hat{=}$  2,145 g Rb) wurden in  $\text{HNO}_3$  (1 m) gelöst und zu  $\sim 1$  mCi  $^{86}\text{Rb}$  in einem Meßkolben (10 ml) gegeben. Nach Auffüllen zur Marke wurde 1,0 ml Lösung entnommen und zur Messung der relativen spezifischen Aktivität verwendet (s.u.). Die restliche Lösung wurde mit einer Lösung von 1,8 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  in 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. versetzt und mit  $\text{HNO}_3$  (konz.) auf pH 0 - 1 gebracht; zur Fällung des  $^{86}\text{RbMP}$  wurden 15 g  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , gelöst in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest., zugefügt. Der Festkörper wurde nach ca. 1 h über Membranfilter abfiltriert, mit 20 ml  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-2}$  n) gewaschen und ca. 18 h bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet.

Die Bestimmung der relativen spezifischen Aktivität erfolgte nach Fällung des  $\text{Rb}(+^{86}\text{Rb})$  mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , Auswägen des  $\text{Rb}_2\text{PtCl}_6$ , Auflösen mit Ameisensäure + Natronlauge und Entnahme eines aliquoten Teils der Lösung, dessen Aktivität nach Eindampfen auf einem Al-Schälchen mit einem Methanzähler gemessen wurde.

### 6.2. Ausführung

Die Versuchsbedingungen wurden aufgrund der Ergebnisse der in den vorausgegangenen Abschnitten beschriebenen Versuche gewählt. Änderungen der  $\text{H}^+$ -Konzentrationen wurden durch pH-Messungen kontrolliert. Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt: Zu 1,00 g  $^{86}\text{RbMP}$  (Polyflasche, 50 ml) wurden 25,0 ml Lösung, die bereits auf die Temperatur von  $20,0^\circ\text{C}$  gebracht worden waren, zugegeben. Die Proben wurden 2 h unter öfterem Umschütteln im Thermostaten ( $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ) belassen und anschließend zentrifugiert (15 min); gegebenenfalls wurde noch filtriert. Aus den klaren Lösungen wurden zweimal 0,5 ml zur Aktivitätsmessung und aliquote Anteile zur Sr- bzw. Y-Bestimmung entnommen. Vor der Titration erfolgte eine Messung des pH-Wertes der Lösung. Parallel zu jedem Versuch mit Sr bzw. Y wurde ein Blindversuch (Festkörper nur in der Säure entsprechender Konzentration) angesetzt, um bei der Auswertung die durch die  $\text{H}^+$ -Ionen freigesetzte Rb-Menge berücksichtigen zu können. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 6.2.A. zusammengefaßt.

Tabelle 6.2.A.: Austauschversuche mit Sr und Y in Säurelösungen  
(Kontaktzeit 2 h, T = 20,0 ± 0,1°C, 1,00 g <sup>86</sup>RbMP)

Lösung	pH vor Versuch	pH nach Versuch	mMol/l vorgegeben	Sr			<u>Sr</u> Rb
				μMol/g Festkörper	Rb <sup>+</sup> ) μMol		
HNO <sub>3</sub>	2,0	1,87	6,85	60,1	39,6	1,52	
	2,0	1,85	20,5	84,8	64,0	1,32	
	2,0	1,82	45,6	85,6	68,2	1,26	
	2,5	2,2	6,85	62,8	40,0	1,57	

Lösung	pH vor Versuch	pH nach Versuch	mMol/l vorgegeben	Y			<u>Y</u> Rb
				μMol/g Festkörper	Rb <sup>+</sup> ) μMol		
HNO <sub>3</sub>	2,0	1,85	6,85	70,8	78,5	0,90	
	2,0	1,82	20,5	97,5	99,2	0,98	
	2,0	1,80	45,6	106,3	108,0	0,98	
	2,5	2,15	6,85	83,8	73,3	1,14	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,55	1,47	6,85	86,1	81,0	0,89	
	2,0	1,80	20,5	89,4	101,0	1,06	

+ ) Rb = beim Versuch freigesetzte Rb-Menge minus beim Blindversuch freigesetzte Rb-Menge

Die bei den Blindversuchen freigesetzten Rb-Mengen betragen 17,1 - 18,4  $\mu\text{Mol}$  (Ausnahme  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH 1,55: 35,8  $\mu\text{Mol}$ ). Eine Analyse der Ergebnisse bei Y zeigt, daß nahezu unabhängig von der dem Festkörper angebotenen Menge pro vom Festkörper aufgenommenem Mol Y etwa 1 Mol Rb freigesetzt wird; für Sr ist ein derartiges Verhältnis nicht klar erkennbar. Jedoch nähert sich das Verhältnis der vom Festkörper aufgenommenen Sr-Menge zur freigesetzten Rb-Menge mit steigender Sr-Konzentration der Lösung ebenfalls dem Wert 1. Diese Verhältnisse legen den Schluß nahe, daß die Wechselwirkung zwischen Sr- bzw. Y-Ionen in Lösung mit dem Festkörper RbMP als äquimolarer Ionenaustausch betrachtet werden kann. Im Falle des Sr dürften die beiden Vorgänge Ionenaustausch und Adsorption nebeneinander ablaufen, wobei bei steigender Sr-Konzentration in der Lösung die Adsorption zugunsten des Ionenaustausches zurückgedrängt wird. Das unterschiedliche Verhalten von Sr und Y ist bereits aus den  $K_D$ -Messungen bekannt und bestätigt die dort getroffene Feststellung, daß Y stärker als Sr mit schwerlöslichen Salzen der Heteropolysäuren in Wechselwirkung tritt, d.h. gegenüber Sr bevorzugt ausgetauscht wird. Auf den wahrscheinlichen Mechanismus wird zusammenfassend in Abschnitt III. Diskussion eingegangen.

## 7. Praktische Anwendungen

Das in reinen Säurelösungen beobachtete Verhalten der untersuchten Elemente bzw. Radionuklide läßt eine Reihe von Trennungsmöglichkeiten unter geeigneten Bedingungen sowohl im Batch-Verfahren als auch mit Säulen- oder Filterpackungen erwarten. Vor Beginn und während dieser Arbeit sind bereits einige Trennungen in der Literatur beschrieben worden. Hauptsächlich wurde die Abtrennung von Cs von anderen Elementen, wobei AMP, TIMP und TIMP verwendet wurden (13, 16, 22), und die Trennung von Rb und Cs in Mikro- und Makromengen mit AMP und AWP (29, 34, 62) untersucht. Trennungen der Alkaliionen (60), alter Spaltproduktgemische (63) und Cs von Sr(Y) (14, 35) werden mitgeteilt. Diese Versuche wurden mit Säulen- oder Filterpackungen durchgeführt. Das Arbeiten mit diesen Packungen ist wegen der Feinkörnigkeit der schwerlöslichen Salze nicht sehr vorteilhaft. Es wurde daher davon abgesehen, Trennungen verschie-

dener Elemente an Säulenpackungen durchzuführen.

AMP weist gegenüber verschiedenen Materialien (Asbest, Papier, Zellulose) eine sehr gute Haftfestigkeit auf. Es ist daher möglich, mit AMP, das auf Papier als Trägermaterial aufgezogen ist (AMP-Papier), Trennungen kleiner Stoffmengen nach dem Verfahren der Papierchromatographie zu erzielen. Dies wurde zuerst für Trennungen von Alkaliionen (3) ausgenutzt. Für präparative Trennungen ist die Kapazität dieser AMP-Papiere zu klein; jedoch lassen sich Trennungen trägerfreier oder trägerarmer Radionuklide gut durchführen.

Im folgenden werden einige mit aufsteigender Chromatographie an AMP-Papier ausgeführte Trennungen beschrieben, die z.T. bereits in ausführlicherer Form an anderer Stelle veröffentlicht wurden (55, 56).

Aus den Abbildungen 4.I.a. - d., in denen die in  $\text{HNO}_3$  gemessenen  $K_D$ -Werte eingetragen sind, läßt sich ablesen, daß Cs mit  $\text{HNO}_3$  ( $> 1 \text{ m}$ ) als Laufmittel von allen untersuchten Elementen bzw. Radionukliden bei genügend langer Laufzeit (ca. 1 - 2 h) getrennt werden kann. Abb. 7.I. zeigt die Aktivitätsverteilung eines Spaltproduktgemisches (Alter: 1 Jahr) auf AMP-Papier.

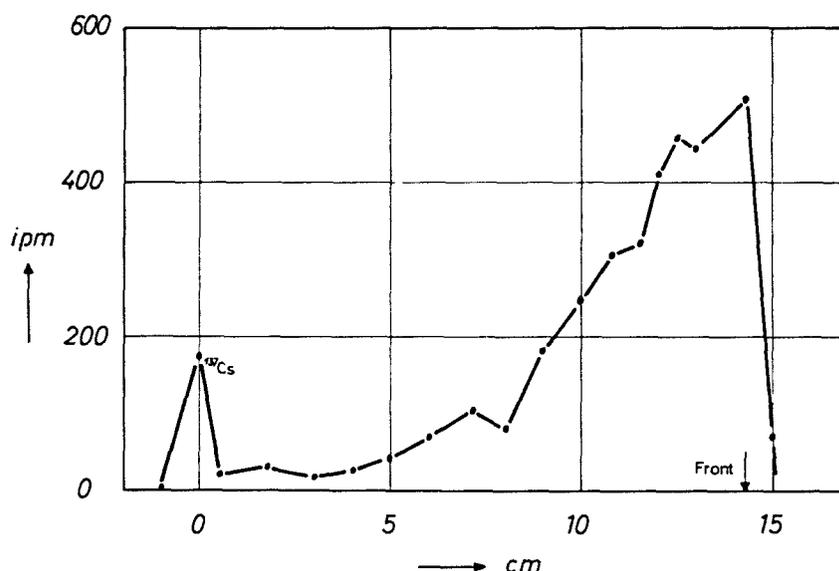


Abb. 7.I.: Aktivitätsverteilung eines Spaltproduktgemisches (Alter: 1 Jahr) auf AMP-Papier (Laufmittel  $\text{HNO}_3$  (1 m), Laufzeit 45 min, aufsteigend).

Ein Vergleich der  $K_D$ -Werte von Sr und Y (Abb. 4.I.b. und 4.I.c.) läßt die Trennung des Radionuklidpaares  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  mit AMP möglich erscheinen. Das Verhältnis der  $K_D$ -Werte, auch als Selektivitätskoeffizient  $K_S$  bezeichnet, ist in  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-3}\text{m}$ ) am größten und wird in  $\text{HNO}_3$  (1 m) gleich 1. Es sollte demnach eine Trennung mit  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-3}\text{m}$ ) möglich sein. Die in den Abb. 7.II.a. und b. in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration eingetragenen  $R_F$ -Werte zeigen jedoch, daß Trennungen nur im Bereich von ca. 0,1 bis 0,3 m möglich sind. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß mit der Angabe der  $R_F$ -Werte noch nichts über die Breite der vom betreffenden Element auf dem Papierstreifen eingenommenen Zone ausgesagt ist, so daß trotz unterschiedlicher  $R_F$ -Werte u.U. keine quantitative Trennung erzielt werden kann. Mit  $\text{HNO}_3$  (0,25 m) konnten jedoch einwandfreie Trennungen erzielt werden, wobei Sr mit der Front wanderte und Y am Startpunkt verblieb. Diese Trennungen werden durch die Wechselwirkung der Ionen mit dem AMP und nicht mit dem Trägermaterial möglich. Versuche unter gleichen Bedingungen wie bei AMP-Papier ergaben beim Trägermaterial (Whatman 3 MM) gänzlich andere Ergebnisse. Diese Feststellung ist wichtig,

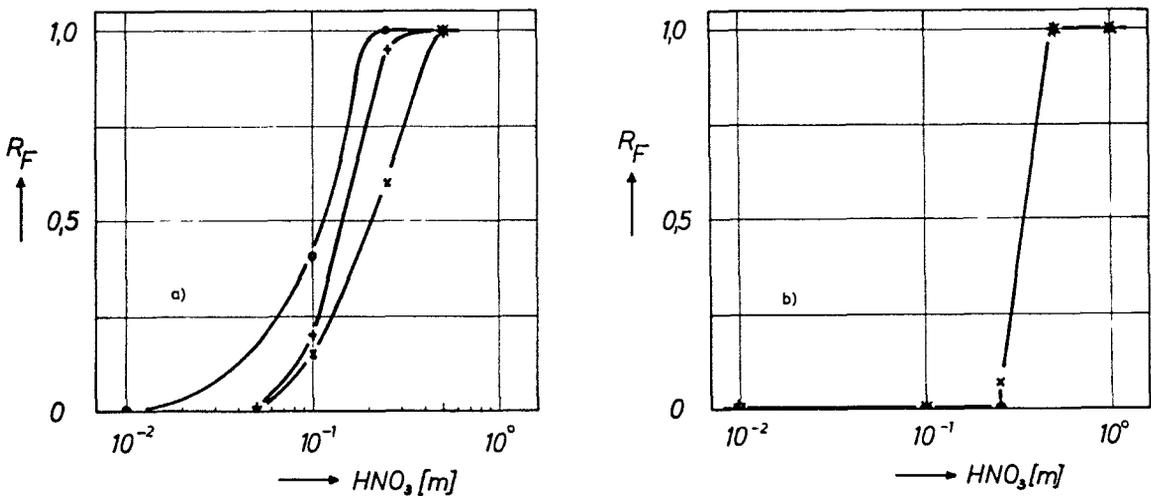


Abb. 7.II.:  $R_F$ -Werte von a) Sr und b) Y auf AMP-Papier in Abhängigkeit von der Säure-Konzentration  
•  $\text{HNO}_3$ , + HCl, x  $\text{H}_2\text{SO}_4$

da beim Vorliegen trägerfreier Radionuklide Störungen durch die natürliche Austauschwirkung des Papiers auftreten können. Die Austauschkapazitäten betragen nach Schröder (59) für Papier auf Lintersbasis ca. 5  $\mu\text{val/g}$  und für Papier auf Zellulosebasis ca. 40  $\mu\text{val/g}$ . Diese Werte sind beträchtlich größer als die bei der Papierchromatographie verwendeten Radionuklidmengen (1 Ci  $^{137}\text{Cs} \sim 10^{-8} \text{g} \sim 10^{-4} \mu\text{val}$ ).

Trennungen von  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ - $^{137}\text{Cs}$ -Gemischen konnten erzielt werden, indem zunächst  $^{90}\text{Sr}$  mit  $\text{HNO}_3$  (0,25 m) als Laufmittel und dann  $^{90}\text{Y}$  nach Erhöhung der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration auf 1 m vom Startpunkt entfernt wurden, wobei durch geeignete Wahl der Laufzeit die Radionuklide einwandfrei getrennt wurden.

Es wurde weiter untersucht, ob es möglich ist, chromatographisch und durch Filtration eine Abtrennung der Radioisotope des Tl und Fr aus dem Radionuklidgemisch der natürlichen radioaktiven Familien (Th- bzw. Ac-Reihe, siehe Abb. 7.III.) mit AMP-Papier durchzuführen.

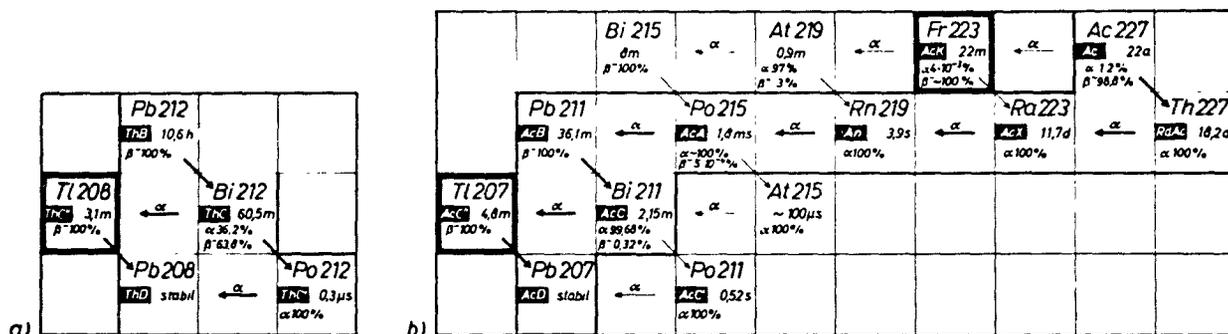


Abb. 7.III.: Ausschnitte aus den natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen des  $^{232}\text{Th}$  (Th-Reihe) und des  $^{235}\text{U}$  (Ac-Reihe). Die besonders stark umrahmten Nuklide wurden abgetrennt.

- a) Th-Reihe (A = 4n), ThB + Folgeprodukte,
- b) Ac-Reihe (A = 4n + 3), Ac + Folgeprodukte

Rasche und trägerfreie Abtrennungen von Tl und Fr von den anderen Mitgliedern der natürlichen Familien sind stets schwierig. Aufgrund der hohen Selektivität des AMP für einwertige Kationen (Alkaliionen, Tl)

bei  $H^+$ -Konzentrationen  $> 1$  m war jedoch zu erwarten, daß unter geeigneten Bedingungen eine Abtrennung der trägerfreien Radioisotope des Tl und Fr von allen anderen Nukliden ohne großen Aufwand durchgeführt werden könnte.

Abb. 7.IV. zeigt die komplexe Abfallskurve und die durch Kurvenanalyse ermittelten Abfallsgeraden der am Startpunkt eines AMP-Papierstreifens nach Chromatographie (Laufzeit 10 min) mit  $HNO_3$  (6 m) als Laufmittel verbliebenen Radionuklide  $^{207}Tl$  und  $^{223}Fr$ . Der Trennfaktor<sup>+</sup> beträgt etwa  $10^3$ .

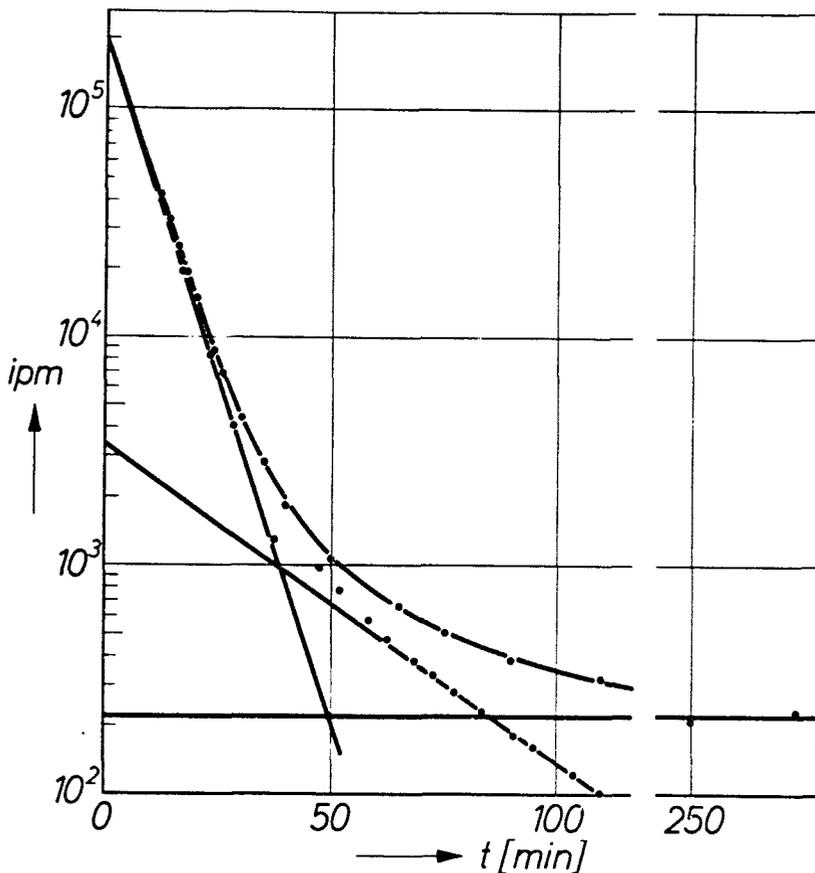


Abb. 7.IV.: Komplexe Abfallskurve von  $^{207}Tl + ^{223}Fr$ /Restaktivität und durch Kurvenanalyse ermittelte Abfallsgeraden für  $^{207}Tl$  und  $^{223}Fr$  (AMP-Papier, Startpunkt, Laufmittel  $HNO_3$  (6 m), Laufzeit 10 min, aufsteigend)

<sup>+</sup>) Unter Trennfaktor soll hier der Quotient aus der auf die Trennzeit extrapolierten  $\beta$ -Aktivität des abgetrennten, kurzlebigen Nuklids und der nach dem Zerfall des betreffenden Nuklids verbleibenden restlichen  $\beta$ -Aktivität verstanden werden.

Die Trennung von  $^{223}\text{Fr}$  von allen Radionukliden der Ac-Reihe einschließlich  $^{207}\text{Tl}$  ist in stark saurer Lösung möglich, wenn Tl im dreiwertigen Valenzzustand vorliegt. Die Oxidation des  $\text{Tl}^+$  zum  $\text{Tl}^{3+}$  muß vor Auftragen der zu analysierenden Lösung erfolgen, da es kaum möglich ist, das einmal am AMP befindliche  $\text{Tl}^+$  zu oxidieren. Die Trennung kann nach dem üblichen Chromatographieverfahren oder durch Filtration über AMP-Papier, das als Filter z.B. in einer Hahnschen Nutsche befestigt ist, erfolgen. Die  $^{223}\text{Fr}$ -Aktivität kann direkt auf dem Filter oder nach Abtrennung des  $^{223}\text{Fr}$  vom AMP gemessen werden.

Abb. 7.V. zeigt eine Abfallskurve von  $^{223}\text{Fr}$  nach Abtrennung vom  $^{227}\text{Ac}$  und dessen Folgeprodukten durch Filtration über AMP-Papier; das Molybdätophosphation wurde durch Austausch an einem organischen Anionenaustauscher entfernt. Die Restaktivität beträgt etwa 2 % der auf  $t = 0$  extrapolierten  $^{223}\text{Fr}$ -Aktivität.

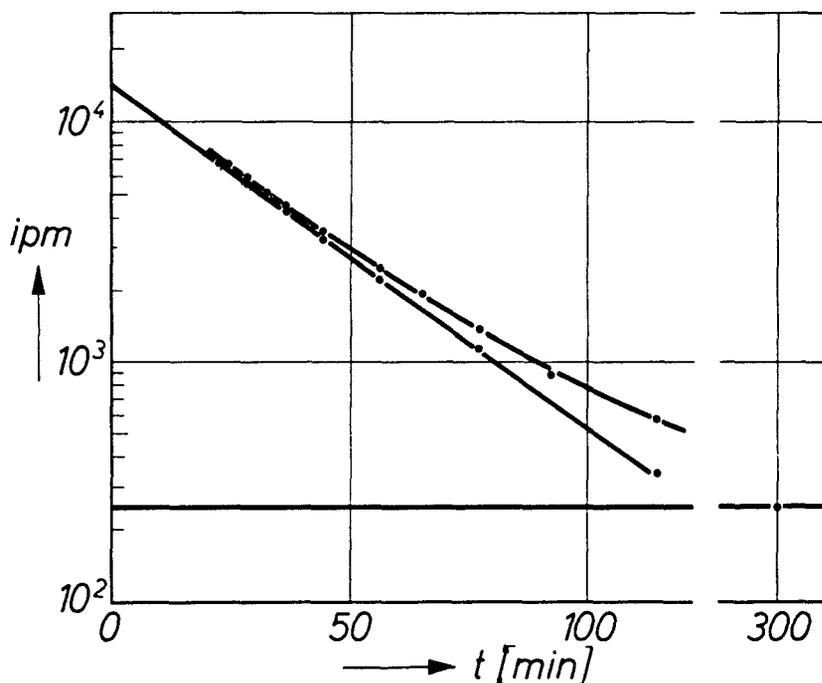


Abb. 7.V.: Abfallskurve von  $^{223}\text{Fr}$  nach Abtrennung von  $^{227}\text{Ac}$  und dessen Folgeprodukten durch Filtration über AMP-Papier und von AMP durch Anionenaustausch

Das beschriebene Verfahren läßt sich auch zur Abtrennung und Anreicherung von trägerfreiem und trägerarmen Cs aus Lösungen verwenden. Die nutzbare Kapazität des AMP-Filters für Cs beträgt bei einer Papierbeladung von 8 - 10 mg AMP/cm<sup>2</sup> etwa 0,1 mg bei Aufnahme von Cs aus 2m salpetersauren Lösungen, die sonst keine Salze enthalten. Nach geeigneter Modifizierung dürfte dieses AMP-Papier-Filter-Verfahren z.B. für die Überwachung von Trinkwasser auf den Gehalt an <sup>137</sup>Cs verwendet werden können.

### III. Diskussion

Die Notwendigkeit, vor der Untersuchung von Austauschvorgängen an schwerlöslichen Salzen der Phosphormolybdänsäure Messungen der Löslichkeit von AMP unter verschiedenen Bedingungen durchzuführen, ergab sich aus der Tatsache, daß in der Literatur nur spärliche Angaben über die Löslichkeit von Salzen der Heteropolysäuren zu finden sind; diese Angaben müssen zudem mit Vorbehalt aufgenommen werden, wie die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche zeigen. Die Versuche zur Messung der Löslichkeit von AMP (Abb. 2.2.II.) und RbMP (Abb. 2.4.I.) in Säurelösungen (1 n) als Funktion der Zeit bei konstanter Temperatur unter Anwendung der radiochemischen Indikatormethode (Markierung von AMP und RbMP mit  $^{32}\text{P}$ ) und Berechnung der in Lösung gegangenen Festkörpermenge aus der gemessenen  $^{32}\text{P}$ -Aktivität zeigt deutlich, daß sich unter diesen Bedingungen kein Löslichkeitsgleichgewicht im Verlauf von 500 - 600 h einstellt. Die Löslichkeit dieser Verbindungen kann daher nicht gemessen werden, sondern nur die Auflösung unter vorgegebenen Versuchsbedingungen. Die Abbildungen zeigen ferner, daß unter gleichen Versuchsbedingungen erheblich mehr AMP in Lösung geht als RbMP. Dies ist aufgrund des Ansteigens der Bindungsfestigkeit der Alkaliionen an das Phosphormolybdänsäure-Anion mit steigender Ordnungszahl bzw. steigendem Ionenradius des nichthydratisierten Kations (42, 61) zu erwarten, wenn die Wechselwirkung zwischen den Kationen des Festkörpers und den Kationen in Lösung der für die Auflösung verantwortliche Vorgang ist. In  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen stellt sich in Übereinstimmung mit dieser Annahme ein Gleichgewicht zwischen AMP und der Lösung ein; die Löslichkeitskurve fällt nach Überschreiten eines Maximums wieder ab, wobei vermutlich Rekristallisationsvorgänge eine Rolle spielen.

Interessant und zunächst überraschend ist das Verhalten von AMP in  $\text{HNO}_3$  in Abhängigkeit von der Konzentration der Säure. Im untersuchten Konzentrationsbereich zwischen  $10^{-3}$  n und 14 n lassen sich 3 Abschnitte unterscheiden; zwischen  $10^{-3}$  und ca.  $5 \cdot 10^{-1}$  n wird, auch nach längerer Kontaktzeit, nur wenig Substanz aufgelöst; zwischen ca.  $5 \cdot 10^{-1}$  und ca. 10 - 12 n geht die Auflösung des Festkörpers mit steigender

$\text{HNO}_3$ -Konzentration rapide vor sich, wobei zwischen 6 und 10 n ein Maximum überschritten wird; in  $\text{HNO}_3$  (konz.) ist der Wert nur mehr ungefähr so groß wie in  $\text{HNO}_3$  ( $10^{-3}$ n). Für das Lösungsverhalten von RbMP ergibt sich qualitativ das gleiche Bild, jedoch liegen die Werte niedriger.

Der Verlauf der Lösungskurven läßt sich recht einfach erklären, wenn man die  $\text{H}^+$ -Aktivität ( $\text{g H}^+/\text{l}$ ) der  $\text{HNO}_3$  in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration kennt (Abb. V.I.). Es zeigt sich, daß die  $\text{H}^+$ -Aktivität ebenfalls ein Maximum zwischen 6 und 10 n  $\text{HNO}_3$  hat. Daraus läßt sich erkennen, daß die Auflösung des Festkörpers für beide Substanzen eine Funktion der  $\text{H}^+$ -Aktivität ist und über einen Kationenaustauschmechanismus zu einer unter diesen Bedingungen löslichen Form des Festkörpers führt. Die Richtigkeit der Vorstellung eines Ionenaustausches als die für die Auflösung verantwortliche Reaktion ist direkt durch Vergleich der Ergebnisse der Versuche an RbMP (Abb. 2.4.II. und 2.4.IV.) zu erkennen. Die auf "RbMP" berechneten Werte differieren sehr stark:

die über  $\text{RbM}^{32}\text{P}$  gemessene Auflösung zeigt, wie zu erwarten, ein Maximum zwischen 8 und 10 n  $\text{HNO}_3$ , die über  $^{86}\text{RbMP}$  gemessene Auflösung nimmt mit steigender  $\text{HNO}_3$ -Konzentration weiter zu; d.h. aber, daß sich Kation und Anion bei der Auflösung gänzlich anders verhalten. Dies läßt sich zwanglos erklären, wenn man annimmt, daß der Festkörper RbMP über einen Ionenaustausch gegen  $\text{H}^+$  in einen bei hoher  $\text{HNO}_3$ -Konzentration wieder schwerlöslichen Festkörper anderer Zusammensetzung überführt wird. Die Zusammensetzung dieser Substanz müßte dann zwischen den beiden möglichen Formen  $\text{Rb}_3\text{MP}$  und  $\text{H}_3\text{MP}^+$ ) liegen. Die Annahme, daß die freie Säure als Festkörper bei  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen  $> 10$  n vorliegt, ist nicht unbegründet, wie aus Messungen der Löslichkeit von Phosphormolybdänsäure in  $\text{HNO}_3$ , die von anderen Autoren durchgeführt wurden, hervorgeht (28). Eine (willkürliche) Extrapolation dieser nur bis zu einer Konzentration von 11 n gemessenen Werte auf 14 n führt auf Werte von 0,1 - 1 g/l in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit den eigenen Messungen.

---

<sup>+</sup>) Der an sich denkbare Einfluß von Nitratacidiumionen ( $\text{H}_2\text{NO}_3^+$ ), die bei hohen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen vorliegen, wurde nicht berücksichtigt.

Das Auftreten eines Maximums der Auflösung für AMP zwischen 2 und 7 m  $\text{HNO}_3$  wurde von Nydahl (49) erwartet, der dies aus Extinktionsmessungen an Lösungen schloß, die Phosphorsäure und Dodekamolybdänsäure mit einem P/Mo-Verhältnis von 1:12 bis 1:24 enthielten; Nydahl fand im  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationsbereich zwischen 2 und 7 m ein Extinktionsminimum und folgerte daraus, daß in diesem Gebiet die Phosphormolybdänsäure nicht beständig ist. Über den Mechanismus, der in diesem Bereich zu der verstärkten Auflösung von AMP führt, wurden keine Angaben gemacht. Die Existenz eines Extinktionsminimums für Natriummolybdatophosphat-Lösungen im  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationsbereich von ca. 1 bis ca. 8 m konnte bei Messungen in anderem Zusammenhang bestätigt werden (58).

Aufgrund der Auflösungsmessungen empfiehlt es sich, für die praktische Anwendung der schwerlöslichen Salze als Ionenaustauscher in Säulenpackungen oder bei Rührversuchen möglichst folgende Bedingungen einzuhalten:

kurze Kontaktzeiten, kleine Volumina der wässrigen Phase, niedrige Säurekonzentrationen, Anwesenheit gleicher Kationen in Festkörper und Lösung, Verwendung eines möglichst schwerlöslichen Salzes.

Diese Bedingungen sind jedoch nicht allein maßgebend für die Wahl der Substanzen und Arbeitsbedingungen, sondern es muß vor allem das Verhalten der aus der Lösung abzutrennenden Kationen berücksichtigt werden, so daß sich in der Praxis Kompromißlösungen nicht vermeiden lassen.

Die hierzu mit einigen Elementen ausgeführten Untersuchungen - Messungen von Verteilungskoeffizienten, Messungen von Gleichgewichtswerten und Kapazitäten, Messungen von Austauschgeschwindigkeiten trägerfreier Radionuklide - führten zu Ergebnissen, die sich wie folgt zusammenfassen lassen:

Die Verteilungskoeffizienten von K, Rb und Cs zeigen untereinander große Unterschiede und eine wenig ausgeprägte Abhängigkeit von der  $\text{H}^+$ -Konzentration;

die Verteilungskoeffizienten der dreiwertigen Elemente Fe, Y, Ce und Pm sind nahezu gleich und in starkem Maße von der  $\text{H}^+$ -Konzentration abhängig;

$\text{Th}^{\text{IV}}$  und  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  verhalten sich analog den dreiwertigen Elementen; die zweiwertigen Elemente Ca, Sr, Ba, Ra, Sn (und  $\text{UO}_2^{++}$ ) zeigen bei  $\text{H}^+$ -Konzentrationen von  $10^{-3}$  bis etwa 1 m ein untereinander ähnliches Verhalten; Abweichungen treten bei kleinen und großen  $\text{H}^+$ -Konzentrationen auf;

die Verteilungskoeffizienten der zur Komplexbildung neigenden Elemente Zr, Nb und Ru sind klein und nur wenig von der  $\text{H}^+$ -Konzentration abhängig;

die Wechselwirkung mehrwertiger Kationen (z.B. Y) mit AMP wird durch die Fremdionenkonzentration der Lösung stark negativ beeinflusst, während dieser Einfluß bei einwertigen Kationen (z.B. Cs) nicht sehr groß ist;

das Austauschgleichgewicht zwischen den Ionen in Lösung und den Ionen im Festkörper stellt sich sehr rasch ein;

die Abnahme der Gleichgewichts- und Kapazitätswerte der schwerlöslichen Salze der Phosphormolybdänsäure für alle Kationen mit steigender Bindungsfestigkeit des austauschfähigen Kations an das Säureanion ist bemerkenswert.

Die gewonnenen Erkenntnisse erlauben einige grundsätzliche Aussagen über die Faktoren, die den Kationenaustausch an schwerlöslichen Salzen der Phosphormolybdänsäure bestimmen.

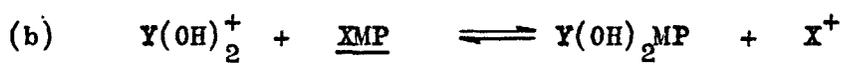
Vergleicht man das unterschiedliche Verhalten der Alkaliionen gegenüber AMP mit den Löslichkeiten der Alkalisalze der Phosphormolybdänsäure, dann ist eine bereits von Maier und Treadwell (42) beobachtete Parallelität zwischen beiden Vorgängen unverkennbar. Dies kommt auch in den abnehmenden Kapazitäten der Verbindungen mit steigender Bindungsfestigkeit des Kations an das Anion ( $\text{AMP} \rightarrow \text{CsMP}$ ) für ein bestimmtes Kation zum Ausdruck. Diese Tatsache bestätigt die auch von anderen Autoren mitgeteilte Beobachtung, daß Austauschverhalten und Löslichkeit der Verbindung ganz allgemein in engem Zusammenhang zu stehen scheinen.

König (30) z.B. beobachtete eine wesentlich festere Bindung von trägerfreiem  $^{228}\text{Th}$  an Zr-Unterdiphosphat als an Zr-Phosphat in Übereinstimmung mit der größeren Löslichkeit von Th-Phosphat gegenüber Th-Unterdiphosphat; an festem  $\text{BaSO}_4$  wurde eine Bevorzugung des Austausches von Ra gegenüber

Sr entsprechend der Löslichkeiten der Sulfate erwartet (38) und auch gefunden (25). Obwohl bisher über zusammenfassende vergleichende Untersuchungen zwischen Austauschverhalten und Löslichkeit der Verbindungen nichts bekannt geworden ist, kann man mit der gebotenen Vorsicht dennoch sagen, daß bei Untersuchungen der ionenaustauschenden Eigenschaften von Stoffen allgemein die Stärke der Wechselwirkungen von Ionen mit dem Festkörper parallel den Löslichkeiten der entstehenden Verbindungen verläuft. Umgekehrt können (relative) Löslichkeitsunterschiede durch Untersuchungen des Austauschverhaltens erkannt werden.

Eine Bestätigung für diese Annahme bieten die Verteilungskoeffizienten zwei- und dreiwertiger Elemente mit AMP. Schwerlösliche Salze der Heteropolysäuren mit mehrwertigen Kationen sind nicht bekannt. Aufgrund der starken  $H^+$ -Konzentrationsabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten mehrwertiger Kationen mit AMP ist auch nicht zu erwarten, daß diese Salze beständig sind; die Werte zeigen jedoch, daß die Verbindungen der untersuchten dreiwertigen Elemente mit Heteropolysäuren relativ zu den Verbindungen der untersuchten zweiwertigen Elemente unlöslicher (d.h. im Sinne von beständiger) sind.

Die Frage nach der Natur der Wechselwirkung mehrwertiger Kationen mit Salzen der Heteropolysäure, die bisher nicht eindeutig geklärt war, läßt sich aufgrund der Ergebnisse beantworten. Der aufgrund der  $K_D$ -Messungen vermutete äquimolare Austausch zwischen den Kationen des Festkörpers und den Kationen in Lösung in bestimmten  $H^+$ -Konzentrationsbereichen konnte durch direkte Austauschmessungen an RbMP für Y bestätigt und für Sr wahrscheinlich gemacht werden. Das bedeutet, daß zwei- und dreiwertige Elemente positiv einwertig geladene Spezies (z.B.  $Y(OH)_2^+$ ,  $Y(SO_4)^+$ ) aufgrund eines Ionenaustausches in den Kristall eintreten; dieser Vorgang kann (z.B. für Y) formal wie folgt beschrieben werden:



Über die Existenz eines äquimolaren Ionenaustauschs mehrwertiger Ionen gegen einwertige Ionen bei niedrig geladenen Ionenaustauschern mit ähnlicher Formulierung des Vorganges hat bereits Weiss (68) berichtet.

Auffallend ist die in bestimmten  $H^+$ -Konzentrationsbereichen erkennbare Bevorzugung dreiwertiger Elemente gegenüber zweiwertigen Elementen. Dieses unterschiedliche Verhalten von Sr und Y wird auch gegenüber anderen anorganischen Ionenaustauschern gefunden (2, 35) und scheint maßgeblich durch die Neigung der Ionen zur Bildung von Hydroxoverbindungen in Lösung (bei Abwesenheit anderer Komplexbildner) bestimmt zu werden. Hinweise hierfür wurden in letzter Zeit für einige andere Elemente auch von Kohlschütter (27) gegeben, der zwei- und dreiwertige Elemente aufgrund der unterschiedlichen Stabilitäten der Hydroxoverbindungen an Silicagelsäulen trennen konnte.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß AMP - und allgemein schwerlösliche Salze der Heteropolysäuren - spezifisch einwertige Kationen austauschen und zwar unabhängig von der aufgrund der Valenzelektronen gegebenen Wertigkeit des einzutauschenden Elementes, wenn dieses als einfach positiv geladener Komplex vorliegt. Die schwerlöslichen Salze der Heteropolysäuren können daher grundsätzlich zur Trennung aller Substanzen dienen, die zur Bildung stabiler einwertiger Kationen befähigt sind.

IV. L i t e r a t u r

- (1) Adloff, J.P.  
Dissertation Straßburg 1958
- (2) Ahrland, S., Grenthe, I., Norén, B.  
Acta Chem.Scand. 14, 1059, 1076 (1960)
- (3) Alberti, G., Grassini, G.  
J.Chromatog. 4, 423 (1960)
- (4) Alberti, G., Conte, A.  
J.Chromatog. 5, 244 (1961)
- (5) Allison, G.M., Ferguson, R.A., McLaughlin, D.  
Bericht AECL-1448 (1962)
- (6) Amphlett, C.B., McDonald, L.A., Redman, M.J.  
J.inorg.nucl.chem. 6, 220 (1958)
- (7) Amphlett, C.B., McDonald, L.A., Redman, M.J.  
J.inorg.nucl.Chem. 6, 236 (1958)
- (8) Amphlett, C.B.  
Second UN International Conference on the Peaceful  
Uses of Atomic Energy 28, 17 (1958)
- (9) Baetslé, L., Pelsmaekers, J.  
J.inorg.nucl.Chem. 21, 124 (1961)
- (10) Baetslé, L., Huys, D.  
J.inorg.nucl.Chem. 21, 133 (1961)
- (11) Barrachina, M., Sauvagnac, R.  
Bericht CEA No 2166 (1962)
- (12) Baxter, G.P., Griffin, R.G.  
J.Am.Chem. 34, 204 (1905)
- (13) Broadbank, R.W., Dhabanandana, S., Harding, R.D.  
Analyst 85, 365 (1960)
- (14) Broadbank, R.W., Dhabanandana, S., Harding, R.D.  
J.inorg.nucl.Chem. 23, 311 (1961)
- (15) Buchwald, H., Thistlethwaite, W.P.  
J.inorg.nucl.Chem. 5, 341 (1958)
- (16) Caron, L.H., Sugihara, T.T.  
Anal.Chem. 34, 1082 (1962)
- (17) Cook, G.B.  
Bericht CI-165 (1947)

- (18) Fresenius-Jander  
Handbuch der analytischen Chemie, III, Quantitative Analyse,  
Band Ia, Erste Hauptgruppe, Springer-Verlag 1940
- (19) Fresenius-Jander  
Handbuch der analytischen Chemie, III, Quantitative Analyse,  
Band Va, Fünfte Hauptgruppe, Springer-Verlag 1953
- (20) Gal, I.J., Gal, O.S.  
Second UN International Conference on the Peaceful Uses of  
Atomic Energy, 28, 24 (1958)
- (21) Gisiger, L.  
Z.anal.Chem. 115, 15 (1938)
- (22) Hara, T.  
Bull.Chem.Soc.Japan 31, 635 (1958)
- (23) Harned, H.S., Owen, B.B.  
The physical Chem. of electric solutions  
3rd ed., Reinhold Publ.Comp.H.Y., Chapman and Hall,  
Ltd., London, 1958, S.582
- (24) Helfferich, F.  
Ionenaustauscher-Band I, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1959
- (25) Herr, W., Riedel, H.J.  
Radiochimica Acta 1, 32 (1962)
- (26) Kautsky, H., Wesslau, H.  
Z.Naturforschg. 9b, 569 (1954)
- (27) Kohlschütter, H.W., Getrost, H.  
Z.anal.Chem. 167, 264 (1958)
- (28) Kourim, V.  
J.inorg.nucl.Chem. 12, 370 (1960)
- (29) Kourim, V., Lavruchina, A.K., Rodin, S.S.  
Übersetzung aus Doklady Akademii Nauk, SSSR, 140, 832 (1961)
- (30) König, K.H.  
Privatmitteilung
- (31) Kraus, K.A., Phillips, H.O.  
J.Am.Chem.So c. 78, 694 (1956)
- (32) 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 (1958)
- (33) Krtil, J., Kourim, V.  
J.inorg.nucl.Chem. 12, 367 (1960)

- (34) Krtil, J.  
J.inorg.nucl.Chem. 19, 298 (1961)
- (35) Krtil, J.  
J.inorg.nucl.Chem. 22, 247 (1961)
- (36) Kunin, R., McGarvey, F.X.  
Anal.Chem. 34, 48R, 101R (1962)  
Annual Reviews, Ion Exchange
- (37) Larsen, E.M., Vissers, D.R.  
J.phys.Chem. 64, 1732 (1960)
- (38) Lieser, K.H., Hild, W.  
Naturwiss. 46, 599 (1959)
- (39) Lieser, K.H., Hild, W.  
Naturwiss. 47, 493 (1960)
- (40) Lieser, K.H., Schroeder, H.  
Z.Elektrochem. 64, 252 (1960)
- (41) Linnett, J.W.  
J.Chem.Soc. 1961, 3796
- (42) Meier, D., Treadwell, W.D.  
Hilv.Chem.Acta XXXIV, Fasc.I, 155 (1951)
- (43) E.Merck, AG.  
Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex  
Darmstadt, 2.Auflage
- (44) Merz, E.  
Z.Elektrochem. 63, 288 (1959)
- (45) Nancollas, G.H., Paterson, R.  
J.inorg.nucl.Chem. 22, 259 (1961)
- (46) Naumann, D.  
Kernenergie 3, 984 (1960)
- (47) Naumann, D.  
J.Chem. 1, 247 (1961)
- (48) Nuklidkarte, 2.Auflage  
herausgegeben vom Bundesminister für Atomkernenergie Bad Godesberg  
Gersbach und Söhne, München
- (49) Nydahl, F.  
Lantsbruks-Högskolans Annaler 10, 109 (1942)
- (50) Pellet, H.  
Ann.chim.anal. 14, 7 (1909)

- (51) Phillips, H.O., Kraus, K.A.  
J. Am. Chem. Soc. 84, 2267 (1962)
- (52) Rhodes, D.W., Wilding, M.W.  
Bericht IDO-14, 534 und IDO-14, 540
- (53) Riedl, H.J.  
Bericht Jül-32-RC (1962)
- (54) Sandell, E.B.  
Colorimetric determination of traces of metals,  
Interscience Publishers, New York, Third Edition, 1959, S.918
- (55) Schroeder, H.J.  
J. Chromatog. 6, 361 (1961); auch als Bericht KFK-88 erschienen
- (56) Schroeder, H.J.  
Radiochim. Acta 1, 27 (1962); auch als Bericht KFK-115 erschienen
- (57) Schroeder, H.J.  
unveröffentlicht
- (58) Schroeder, H.J.  
unveröffentlicht
- (59) Schröder, K.H.  
Chem.-Ztg. 81, 558 (1957)
- (60) Smit, van R.J.  
Nature 181, No.4622, 1530 (1958)
- (61) Smit, van R.J., Jacobs, J.J., Robb, W.  
J. inorg. nucl. Chem. 12, 95 (1959)
- (62) Smit, van R.J., Robb, W., Jacobs, J.J.  
J. inorg. nucl. Chem. 12, 104 (1959)
- (63) Smit, van R.J., Robb, W., Jacobs, J.J.  
Nucleonics 17, 116 (1959)
- (64a) Smit, van R.J.  
Bericht AERE-R 3884 (1961)
- (64b) Smit, van R.J.  
Bericht AERE-R 4006 (1962)
- (64c) Smit, van R.J., Pummery, F.C.W.  
Bericht AERE-R 4049 (1962)
- (65) Strominger, D., Hollander, J.M., Seaborg, G.T.  
Table of Isotopes  
Reviews of Modern Physics 30, No. 2, Part II (1958)

- (66) Terlet, H., Briau, A.  
Ann.fals. et fraudes, 28, 546 (1935)
- (67) Thistlethwaite, W.P.  
Analyst 72, 531 (1947)
- (68) Weiss, A.  
Kolloid-Zeitschrift 158, 22 (1958)

V. A n h a n g

Tabelle V.A.: Daten der Zerfallseigenschaften der verwendeten Radionuklide

Radionuklid	Halbwertszeit	$\beta_{\max}$ -Energien (MeV)	$\gamma$ -Energien (MeV)
$^{42}\text{K}$	12,5 h	3,55 (82 %) 1,99 (18 %)	1,52
$^{45}\text{Ca}$	165 d	0,25	-
$^{59}\text{Fe}$	45 d	0,46 (54 %) 0,27 (46 %)	1,10 (57 %) 1,29 (43 %)
$^{86}\text{Rb}$	18,7 d	1,78 (84 %) 0,72 (15 %)	1,08 (8,8 %)
$^{89}\text{Sr}$	50,4 d	1,46	-
$^{91}\text{Y}$	58 d	1,55	-
$^{95}\text{Zr}$	65 d	0,40 (50 %) 0,36 (50 %)	0,73 (50 %) 0,76 (50 %)
$^{95}\text{Nb}$	35 d	0,16	0,76
$^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh}$	1 a $\rightarrow$ 30 sec	0,04 $\rightarrow$ 3,54 (68 %)	- $\rightarrow$ 0,51;...
$^{113}\text{Sn}$	118 d	-	0,26
$^{123}\text{Sn}$	125 d	1,42; ...	1,08
$^{133}\text{Ba}$	7,5 a	-	0,36; 0,08;...
$^{137}\text{Cs}-^{137\text{m}}\text{Ba}$	30 a $\rightarrow$ 2,6 min	0,51 (92 %) 1,18 (8 %)	- $\rightarrow$ 0,66
$^{144}\text{Ce}-^{144}\text{Pr}$	284 d $\rightarrow$ 17,3 min	0,32 (75 %) 0,19 0,24 2,98 (98 %) 2,29	- 0,13 0,08 - 0,69
$^{147}\text{Pm}$	2,65 a	0,23	
$^{204}\text{Tl}$	3,9 a	0,77	
$^{223}\text{Ra}$	11,7 d	$\alpha$ : 5,71; 5,60; 5,53	0,03 - 0,45
$^{234}\text{Th}-^{234}\text{Pa}$	24,1 d $\rightarrow$ 1,2 min	0,19 (65 %) 0,10 (35 %) 2,23; 2,29; 2,33	0,04 - 1,84

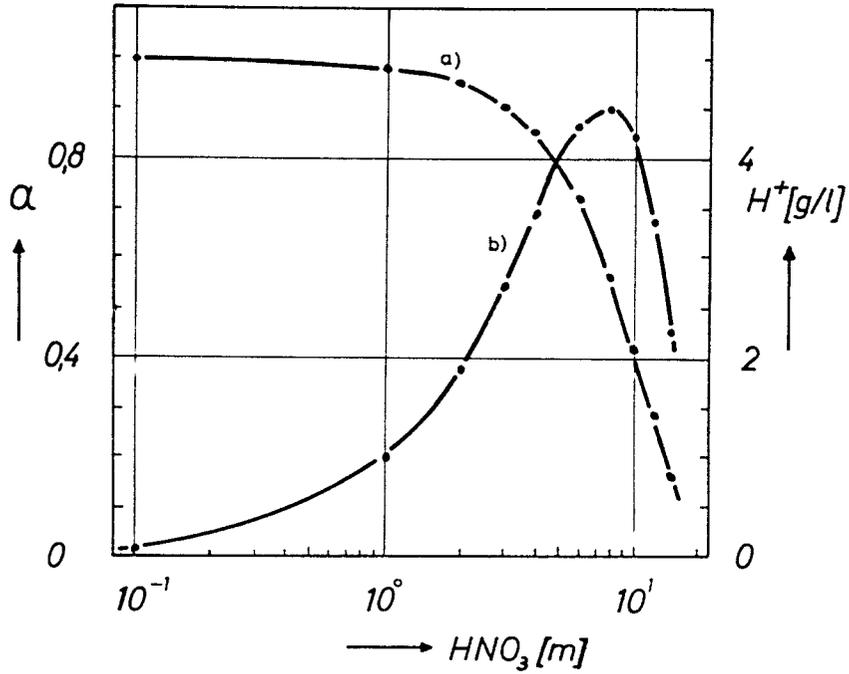


Abb. V.I.: Dissoziationsgrad  $\alpha$  von  $\text{HNO}_3$  bei  $\sim 25^\circ\text{C}$  (Kurve a)) [23]

$\text{H}^+$ -Aktivität bei verschiedenen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen (Kurve b))