

KFK-215

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

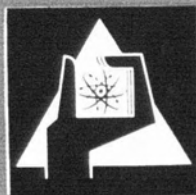
Mar. 1964

KFK 215

Institut für Radiochemie

Untersuchungen zum Verhalten von Silikagel als Ionenaustauscher
Trennung Blei (Pb-212) - Wismut (Bi-212) - Thallium (Tl-208)

Wolfgang Bannasch



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Mai 1964

K F K 215

Institut für Radiochemie

Untersuchungen zum Verhalten von Silikagel als Ionenaustauscher
Trennung Blei (Pb-212) Wismut (Bi-212) Thallium (Tl-208)

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
Zentralbücherei

7. Okt. 1964

von

Wolfgang Bannasch

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

InhaltSeite

I.	Allgemeiner und theoretischer Teil	
1.	Adsorption - Ionenaustausch	1
2.	Silikagel als Austauschadsorbens	6
3.	Problemstellung	11
II.	Experimenteller Teil	
1.	Allgemeine Arbeitsmethodik	13
2.	Vorbehandlung	und 14
3.	Charakterisierung des Silikagels	14
3.1.	Titrationsskurve mit Neutralsalzzusatz	15
3.2.	Titrationsskurve ohne Neutralsalzzusatz	18
3.3.	Nachweis von Kationenaustauschereigenschaften im offenen System	19
3.4.	Nachweis von Anionenaustauschereigenschaften im offenen System	24
4.	Das Verhalten von Tl (Tl-204, Tl-208) an Silikagel	28
4.1.	Untersuchungen im geschlossenen System	28
4.1.1.	Bereitung der Aktivität	28
4.1.2.	pH-Abhängigkeit der Fixierung in verschiede- nen Puffersystemen	28
4.1.2.1.	für Tl(I)	28
4.1.2.2.	für Tl(III)	31
4.1.3.	Zeitabhängigkeit der Fixierung	34
4.1.4.	Einfluß der Pufferkonzentration auf die Fixierung	35
4.1.4.1.	bei der Beladung des Gels	35
4.1.4.2.	beim Austausch gegen andere Kationen	36
4.1.5.	Komplexbildung mit Lösungspartnern	37
4.1.6.	Adsorptionsisotherme	40
4.1.7.	Isotopenaustausch Tl/Tl-204	41

4.2.	Untersuchungen im offenen System	42
4.2.1.	Abhängigkeit des R_B -Wertes vom pH-Wert	43
4.2.1.1.	im Puffersystem $HAc/NH_4Ac/NH_4OH$	43
4.2.1.2.	im Puffersystem $HAc/NaAc$	45
4.2.2.	Abhängigkeit des R_B -Wertes von der Laufmittelkonzentration	45
5.	Das Verhalten von Pb(II) (Pb-212) an Silikagel	
5.1.	Untersuchungen im geschlossenen System	47
5.1.1.	Bereitung von Pb-212-Lösungen (mit Träger)	47
5.1.2.	pH-Abhängigkeit der Fixierung von Pb in den Puffersystemen:	49
5.1.2.1.	$HAc/NaAc$ und	49
5.1.2.2.	$HAc/NH_4Ac/NH_4OH$	49
5.1.3.	Zeitabhängigkeit der Fixierung	50
5.1.4.	Einfluß der Pufferkonzentration beim Austausch gegen andere Kationen	
5.2.	Untersuchungen im offenen System	52
5.2.1.	Abhängigkeit des R_B -Wertes vom pH-Wert und	53
5.2.2.	von der Konzentration der Lösungspartner	54
6.	Das Verhalten von Bi(III) (Bi-210, Bi-212) an Silikagel	56
6.1.	Untersuchungen im geschlossenen System	56
6.1.1.	Bereitung von Bi-210-Lösungen mit und ohne Bi-Träger	56
6.1.2.	pH-Abhängigkeit der Fixierung	58
6.1.2.1.	ohne Pufferlösungen	58
6.1.2.2.	im Puffersystem $HAc/NaAc$	60
6.1.3.	Zeitabhängigkeit der Fixierung	61
6.1.4.	Einfluß der Lösungspartner	62
6.1.4.1.	bei der Beladung des Gels	62
6.1.4.2.	beim Austausch gegen andere Kationen	63
6.1.4.3.	Austauschversuche mit Alkalinitraten und	64
6.1.4.4.	Acetaten	64

6.1.5.	Fixierung wägbarer Bi-Mengen	66
6.1.5.1.	Einfluß der Pufferkonzentration	66
6.1.5.2.	Adsorptionsisotherme	67
6.2.	Untersuchungen im offenen System	69
6.2.1.	Abhängigkeit des R_B -Wertes vom pH-Wert	69
6.2.1.1.	im System $HAc/NaAc$ und	
6.2.1.2.	im System HAc/NH_4Ac	70
6.2.2.	Abhängigkeit des R_B -Wertes von der Pufferkonzentration	72
7.	Trennung des Systems $ThB/ThC/ThC''$	73
7.1.	Vorversuche	75
7.2.	Arbeitsvorschrift	76
III.	Diskussion der Ergebnisse	78
IV.	Zusammenfassung	86
V.	Literatur	88
VI.	Anhang: Zerfallsdaten der verwendeten Radionuklide	94

I. Allgemeiner Teil

1. Adsorption - Ionenaustausch

Bringt man einen Festkörper mit einer Lösung in Kontakt, so können prinzipiell drei Fälle eintreten:

1. Die Flüssigkeit greift die Oberfläche des Festkörpers an und trägt ständig die oberste Schicht unter Auflösung ab.
2. Die Flüssigkeit verhält sich dem Festkörper gegenüber indifferent, und es kommt zu keinerlei chemischer Wechselwirkung.
3. Der Festkörper ist aufgrund seiner Struktur und der chemischen und physikalischen Besonderheit seiner Oberfläche in der Lage, eine Komponente des Systems "Lösungsmittel - gelöster Stoff" an seiner Oberfläche zu fixieren.

Für diesen Vorgang wurden zahlreiche Mechanismen vorgeschlagen und viele Begriffe definiert, deren Verwendung in der Literatur leider nicht einheitlich ist. Es ist deshalb notwendig, die verwendeten Bezeichnungen zu definieren.

Die A d s o r p t i o n ist ein Vorgang, bei dem der Festkörper (das Adsorbens) einen gelösten Stoff aufnimmt, ohne jedoch einen anderen Stoff von seiner Oberfläche an die Lösung abzugeben.⁽⁴⁰⁾ Werden nicht dissoziierte Substanzen an der Oberfläche fixiert, so liegt "Moleküladsorption" vor. Man spricht von einer "Ionenpaaradsorption", wenn Kationen und Anionen aus einer Elektrolytlosung in äquivalenten Mengen festgehalten werden. Führen hydrolytische Vorgänge zur Anlagerung einer Substanz am Adsorbens, so liegt "hydrolytische Adsorption" vor, die als ein Sonderfall der "Fällungsadsorption" zu betrachten ist, bei der unter der Einwirkung des Festkörpers eine Ausfällung einer schwerlöslichen Verbindung auf dem Adsorbens stattfindet.

Der charakteristische Unterschied zwischen Adsorption und I o n e n a u s t a u s c h besteht darin, daß beim Ionenaustausch eine stöchiometrische Umsetzung stattfindet: Für jedes Äquivalent einer Ionenart, das am Festkörper fixiert wird, gibt er ein Äquivalent einer anderen Ionenart gleichen Ladungssinnes an die Lösung ab.

Ionenaustauscher sind Polyelektrolyte mit funktionellen Gruppen, die in einer Gerüstsubstanz, der Matrix des Austauschers, eingebaut sind. Der Austausch findet nur an den funktionellen Gruppen statt, die aus Gründen der Elektroneutralität stets eine entsprechende Menge Gegenionen aufweisen. Je nach dem Ladungssinn dieser funktionellen Gruppen resultieren im Falle anionischer Gruppen ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$) Kationenaustauscher und im Falle kationischer Gruppen ($-\text{NR}_3^+$, $=\text{NR}_2^+$, $\equiv\text{NR}^+$) Anionenaustauscher. Durch die chemische Natur der funktionellen Gruppen ist eine bestimmte Säure- bzw. Basestärke gegeben, während die Anzahl der funktionellen Gruppen die Kapazität des Austauschers bestimmt. Nicht in allen Fällen kann die Gesamtkapazität ausgenutzt werden, so daß zwischen Gesamt- und Nutzkapazität unterschieden wird.

Weitere für einen Ionenaustauscher charakteristische Eigenschaften sind der Vernetzungsgrad und die Selektivität. Der Grad der räumlichen Vernetzung ist durch das Herstellungsverfahren bedingt. So werden die Löslichkeit und die Selektivität des Austauschers maßgeblich durch den Vernetzungsgrad beeinflusst. Je höher der Vernetzungsgrad, um so größer ist die Selektivität, d.h. die Verschiedenheit der Selektivitätskoeffizienten* verschiedener Ionen.

Neben der chemischen Natur der Oberfläche von Austauschersubstanzen spielt der Porendurchmesser eine wesentliche Rolle⁽¹³⁰⁾. Die organischen Austauscher sind hinsichtlich der Porenweite als heterokapillar, die Zeolithe als nahezu homöokapillar zu betrachten.

Die systematische Untersuchung anorganischer Austauschadsorbentien setzte erst nach 1945 ein. Sie stand vielfach im Zusammenhang mit der Kernforschung. Aufgrund der hohen Selektivität anorganischer Ionenaustauscher kann man z.B. aus Spaltproduktlösungen, wie sie bei der Aufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe anfallen, einzelne Spaltelemente abtrennen⁽⁴⁾. Versuche zeigten, daß organische Austauscher empfindlicher gegen Bestrahlung sind als anorganische Austauschadsorbentien⁽⁸¹⁾.

Diesen Vorteilen steht der Nachteil einer z.T. wesentlich kleineren Austauschkapazität gegenüber. Außerdem bereitet die Herstellung definierter Substanzen bezüglich Korngröße und Wassergehalt, die Voraussetzung für reproduzierbare Ergebnisse sind⁽¹²⁴⁾, öfter große Schwierigkeiten.

* Selektivitätskoeffizient = Quotient zweier Verteilungskoeffizienten

Einige Autoren versuchen, diese Schwierigkeiten, sowie das Zusammenbacken der Austauschersubstanz innerhalb der Säulen durch Mischen mit Kieselgel oder Glaspulver oder durch direktes Aufziehen der Substanzen auf Silikagel zu überwinden⁽¹²⁾.

Die anorganischen Austauscher lassen sich in vier Gruppen einteilen:

1. Phosphate der Elemente Zr, Ti, Sn, Th.
2. Heteropolysäuren und deren Salze.
3. andere schwerlösliche Salze (Z.B. Ba- und Sr-Sulfate)
4. wasserhaltige schwerlösliche Oxide (Aquoxide) einiger Elemente.

Schwerlösliche Oxide bzw. Aquoxide bilden hauptsächlich die Elemente der dritten und vierten Haupt- und Nebengruppe. Die Tabelle I.2.A. gibt einen Überblick über die Elemente, die schwerlösliche Oxide bilden. Neben der hinreichend geringen Löslichkeit ist noch eine möglichst große innere Oberfläche erstrebenswert.

	Gruppe des Periodensystems					
	III	IV	V	VI	VII	VIII
Elemente	Al	Si				
	Ga	Ge				
	In	Sn	Sb			
		Pb	Bi			
	Sc	Ti		Cr	Mn	Fe, Co
	Y	Zr	Nb	Mo		
	La*	Hf	Ta	W		
		Th				

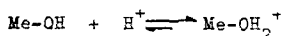
* plus Lanthaniden

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

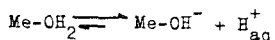
Einige Aquoxide sind eingehend auf ihr Verhalten als Ionenaustauscher untersucht worden. So geben K.A. Kraus et al. (73) einen zusammenfassenden Bericht über das Verhalten von Aquoxiden in wässrigen Lösungen. Sie versuchen für die Adsorptionsvorgänge Ionenaustauschmechanismen anzuwenden. Nach ihren Vorstellungen ergeben sich "funktionelle Gruppen" auf folgende Weise: Bei der Hydrolyse mehrwertiger Metallionen entstehen vielkernige Aggregate, die zu einem räumlich vernetzten Gerüst kondensieren. Die Polyeder, die aus einem zentralen Metallatom und O^{2-} , OH^- und OH_2 -Liganden bestehen, sind dann über die O^{2-} und OH^- -Gruppen miteinander verbunden. Das Verhältnis der Liganden in einer Idealstruktur müßte so liegen, daß gleichzeitig Koordinationszahl und Wertigkeit des Zentralatoms abgesättigt sind.

Für die Bildung der austauschfähigen Gruppen müssen zwei Mechanismen in Betracht gezogen werden, die durch die Anwesenheit von H^+ - oder OH^- -Ionen im Überschuß bei der Hydrolyse der Metallionen entweder zu Kationen- oder zu Anionenaustauschern führen:

1. Im sauren Gebiet wandelt sich ein Teil der Metallhydroxidgruppen in $Me-OH_2^+$ -Gruppen um, indem die $Me-OH$ -Gruppen Protonen koordinativ binden und das polymere Gerüst auf diese Weise positiv aufladen. Um die Elektroneutralität zu wahren, ist diesen positiven Gruppen eine entsprechende Menge Anionen zugeordnet, die sich in einer diffusen Doppelschicht befinden und deshalb leicht ausgetauscht werden können. Das Ergebnis ist demnach ein Anionenaustauscher:



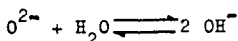
2. Die Fällung des Hydroxids aus alkalischen Lösungen vergrößert das Verhältnis OH -Gruppen zu OH_2 -Gruppen. Das führt zu einer negativen Aufladung der Gerüstsubstanz:



In diesem Fall wird eine äquivalente Kationenmenge in der diffusen Doppelschicht gebunden, die als Gegenion wiederum leicht ausgetauscht werden können. Das polymere Netzwerk zeigt also hier Kationenaustauscher-Eigenschaften.

Steht ein Festkörper mit einem Lösungsmittel in Kontakt, so wird aufgrund der Lösungstendenz dieses Festkörpers eine Aufladung stattfinden, da der Lösungsvorgang im Falle heteropolarer Verbindungen mit einer

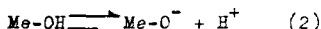
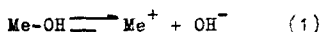
Ladungstrennung verbunden ist. Da sich aber aus Gründen der Elektroneutralität diese Ladungen nicht weit von einander entfernen können, kommt es zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht⁽²⁰⁾. Diese Vorstellung, die für die Lösungstendenz der Metalle in wässrigen Lösungen abgeleitet ist, läßt sich auf Aquoxide entsprechend übertragen: Verwey⁽¹²⁶⁾ schlägt für den Ladungsübergang, durch den die Doppelschicht an jeder Oxidoberfläche gebildet wird und der in Übereinstimmung mit der potentialbestimmenden Rolle der H^+ - und OH^- -Ionen steht, folgenden Mechanismus vor:



Viele Autoren, die die Reaktion: "Oxid - wässrige Lösung" untersuchten, vermuten, daß es sich bei diesem Prozeß um einen Zweistufen-Mechanismus handelt:

1. Oberflächenhydratation
2. Dissoziation der Oberflächenhydroxide

Diese Oberflächen-OH-Gruppen sind in der Lage, je nach Acidität des Mediums nach zwei Mechanismen zu dissoziieren, wenn das Oxid amphotere Eigenschaften aufweist.



Reaktion (1) ist im sauren Gebiet begünstigt und führt zu Anionenaustauscher-Eigenschaften.

Reaktion (2) läuft im alkalischen Gebiet ab, und Kationenaustauscher-Eigenschaften sind die Folge.

Am isoelektrischen Punkt zeigt die Dissoziation ein Minimum, und die Dissoziationskonstanten sind für beide Vorgänge gleich groß, so daß hier nicht entschieden werden kann, ob es sich um eine Salzadsorption oder um einen Ionenaustausch von Kationen und Anionen in äquivalenten Mengen handelt. Amphlett⁽³⁾ untersuchte die Ionenaustauscher-Eigenschaften der Aquoxide von Zr, Th, Ti und W. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet führten K.A. Kraus et al. durch⁽⁷³⁾.

2. Silikagel als Austauschadsorbens

Diese Vorstellungen, die für die Oxide mit stärker ausgeprägten amphoteren Eigenschaften, deren isoelektrische Punkte im Neutralbereich liegen, entwickelt wurden, lassen sich auf das Gel der Kieselsäure übertragen. O'Connor⁽⁹⁴⁾ untersuchte die elektrokinetischen und die Oberflächen-Eigenschaften von Quarz. Seine Ergebnisse können am besten interpretiert werden, wenn man wiederum eine elektrische Doppelschicht annimmt. Außerdem konnten Shapiro und Weiß⁽¹¹³⁾, Jones und Wood⁽⁴⁸⁾ zeigen, daß Wasser an der Geloberfläche unter Bildung von Kieselsäure gebunden wird. O'Connor und Johansen⁽⁹⁴⁾ stellten fest, daß Silikagel eine negativ geladene Oberfläche besitzt.

Ein isoelektrischer Punkt konnte jedoch für Quarz und Silikagelpräparate bisher nicht festgestellt werden. Sollte ein solcher Punkt für Silikagel überhaupt existieren, so muß er im sauren Gebiet liegen. Diese Vermutung gründet sich auf eine Untersuchung von Alumosilikagelen, deren isoelektrische Punkte sich immer mehr ins saure Gebiet verschoben, wenn der Al_2O_3 -Gehalt verringert wurde^(47,95,102).

Aus den angeführten Gründen wurden bisher nur Kationenaustauscher-Eigenschaften für Silikagel und Quarz beschrieben, die selbst bei pH 3 noch feststellbar sind⁽⁵⁰⁾.

Für die Bestimmung der Oberflächen-OH-Gruppen wurden mehrere Methoden ausgearbeitet, die alle auf chemischen Umsetzungen der Si-OH-Gruppen beruhen^(6-10,63,106,23,91). Vielfach wurde versucht, eine quantitative Erfassung der OH-Gruppen neben adsorptiv gebundenem H_2O zu erreichen^(113,62). Glemser^(27,28,129) konnte an Silikagel die OH-Gruppen im Ultrarot spektroskopisch nachweisen. Diese Methode erlaubt eine Unterscheidung zwischen chemisch in Form von OH-Gruppen gebundenem Wasser und adsorptiv gebundenem Wasser. Schließlich besteht noch die Möglichkeit, mittels einer alkalimetrischen Titration die Si-OH-Gruppen zu bestimmen. Auf die Genauigkeit dieser Methode wird noch im Abschnitt II.3. näher eingegangen.

Silikagel besitzt gegenüber anderen anorganischen Ionenaustauschern den Vorteil, daß man die Korngröße und den Porenradius durch geeignete Herstellungsverfahren fast beliebig und reproduzierbar variieren kann. Silikagel kann nach folgenden Verfahren hergestellt werden:

1. Flammhydrolyse von SiCl_4 ; diese Reaktion führt zu amorphem, sehr fein verteiltem Aerosol.
2. Hydrolyse von SiCl_4 auf nassem Weg.
3. Verseifung von Kieselsäureestern.
4. Ansäuern von Na-Silikatlösungen.

Bei der Hydrolyse von SiCl_4 sind definierte Verbindungen nicht zu fassen. Als Primärprodukt bildet sich wahrscheinlich Orthokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$, die sich dann durch Kondensation unter Wasseraustritt über niederkondensierte "Oligokieselsäuren" zu höher kondensierten Verbindungen umsetzt⁽¹¹⁰⁾. Während des Kondensationsvorganges steigt die Teilchengröße und damit die Viskosität. Um bestimmte Adsorptionseigenschaften zu erzielen, können geeignete Stoffe (Al- oder Th-Oxid) im Gelgerüst eingebaut werden. Nach gründlichen Waschprozessen wird das Gel während der Trocknung zerkleinert und auf diese Art und Weise in ein festes Gelgerüst, in ein X e r o g e l verwandelt. Silikagel ist röntgenamorph. Es ist ein kompakt-disperser Körper, der mit einem Porensystem durchsetzt ist⁽⁶⁷⁾.

Silikagel läßt sich auf zwei verschiedenen Arbeitsgebieten als Adsorbens einsetzen:

1. als Adsorbens für organische Flüssigkeiten und Dämpfe.
2. als Austauschadsorbens für Elektrolyte.

Zu 1. Die Adsorption organischer Dämpfe und Flüssigkeiten aus der Gasphase wurde in mehreren Arbeiten eingehend untersucht. Erwähnt seien die Arbeiten von Kiselev^(57,59) und Neimark⁽⁸⁵⁻⁸⁶⁾, die den Porendurchmesser und die chemische Natur der Oberfläche durch Einführung organischer Gruppen variierten.

Zu 2. 1916 erschienen die ersten Arbeiten über den Basenaustausch von Silikaten^(100,101,51). Raman stellte an Permutiten einen äquivalenten Austausch der Alkaliionen gegeneinander fest, der von der Konzentration unabhängig war. Diese strenge Äquivalenz veranlaßte im folgenden einige Autoren, auf diese Vorgänge das Massenwirkungsgesetz (MWG) anzu-

wenden. Gans⁽²⁵⁾ konnte zum ersten Mal MWG-Konstanten ermitteln. Nikolskii⁽⁸⁷⁾ zeigte, daß der Austausch auch zwischen ein- und zweiwertigen Ionen erfolgt. Die einwertigen Alkaliionen können nicht nur untereinander austauschen, sondern können auch je nach Lage des pH-Bereiches mit den H^+ -Ionen der SiOH-Gruppen in Austausch treten.

Gleichzeitig ergab sich die Möglichkeit, aus dem Austausch der Alkaliionen gegen die H^+ -Ionen des Gels die Zahl der austauschfähigen SiOH-Gruppen zu ermitteln (14,111,11,43,10,42). Da diese Reaktion jedoch erst im alkalischen Bereich abläuft, wurden diese Austauschversuche in den Hydroxidlösungen der entsprechenden Elemente durchgeführt⁽⁷⁹⁾.

Die Anzahl der SiOH-Gruppen ist ein Maß für die zu erwartende Austauschkapazität einwertiger Ionen. Durch die Bestimmung der austauschfähigen SiOH-Gruppen kann auch die spezifische Oberfläche des untersuchten Gels abgeschätzt werden⁽¹¹⁾.

Im Gegensatz zu den Austauschversuchen der Alkaliionen in stark basischen Lösungen setzten Holm et al.⁽⁴⁵⁾ Silikagel mit Ammonacetat (NH_4Ac) bei pH 7 um und stellten fest, daß auch hier ein merklicher Basenaustausch stattfindet. Sie dehnten ihre Untersuchungen auf Alumosilikagele aus und fanden, daß sich auch dann das MWG anwenden ließ.

1925 wurde von Patrick und Barclay⁽⁹⁶⁾ der Versuch unternommen, die an Silikagel adsorbierten Na^+ -Ionen gegen ein-, zwei- und dreiwertige Ionen auszutauschen. Silikagel wurde mit Na^+ -Ionen beladen; die adsorbierte Menge Natronlauge nahm mit steigender Ausgangskonzentration zu gemäß der Adsorptionsisotherme nach Freundlich. Anschließend wurde nach Waschen mit Wasser eine bestimmte Menge Schwermetalllösung zugesetzt und 3 Std. lang geschüttelt. Durch einen stöchiometrischen Austausch der Na^+ -Ionen gegen die Schwermetallionen konnte ein Ionenaustauschmechanismus wahrscheinlich gemacht werden. 1 Äquivalent Fe^{3+} verdrängte 3 Äquivalente Na^+ , 1 Äquivalent Cu^{2+} 2 Äquivalente Na^+ und 1 Äquivalent Ag^+ 1 Äquivalent Na^+ . Da diese Reaktionen jedoch alle im alkalischen Medium durchgeführt wurden, kann angenommen werden, daß es sich hier nicht nur um einen Austausch handelt, sondern daß am Gel auch stöchiometrische Fällungsreaktionen stattfanden.

Kolthoff und Stenger⁽⁷¹⁾ untersuchten die Adsorption der Kationen Na^+ , Ba^{2+} und Ca^{2+} aus $NaOH$, $Ba(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ und von $CaCl_2$ aus ammoniakalischer Lösung. Eine Deutung konnte wegen der zahlreichen Nebenreaktionen nicht gegeben werden, da sich durch Auflösung des Gels in alka-

lischen Lösungen die Oberflächeneigenschaften ändern⁽¹⁹⁾.

Einige Autoren beschäftigten sich mit der Adsorption von Kationen aus ammoniakalischen Lösungen. Smith⁽¹¹⁴⁾ zeigte, daß Metallionen aus ammoniakalischer Lösung stärker adsorbiert werden als aus Lösungen, die kein NH_3 enthalten. Er führt das darauf zurück, daß Amminkomplexe bevorzugt mit den SiOH-Gruppen in Wechselwirkung treten. Kozowa⁽⁷²⁾ untersuchte die Adsorption von Zn^{2+} und Cu^{2+} aus 2 m Ammonchloridlösungen und stellte fest, daß das Verhältnis der fixierten Ionen zu den verdrängten H^+ -Ionen über zwei lag, also kein äquivalenter Austausch stattfand. Er schloß daraus auf eine bevorzugte Fixierung von Metallamminkomplexen und entwickelte eine Methode zur Bestimmung der austauschfähigen SiOH-Gruppen. Die nach dieser Methode bestimmten Werte lagen wesentlich höher als die titrimetrisch ermittelten.

Bei weiteren Untersuchungen^(22,97,124) wurde übereinstimmend festgestellt, daß die Fixierung von Kationen stets zu einer Senkung des pH-Wertes der Lösung führt. Bei ein- und zweiwertigen Ionen setzte eine merkliche Rückhaltung erst bei pH-Werten größer als 8 ein⁽⁸⁷⁾.

Krasilnikov⁽⁷⁴⁾ zeigte, daß bei der Adsorption von Ca^{2+} -Ionen eine Oberflächenverbindung entsteht, die als $\text{CaSiO}_3 \cdot aq$ identifiziert werden konnte.

1952 untersuchte Miesslerov⁽⁷⁸⁾ zum ersten Mal die Adsorption eines dreiwertigen Ions (Al^{3+}). Er kam dabei zu dem Schluß, daß hydrolytische Vorgänge den Adsorptionsmechanismus entscheidend beeinflussen und entwickelte die Vorstellung, daß die Si-Atome an der Oberfläche zwei OH-Gruppen besitzen.

Eine systematische Untersuchung der Adsorption von Al^{3+} aus sauren Lösungen führte H.W. Kohlschütter et al.⁽⁶⁴⁻⁶⁹⁾ durch. Sie beschreiben die Adsorption aus verschiedenen "basischen" AlCl_3 -Lösungen, die durch Zugabe entsprechender Mengen Natronlauge hergestellt wurden. (Die Bezeichnung "basisch" bezieht sich dabei nur auf die Stöchiometrie der Verbindung, nicht aber auf den pH-Wert der Lösung) Kohlschütter schlägt für die Wechselwirkung des Al^{3+} mit den SiOH-Gruppen als Mechanismus die "hydrolytische Adsorption" vor. Da bei diesem Vorgang H^+ -Ionen frei werden, entspricht die Bruttoreaktion formal einem Ionenaustausch. Die Adsorption dreiwertiger Ionen wie Al^{3+} und Fe^{3+} schon im sauren Gebiet führte zu der Möglichkeit, zahlreiche analytisch brauchbare Trennungen

zu entwickeln, bei denen zwei- von dreiwertigen Ionen an Silikagel-säulen im schwach sauren Gebiet schnell und quantitativ getrennt werden können. Bei niedrigerem pH-Wert war auch eine Trennung von drei- und vierwertigen Ionen möglich (z.B. Th/Al bei pH 3).

Unter ähnlichen Gesichtspunkten untersuchte Kuteinikov⁽⁷⁵⁾ die Trennung der Seltenen Erdmetalle von begleitenden Elementen, die in höheren Wertigkeitsstufen vorlagen.

Kautsky⁽⁵⁰⁾ adsorbierte bei pH 3 Th^{4+} -Ionen und erreichte auf diese Weise eine Umladung des Silikagels, da nicht vier Äquivalente H^+ -Ionen gegen ein Äquivalent Th^{4+} -Ionen ersetzt wurden. Das umgeladene Gel besaß Anionenaustauscher-Eigenschaften.

Sulcek et al.^(103,117-119) beschrieben Metallanalysen, bei denen Spuren der Elemente Sn, Be, U und W aus hohen Ionenkonzentrationen der Begleitelemente abgetrennt werden konnten.

Kishi⁽⁵²⁻⁵⁶⁾ untersuchte die Adsorption kleiner Mengen Bleiionen an Silikagel.

Vydra⁽¹²⁷⁾ trennte Spuren Eisen an Ferroin-beladenem Silikagel von Ni, Cr, Mo und W ab.

Literaturzusammenstellungen über anorganische Austauschadsorbentien wurden von E. Hayek⁽⁴⁰⁾, J.E. Salmon⁽¹⁰⁵⁾ und H.J. Schroeder⁽¹⁰⁷⁾ gegeben.

Wie viele anorganische Austauschadsorbentien ist auch Silikagel gegen Bestrahlung unempfindlich. In der neuesten Zeit sind einige Arbeiten bekannt geworden, die sich mit dem Einfluß harter Gammastrahlung und auch Neutronenstrahlung auf Silikagel befassen. Dabei konnte festgestellt werden, daß nach der Bestrahlung unter gewissen Bedingungen sogar eine Erhöhung der Kapazität eintrat. ^(1,33,70,120,125) Aus diesem Grunde wurde verschiedentlich versucht, Silikagel zur Auftrennung von Spaltproduktgemischen heranzuziehen. Besonders häufig wurde die Adsorption und Trennung der Ionenpaare Zr/Hf^(36-39,128) und Zr/Mo^(49,88,132) untersucht. Für die Abtrennung von Spaltprodukten aus bestrahltem Uran war das Verhalten von UO_2^{2+} -Ionen gegenüber Silikagel von besonderer Bedeutung^(2,82,116,122). Ein weiteres Anwendungsgebiet für Silikagel ist die Entaktivierung von Wässern^(12,15,16). Hier können vorteilhaft auch basische Silikagelproben eingesetzt werden.^(17,18,77)

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Vorgänge bei der Fixierung einer gelösten Substanz an der Oberfläche von Silikagel nicht ausreichend nur durch einen Mechanismus beschrieben werden können. Während einige Autoren die Gültigkeit der Adsorptionsgleichungen von Freundlich und Langmuir nachweisen konnten, beschreibt doch die überwiegende Zahl der Forscher die Fixierung als eine Austauschreaktion, auf die sich unter besonders günstigen und übersichtlichen Umständen das MWG anwenden läßt.

3. Problemstellung

Zahlreiche Autoren^(64-69,75,103,117-119) verwendeten Silikagel für analytische Trennungen. Nur selten wurden jedoch Untersuchungen darüber angestellt, welche chemischen Eigenschaften und Vorgänge die Auftrennung von Substanzgemischen verursachen.

Die Fixierung einer gelösten Substanz an einem Festkörper hängt von verschiedenen Einzelparametern ab. Den besten Überblick über die ablaufenden Reaktionen erhält man durch eine systematische Variation der einzelnen Bedingungen unter gleichzeitiger Konstanthaltung der übrigen Parameter. Deswegen war die Untersuchung der Fixierungsvorgänge in Abhängigkeit von

1. dem pH-Wert der umgebenden Lösung,
2. der Kontaktzeit des Gels mit der Lösung,
3. der Konzentration der Lösungspartner und
4. ihrer Komplexbildungstendenz mit den zu untersuchenden Ionen

von Interesse.

Die quantitative Erfassung dieser Einzelparameter sollte mit je einem ein-, zwei- und dreiwertigen Kation versucht werden, um Ionen mit verschiedenen hydrolytischen Eigenschaften auf ihr Verhalten an Silikagel zu untersuchen. Für diese Arbeiten eignen sich besonders radiochemische Methoden, da auf diese Weise Austauschvorgänge bis zu kleinsten Konzentrationen herab untersucht werden können.

Die Thorium-Zerfallsreihe enthält Elemente, die ein-, zwei- und dreiwertige Ionen bilden:

Bi-212 (ThC)	Pb-212 (ThB)	Tl-208 (ThC")
3-wertig	2-wertig	1-wertig

Da diese drei Nuklide gleichzeitig im genetischen Zusammenhang miteinander stehen, bietet sich hier die Möglichkeit, eine radiochemische Trennung mit dem Ziel zu entwickeln, einen Tl-208-Generator, eine "ThC''-Kuh", in Form einer kurzen, leicht zu handhabenden Silikagelsäule herzustellen.

Da man Silikagel zu der Gruppe der Aquoxide rechnen kann, besteht die Wahrscheinlichkeit, daß bei pH-Werten, die kleiner als der isoelektrische pH-Wert sind, auch Anionenaustausch stattfinden kann. Dieses Verhalten wurde bisher noch nicht beschrieben. Hierfür mußte zuerst die Lage des isoelektrischen Punktes bestimmt werden. Anschließend sollte die Wechselwirkung einfacher Anionen mit dem Gel untersucht werden.

Für die Untersuchung der Fixierung von Ionen an Silikagel stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung; die Untersuchung im geschlossenen System (batch-Verfahren) und die Untersuchung im offenen System (Säulenverfahren). Dabei war interessant zu klären, inwieweit sich die Erkenntnisse, die im batch-Verfahren gewonnen wurden, auf die Säulenversuche übertragen lassen.

Schließlich sollten durch Vergleich der Ergebnisse Rückschlüsse auf die Primärvorgänge gezogen werden, die zu einer Fixierung von Ionen an Silikagel führen.

II. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitsmethodik

Zur Aufklärung von Ionenaustauschvorgängen führt man am zweckmäßigsten Gleichgewichtsmessungen durch. Dazu sind Säulenversuche nicht geeignet, da die ständig nachfließende Lösung eine Gleichgewichtseinstellung nicht zuläßt. Für die Aufnahme von Adsorptionsisothermen, Zeitabhängigkeiten und Titrationskurven müssen die Kurvenpunkte durch einzelne Ansätze ("batches") ermittelt werden. Hierzu wird eine bestimmte Menge Adsorbens (1 g) mit einem definierten Lösungsvolumen bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Der adsorbierte oder ausgetauschte Anteil wird aus der Aktivitätsabnahme der überstehenden Lösung ermittelt. Eine Aktivitätsmessung des Festkörpers kann infolge Selbstabsorption und Rückstreuung mit erheblichen Fehlern behaftet sein. Alle Experimente wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Für die batch-Versuche wurden 50 ml Erlenmeyerkolben verwendet, die mit Glas- bzw. Teflon-Stopfen verschlossen waren. Das Verhältnis Lösung zu Adsorbens betrug bei allen Versuchen 25 ml/g Gel.

Aktivitätsmessungen wurden für beta-aktive Nuklide mit Flüssigkeitszählrohren und für gamma-aktive mit Bohrloch-NaJ-Detektoren durchgeführt.

Die Untersuchungen wurden mit Silikagelpräparaten der Fa. E. Merck, Darmstadt, durchgeführt mit einer Korngröße von 0,05 bis 0,2 mm. Die übrigen verwendeten Reagentien besaßen den Reinheitsgrad p.a.. Bei Adsorptionsversuchen mit z.T. trägerfreien Substanzen muß an die Qualität des destillierten Wassers hohe Anforderungen gestellt werden, da schon geringe Beimengungen und vor allen Dingen organische Verunreinigungen die Adsorption erheblich beeinflussen können. Das zur Verfügung stehende entsalzte Wasser enthielt noch beträchtliche Mengen Ca^{2+} - und PO_4^{3-} -Ionen und war außerdem mit organischer Austauschermasse verunreinigt. Aus diesem Grunde wurde dieses Wasser in einer Quarzapparatur doppelt destilliert. Der pH-Wert betrug 6 bis 6,5. Mit diesem Wasser wurden sämtliche Standardlösungen angesetzt.

Für die pH-Messungen wurde ein Präzisionsmeßverstärker "pH-35" der Fa. Knick, Berlin, in Verbindung mit Glas- und Bezugs Elektroden der Fa. Schott u. Gen. verwendet. Zur kontinuierlichen pH-Messung im Eluat wurde eine Mikroinstabkette eingesetzt. Die Eichung der Glaselektroden erfolgte

te mit Standardpufferlösungen nach den Vorschriften des National Bureau of Standards^(5,13,35,76).

Alle radioaktiven Nuklide wurden über das Isotopendepot des Instituts für Radiochemie des Kernforschungszentrum Karlsruhe bezogen. Die Zerfallsdaten sind der Nuklidkarte⁽⁹²⁾ und Radionuklidtabellen^(99, 99a) entnommen

2. Vorbehandlung des Silikagels

Das Handelsprodukt "Kieselgel für Chromatographie" enthält noch Eisen. Eine Reinigung durch Waschen mit Säure ist für Adsorptionsversuche (besonders bei Benutzung trägerfreier Radionuklide) unerlässlich. Die Reinigung wurde wie folgt durchgeführt:

500 g des Handelsproduktes wurden zweimal mit je 1 l konzentrierter Salzsäure 2 Std. bis fast zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen die durch Eisen gelb gefärbte Salzsäure abdekantiert. Anschließend wurde mit 8 bis 10 l Wasser dekantierend gewaschen, bis im Filtrat weder Eisen noch Salzsäure nachzuweisen waren. Nach dem Absaugen wurde der Filterkuchen im Trockenschrank bei 100 °C 24 Std. getrocknet und über Phosphorpentoxid in einem Exsikkator aufbewahrt. Beim Versetzen mit Wasser trat jeweils eine merkliche Wärmeentwicklung ein, die auf freiwerdende Adsorptions- und Rehydrationswärme zurückzuführen ist.

3. Charakterisierung des Silikagels

Zur Charakterisierung des Silikagels wurde der Gesamtwassergehalt durch Bestimmung des Glühverlustes bei 1000 °C nach U. Hübschmann⁽⁴⁵⁾ ermittelt.

Zur Bestimmung des Glühverlustes wurden ca. 300 bis 400 mg des gereinigten Silikagels in einem tarierten Platintiegel (Volumen 25 ml) eingewogen und in einem elektrisch beheiztem Muffelofen 4 Std. bei 1000 °C geglüht. Diese Glühdauer führt zur Gewichtskonstanz. Nach dem Glühen wurde der Tiegel in einem mit P_2O_5 beschickten Exsikkator 30 Sek. abgekühlt und dann noch im heißen Zustand in ein tariertes Wägegglas überführt. Nach 20 Min. konnte der Glühverlust durch Differenzwägung bestimmt werden. Der Gesamtwassergehalt für das Präparat der Korngröße 0,05 bis 0,2 mm ϕ betrug $6,0 \pm 0,2$ %. Dieser Wert war reproduzierbar.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode ergab für die Korngrößen 0,05 bis 0,2 mm und 0,2 bis 0,5 mm übereinstimmend $420 \text{ m}^2/\text{g}^*$. Daraus muß geschlossen werden, daß die beiden Präparate nach demselben Verfahren hergestellt und nur auf die entsprechenden Korngrößen abgesiebt wurden. Die äußere Oberfläche kann also gegenüber der inneren Oberfläche vernachlässigt werden.

3.1. Titrationsskurve mit Neutralsalzzusatz

Ionenaustauscher lassen sich durch Titrationskurven charakterisieren. Die Methode läßt eine Unterscheidung zwischen stark und schwach sauren Austauschern zu. Liegen in einem Austauscher nebeneinander verschiedenartige funktionelle Gruppen vor, die sich durch ihren Dissoziationsgrad unterscheiden, so zeigt die Titrationskurve des Harzes beide Gruppen an.

Zur Aufnahme einer Titrationskurve setzt man einer gegebenen Kationenaustauschermenge steigende Volumina einer starken Base zu und bestimmt nach Gleichgewichtseinstellung den pH-Wert der Lösung. Topp und Pepper⁽¹²³⁾ erhielten nach dieser Methode die Titrationskurven für eine Reihe von organischen Ionenaustauschern, die verschiedene Arten von funktionellen Gruppen besaßen. Um das Verhältnis Lösungsvolumen zu Austauschermenge konstant zu halten, führt man die Versuchsreihe besser im batch-Verfahren durch, da man durch Zusatz von Neutralsalz die Ionenstärke in der Lösung konstant halten kann. Oberhalb von pH 10 läßt sich die OH^- -Ionenkonzentration in der überstehenden Lösung durch potentiometrische Rücktitration mit einer starken Saure genauer bestimmen als durch eine pH-Messung.

Bei der graphischen Darstellung wird i.A. der pH-Wert gegen die zugesetzten mval Lauge aufgetragen^(2,3). Berechnet man jedoch aus der pH-Änderung die adsorbierte Kationenmenge und trägt sie gegen den Gleichgewichts-pH-Wert auf, so wird die Kurve wesentlich anschaulicher. Es läßt sich erkennen, bei welchem pH-Wert eine merkliche Aufnahme von Kationen beginnt.

* Für die Ausführung der BET-Messung möchte ich Herrn Dr. Clamroth der Farbenfabriken Bayer danken.

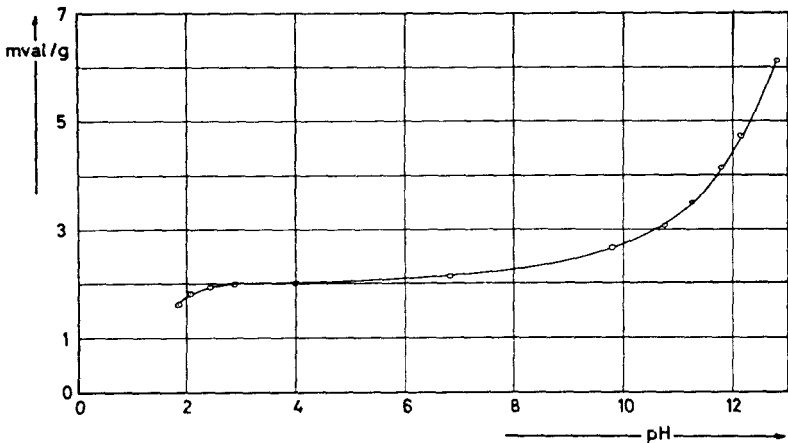


Abb. 3.1.A. Titrationskurve für ein organ. bifunktionelles Harz⁽¹²³⁾

Abb. 3.1.A. zeigt eine Titrationskurve, die Topp und Pepper⁽¹²³⁾ an einem Austauscherharz aufgenommen haben, das nebeneinander phenolische OH-Gruppen und Sulfonsäure-Gruppen enthält. Man kann deutlich zwei Kurvenabschnitte unterscheiden: von pH 3 bis etwa pH 10 bleibt die adsorbierte K^+ -Ionenmenge konstant; für die Kapazität sind nur die stark dissoziierten $-SO_3H$ -Gruppen verantwortlich. Oberhalb pH 10 steigt die Kapazität des Harzes stark an; dieser Anstieg wird durch die zunehmende Dissoziation der phenolischen OH-Gruppen hervorgerufen.

Versuchsdurchführung

Zur Aufnahme der Titrationskurve im batch-Verfahren wurde je 1 g Silikagel in einer Reihe von 50 ml Erlenmeyerkolben mit steigenden Mengen Natronlauge versetzt. Die Gesamtionenstärke an Na^+ wurde durch entsprechende Zugabe von Natriumchlorid auf 0,1 n konstant gehalten, und mit doppelt destilliertem Wasser wurde auf 25 ml aufgefüllt. Der pH-Wert wurde sofort nach Zugabe der Lauge, nach 72 Std. und nach 1 Woche Schütteldauer gemessen. Dabei zeigte sich, daß das Gleichgewicht nach 72 Std. erreicht ist. Bei längerer Schütteldauer konnte keine pH-Änderung mehr festgestellt werden.

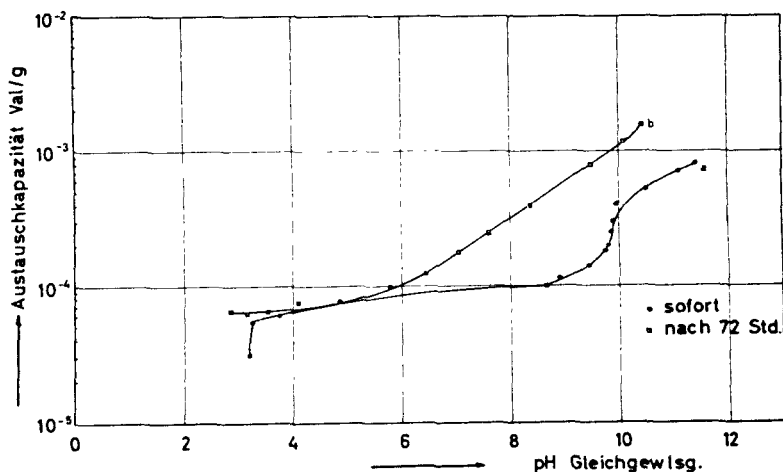


Abb. 3.1.B. Titrationskurve für Silikagel mit Neutralsalzzusatz

Abb. 3.1.B. zeigt die Titrationskurven, die sich aus den sofort nach Laugzusatz gemessenen Werten ergeben (Kurve a) und denen nach 72 Std. gemessenen Werten ergeben (Kurve b). Beim Vergleich der hier erhaltenen Kurve a mit der, die Topp und Pepper für einen organischen Austauscher erhielten, fällt auf, daß die Kurven analog verlaufen: von pH 3 bis pH 9 bleibt die adsorbierte Menge Na^+ -Ionen praktisch konstant; oberhalb pH 9 steigt die Kapazität des Gels rasch an. Dieser Befund legt nahe, daß auch bei Silikagel zwei Arten funktioneller Gruppen in Bezug auf ihre "Säurestärke" unterschieden werden können:

1. S t a r k saure Gruppen: Ihre Dissoziation ist konstant im Bereich pH 3 bis pH 9 (vgl. Neutralisationskurve einer starken Säure mit einer starken Lauge)

2. S c h w a c h saure Gruppen: Ihre Dissoziation macht sich erst im alkalischen Bereich bemerkbar- etwa von pH 9 bis 10 an.

Abb. 3.1.B. zeigt für die stark sauren funktionellen Gruppen eine Austauschkapazität von 10^{-5} bis 10^{-4} Val/g Silikagel, für die schwach sauren Gruppen im pH-Bereich 11 bis 12 eine Austauschkapazität von fast 10^{-3} Val/g Gel.

Kurve b der Abb. 3.1.B. zeigt im Vergleich mit Kurve a einen früheren Anstieg. Schon ab pH 5 - 6 steigt die Kapazität langsam an und erreicht bei pH 10 den maximalen Wert. Dieses Verhalten ist auf die verstärkte Aufspaltung der Siloxan-Ketten unter Bildung von SiOH-Gruppen durch die Natronlauge zurückzuführen.

3.2. Titrationkurve ohne Neutralsalzzusatz

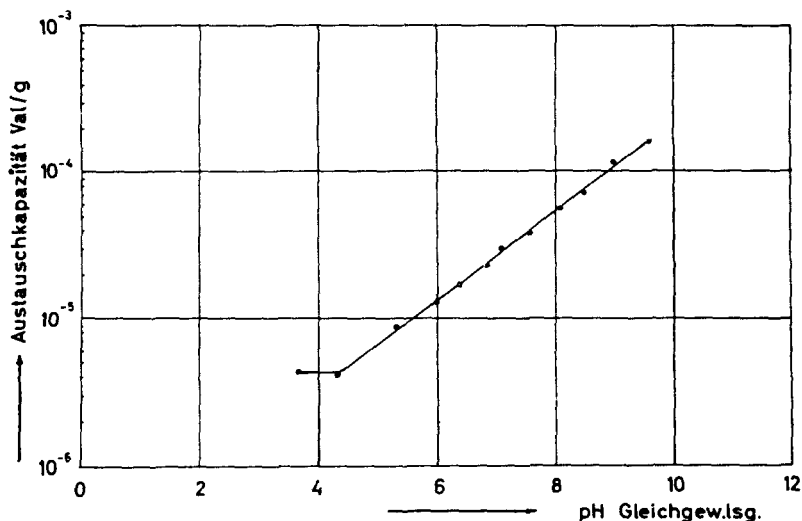


Abb. 3.2.A. Titrationkurve für Silikagel ohne Neutralsalzzusatz

Abb. 3.2.A. zeigt eine Titrationkurve, die ohne Zusatz von Neutralsalz aufgenommen wurde. Die Natronlauge wurde für die einzelnen Proben nur mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Die pH-Werte wurden nach einer Schüttelzeit von 72 Std. gemessen.

Der Verlauf der Titrationkurve ohne Neutralsalzzusatz (Abb. 3.2.A.) ist dem Verlauf der Titrationkurve mit Neutralsalz (Abb. 3.1.B.) sehr ähnlich. Die vom Gel aufgenommene Ionenmenge ist jedoch geringer, da das Angebot an Alkaliionen wesentlich kleiner ist.

Die durch solche Titrationskurven gefundene Austauschkapazität gilt streng nur für die Ionen, mit denen die Versuchsreihe durchgeführt wurde. Man kann das Ergebnis nicht ohne weiteres auf andere Ionen übertragen:

So konnte Ahrland⁽²⁾ nur für Na^+ -Ionen eine strenge Äquivalenz zwischen der freigesetzten H^+ -Ionenmenge und der fixierten Na^+ -Ionenmenge zeigen. Bei analogen Austauschversuchen mit UO_2^{2+} -Ionen mußte er jedoch die Ionenaktivität in der Lösung berücksichtigen, um das MWG auf die Austauschreaktion anwenden zu können. Die Nutzkapazität für UO_2^{2+} -Ionen war geringer als für Na^+ -Ionen.

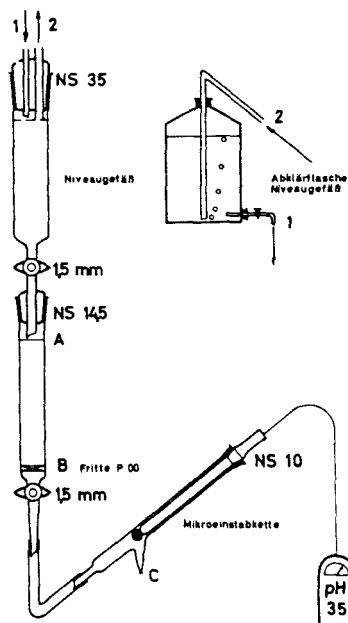
Ein Beispiel für den Einfluß von Komplexbildung auf das Molverhältnis H^+ freigesetzt zur fixierten Kationenmenge bringt Kozowa⁽⁷²⁾; Er fand für das Verhältnis $\text{Cu}^{2+}/\text{H}^+$ in ammoniakalischer Lösung den Wert $1/4$, für das Verhältnis $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ dagegen $1/3$. Es liegt also in beiden Fällen kein äquivalenter Austausch vor. Die Kapazität des Gels für Cu und Zn in ammoniakalischer Lösung ist kleiner als für Na^+ -Ionen.

3.3. Nachweis von Kationenaustauscher-Eigenschaften im offenen System

Die Titrationskurven zeigen, daß Silikagel auch schon unterhalb pH 8 Na^+ -Ionen austauscht. Die Austauschkapazität von 10^{-5} Val/g ist groß genug, um beim Durchfluß von neutralen Alkalisalzen durch eine Silikagelsäule eine meßbare Verdrängung von H^+ -Ionen zu erreichen. Bei kontinuierlicher pH-Messung im Eluat muß eine pH-Depression zu beobachten sein. Für solche Untersuchungen wurde die in Abb. 3.3.A. gezeigte Apparatur verwendet.

Die Säulenfüllung betrug 1 g Silikagel. Das Retentionsvolumen der Apparatur Volumen zwischen Punkt A und C wurde durch Aufnahme einer Durchbruchkurve mit Jodid (J-131) zu 2,5 ml bestimmt. Die aufgegebene NaJ -Lösung war neutral, das Anion Jodid geht in diesem pH-Bereich keine Wechselwirkung mit Silikagel ein. Das Eluat wurde in 0,5 ml-Fractionen gemessen.

Versuchsdurchführung



Die in Abb. 3.3.A. gezeichnete Apparatur wurde zunächst mit 2 n HNO_3 durchgewaschen und anschließend so lange mit doppelt destilliertem Wasser gespült, bis die pH-Werte im Eluat und in der Aufgabelösung übereinstimmen. Hierauf wurden in zwei getrennten Versuchen " unendliche Volumina " 0,01 m wässriger Lösungen von KClO_4 und CsCl auf die Säule aufgegeben und eine Tropfgeschwindigkeit von 1 ml/Min einreguliert. Nach je 0,5 ml Durchlauf wurde der pH-Wert abgelesen.

Abb. 3.3.A. Apparatur zur kontinuierlichen pH-Messung im Eluat

Abb. 3.3.B. Zeigt den Verlauf des pH-Wertes in Abhängigkeit von Elutionsvolumen. Dabei wurde festgestellt, daß die Kationen K^+ und Cs^+ fast die gleiche pH-Depression hervorrufen und sich in ihrem Austauschvermögen gegen die H^+ -Ionen des Silikagels nicht wesentlich unterscheiden. Der Anstieg des pH-Wertes nach dem Minimum (Elutionsmaximum der H^+ -Ionen) erfolgt sehr langsam, und der pH-Wert des Eluats erreicht erst nach grossen Elutionsvolumina den pH-Wert der Aufgabelösung. Dieser allmähliche Anstieg ist auf den Unterschied zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit der Alkaliionen in das Gel und der Transportgeschwindigkeit der Ionen durch die Säule zurückzuführen.

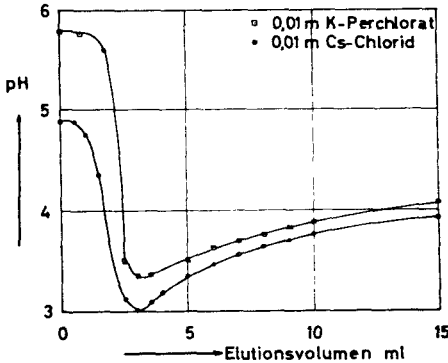


Abb. 3.3.B. Verlauf des pH-Wertes beim Transport von Neutralsalzen durch eine Silikagelsäule

Durch den Austausch der Alkaliionen gegen die H^+ -Ionen des Gels wird eine H^+ -Ionenfront gebildet. Diese Konzentration der H^+ -Ionen in der Front wird mit zunehmendem Laufweg größer. Der Durchbruch der Kationenfront muß verzögert sein gegenüber der H^+ -Ionenfront. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde folgender Versuch durchgeführt:

Auf die in Abb. 3.3.A. dargestellte Apparatur wurde in getrennten Versuchen eine 0,01 m CsCl ($Cs-137$) und eine 0,01 m NaJ ($J-131$) Lösung aufgegeben und das Eluat zu 0,25 ml Fraktionen aufgefangen und zur Aktivitätsmessung gebracht. Die pH-Messung erfolgte kontinuierlich; nach je 0,25 ml Durchlauf wurde ein Wert abgelesen.

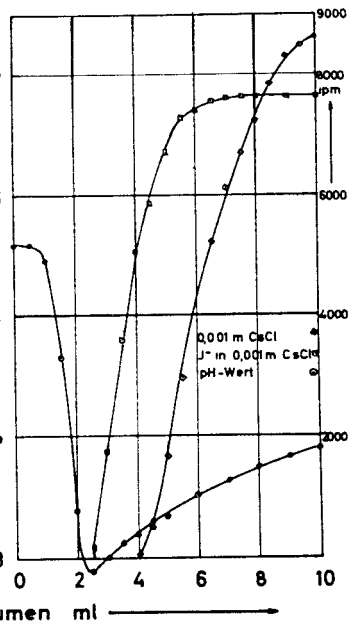
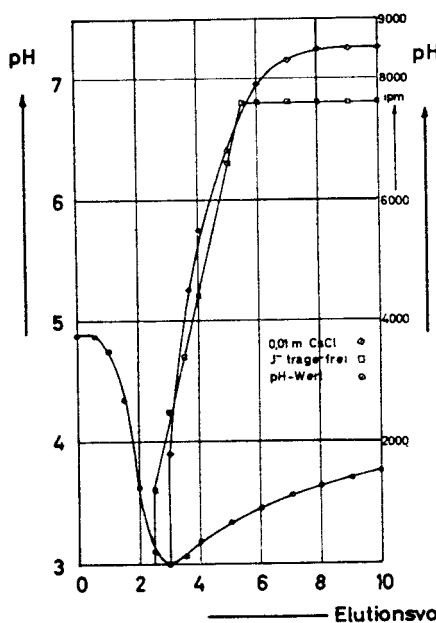


Abb. 3.3.C.

Abb. 3.3.D.

Durchbruchskurven für die Ionen Cs^+ (Cs-137), J^- (J-131) und H^+

Abb. 3.3.C. zeigt die Durchbruchskurven für Cs^+ (Cs-137) und J^- (J-131) und den Verlauf des pH-Wertes beim Transport des Cs durch die Säule (Elutionskurve für die H^+ -Ionen). Den Kurven kann entnommen werden, daß die Cs^+ -Ionen in der Tat später im Eluat erscheinen als die H^+ - und J^- -Ionen. Da jedoch die Konzentration der Cs-Lösung (0,01 m) viel größer war als die Zahl der ausgetauschten H^+ -Ionen (von pH 5 auf pH 3 = 10^{-3} - 10^{-5} Mol/l H^+ -Ionen) erschien die Cs-Front nicht dicht hinter der Jodid-front. Deshalb wurde in einem weiteren Versuch die Konzentration der Cs-Lösung auf 10^{-3} m herabgesetzt, um ein den H^+ -Ionen entsprechendes Kationenangebot vorzugeben.

Abb. 3.3.D. zeigt die analogen Kurven wie in Abb. 3.3.C; doch kann beim Durchfluß der 0,001 m CsCl (Cs-137)-Lösung eindeutig festgestellt werden, daß die H^+ -Ionen wieder mit der Front wandern (Lage des pH-Wert-Minimums fällt mit dem Durchbruch des Jodids zusammen), die Cs^+ -Ionen jedoch erst nach einem Elutionsvolumen von 10 ml die Konzentration der Aufgabelösung erreichen.

Durch diese Versuche konnte auf einfache Weise gezeigt werden, daß Silikagel auch unterhalb pH 7 Kationen gegen H^+ -Ionen der Gerüstsubstanz austauscht.

Es ist bekannt, daß die Adsorptions- und Austauschvorgänge an wasserhaltigen Oxiden pH-abhängig sind. Werden solche Untersuchungen in der oben beschriebenen Weise durchgeführt, so wird eine Gleichgewichtseinstellung innerhalb der Säule ständig durch die freigesetzten H^+ -Ionen gestört, und es findet eine fortlaufende Verdrängung der bereits fixierten Kationen durch die H^+ -Ionen statt. Um diese nur schwer überschaubare Reaktionsfolge auszuschalten, wurden im folgenden sämtliche Untersuchungen in Pufferlösungen durchgeführt, die die pH-Depression auffangen und eine schnellere Gleichgewichtseinstellung ermöglichen.

Um die notwendige Pufferkapazität zu ermitteln, die die pH-Depression auffangen kann, wurden verschieden konzentrierte Pufferlösungen auf eine Silikagelsäule aufgegeben und der pH-Wert des Eluats während des Durchlaufes kontinuierlich verfolgt.

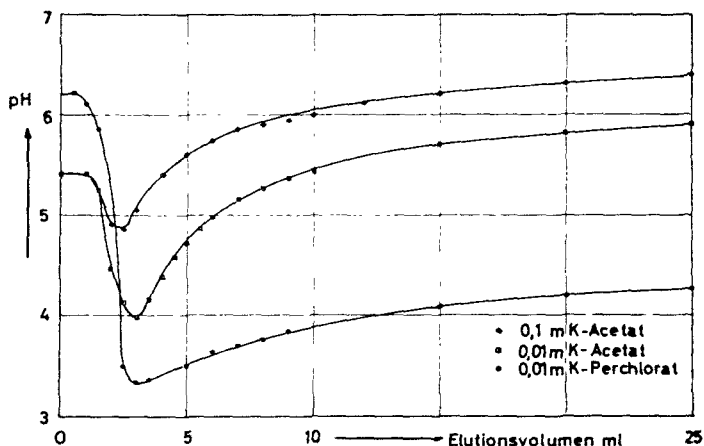


Abb. 3.3.E. Verlauf des pH-Wertes beim Transport von $KClO_4$ und KAc durch eine Silikagelsäule

Abb. 3.3.E. zeigt den Verlauf des pH-Wertes im Eluat in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen für 0,01 m $KClO_4$, 0,01 m K-Acetat (KAc) und 0,1 m KAc-Lösung. Dabei wird die steigende Pufferkapazität mit zunehmender Konzentration der Pufferlösung deutlich. Die pH-Depression wird bei steigender Pufferkonzentration stärker unterdrückt, doch darf nicht übersehen werden, daß die Kationen der Pufferlösung einen Teil der fixierten Ionen wieder verdrängen können, wenn bei hohen Pufferkonzentrationen gearbeitet wird. Bei der Berücksichtigung beider Effekte erwies sich eine 0,2 m Pufferlösung am günstigsten, so daß diese Konzentration für die folgenden Untersuchungen gewählt wurde.

3.4. Nachweis von Anionenaustauscher-Eigenschaften an Silikagel im offenen System

Die Existenz von OH-Gruppen an der Oberfläche von Silikagel konnte mehrfach nachgewiesen werden. Neben diesen OH-Gruppen sind Siloxanketten vorhanden, die unter dem Einfluß von Wasser und Alkalien OH-Gruppen zurückbilden können⁽⁴⁶⁾. Der Dissoziationsmechanismus hängt von der Lage des isoelektrischen Punktes ab. Ausgeprägt amphotere Hydroxide wie z.B. die des Aluminiums, deren isoelektrische Punkte im Neutralbereich liegen^(47,121), zeigen Kationen- und Anionenaustauscher-Eigenschaften. Silicium besitzt dagegen einen wesentlich stärker sauren Charakter als Al oder Fe, so daß die Lage eines isoelektrischen Punktes von vornherein im sauren pH-Bereich angenommen werden muß.

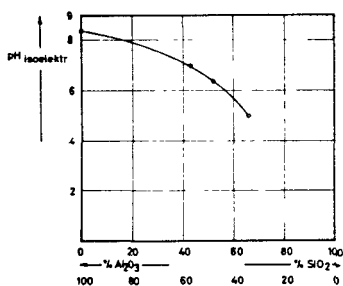


Abb. 3.4.A. Isoelektrische Punkte in Abhängigkeit vom Al_2O_3 -Gehalt in Aluminosilikagelen

In Abb. 3.4.A. sind die isoelektrischen Punkte für Aluminosilikagele in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Dabei konnte festgestellt werden, daß der isoelektrische Punkt eines Präparates, das noch 34 % Al_2O_3 enthielt, schon merklich ins saure Gebiet verschoben war (pH 5). Johansen und Buchanan⁽⁴⁷⁾ beschrieben für Präparate mit kleinerem Al_2O_3 -Gehalt als 34 % keine isoelektrischen Punkte mehr, so daß eine Extrapolation der Kurve gegen den Wert 0 % Al_2O_3 (100 % SiO_2) nicht durchgeführt werden kann.

Aus der Definition des isoelektrischen Punktes (IEP) folgt, daß bei diesem pH-Wert die Adsorption und die Desorption von H^+ - oder OH^- -Ionen gleich groß sind oder nicht stattfinden. Die Vorgänge, die in pH-Bereichen des IEP verlaufen, sind also nicht mit einer pH-Verschiebung verbunden, sondern in einer solchen Lösung ist vor und nach dem Experiment der pH-Wert gleich. Werden die Austauschvorgänge bei pH-Werten durchgeführt, die nicht mit dem isoelektrischen pH übereinstimmen, erfolgt Verschiebung des pH-Wertes zum isoelektrischen Punkt hin.

Trägt man also in einem Koordinatensystem den pH-Wert der Ausgangslösung über den pH-Wert der Gleichgewichtslösung auf, so ergibt sich der isoelektrische Punkt als Schnittpunkt der erhaltenen Kurve mit der Kurve, die "ohne Adsorbens" erhalten wurde, der Geraden $pH_{vor} = pH_{nach}$.

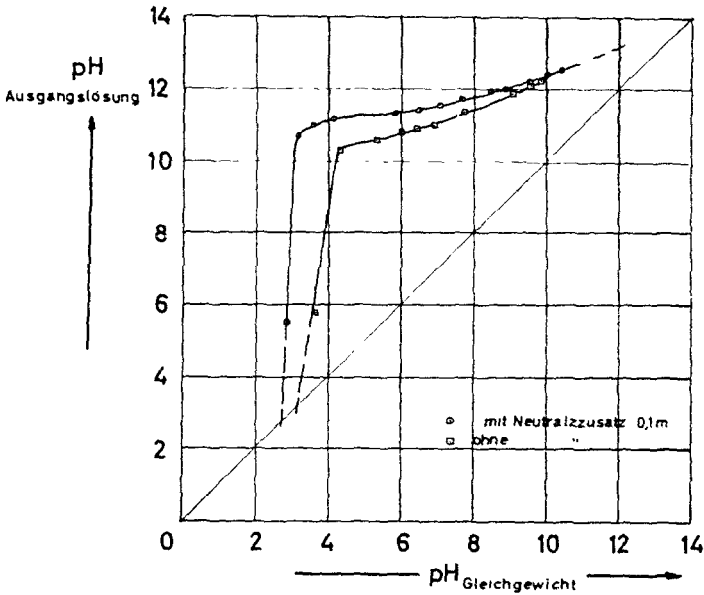


Abb. 3.4.B. Titrationskurve des Silikagels zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes.

Abb. 3.4.B. zeigt die Titrationskurve des Silikagels, die in der oben beschriebenen Form aufgetragen wurde. Dabei zeigt sich, daß sämtliche pH-Werte der Ausgangslösung zum sauren Gebiet hin verschoben sind. Ein Schnittpunkt mit der Gleichgewichtsgeraden ($\text{pH}_{\text{vor}} = \text{pH}_{\text{nach}}$) konnte nicht erhalten werden. Doch bringt die Extrapolation der Kurve bis zum Schnittpunkt einen pH-Wert von 2,8 bis 3,2. Dieser Befund stellt also einen weiteren Hinweis auf die Existenz eines isoelektrischen Punktes dar, der für Quarz und Silikagel noch nicht bestimmt werden konnte.

Will man prüfen, ob am Silikagel ein Anionenaustausch möglich ist, so muß man den pH-Bereich unterhalb 3 wählen. Da sich in diesem Gebiet die pH-Werte nicht mehr reproduzierbar messen lassen, wählt man als Parameter zweckmäßig die Säurekonzentration.

Die Wechselwirkung des Silikagels mit Anionen läßt sich ebenfalls in Säulenversuchen nachweisen: Es wurde die relative Transportgeschwindigkeit, der R_B -Wert⁺⁾, der Anionen Jodid (J-131) und Chromat (Cr-51) in Abhängigkeit von der Säurekonzentration untersucht. Als Transportmittel wurde Überchlorsäure und Jodwasserstoffsäure gewählt. Da in höher konzentrierten HClO_4 -Lösungen mit einer Oxydation des Jodids gerechnet werden mußte, wurde die Untersuchung in HJ wiederholt.

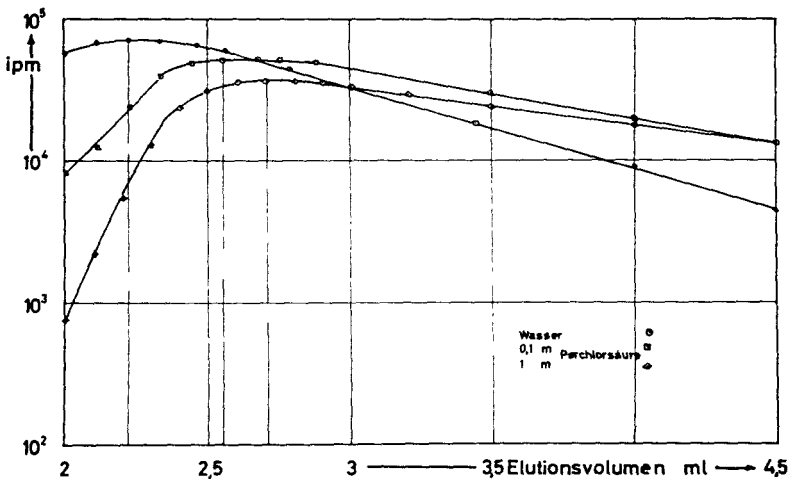


Abb. 3.4.C. Elutionskurven für J^- (J-131) in HClO_4

+) R_B -Wert ist der Quotient aus der Lage des Elutionsmaximums einer Bezugssubstanz und der Lage des Elutionsmaximums der untersuchten Substanz.

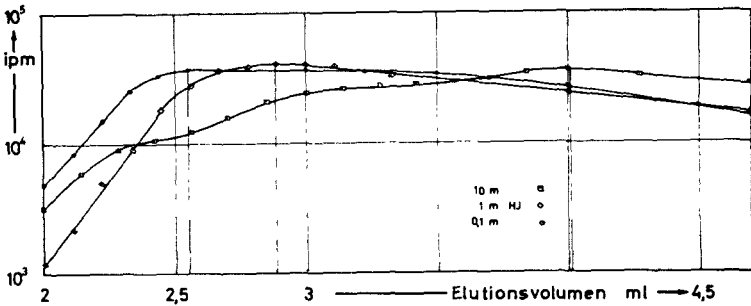


Abb. 3.4.D. Elutionskurven für J^- (J-131) in HJ

Abb. 3.4.C. und 3.4.D. zeigen die Elutionskurven für J^- (J-131) in $HClO_4$ und HJ bei verschiedenen Säurekonzentrationen. Die Elutionskurven für CrO_4^{2-} (Cr-51) in $HClO_4$ wurden analog aufgenommen.

Abb. 3.4.D. zeigt die R_B -Werte für Jodid und Chromat in Abhängigkeit von der Säurekonzentration. Als Bezugssubstanz wurde Jodid bei pH 5 bis 6 (in destilliertem Wasser) gewählt. Dabei fällt auf, daß bei halblogarithmischer Auftragung Geraden entstehen, die sich in Bezug auf ihren Steigungssinn unterscheiden:

Für Jodid fällt mit steigender Säurekonzentration der R_B -Wert (zunehmende Wechselwirkung), während er für Chromat steigt.

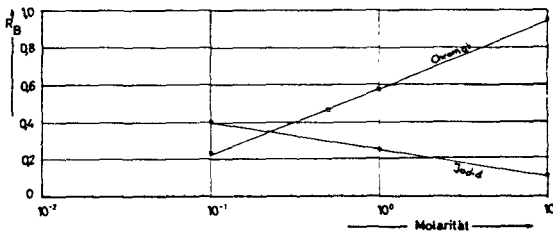


Abb. 3.4.E. R_B -Werte für J^- (J-131) und CrO_4^{2-} (Cr-51) in Abhängigkeit von der Säurekonzentration

4. Das Verhalten T H A L L I U M an Silikagel

4.1. Untersuchungen im geschlossenen System

4.1.1. Bereitung der Aktivität

34 mg bestrahltes Tl_2SO_4 wurden mit Wasser zu 34 ml Lösung, der ein Tropfen H_2SO_4 zugesetzt wurde, gelöst. Die spezifische Aktivität betrug 250 mikro-Ci/ml, die mit doppelt destilliertem Wasser auf 1 mikro-Ci/ml verdünnt wurde. Für die Durchführung der Versuche wurde jeweils mit derselben Pipette 0,5 ml dieser Lösung abgenommen.

$$0,5 \text{ ml} = 0,5 \text{ } \mu\text{Ci} = 4 \text{ } \mu\text{g Tl}^+$$

(10 000 Imp/Min im Geiger-Müller-Zählrohr nach Auffüllen mit Wasser)

4.1.2. pH-Abhängigkeit der fixierten Tl-Menge

Zur Charakterisierung anorganischer Ionenaustauscher ist die pH-Abhängigkeit für die Aufklärung von Ionenaustausch- bzw. Adsorptionsvorgängen wichtig. Für diese Untersuchung wurden jeweils 1 g Silikagel mit 25 ml Pufferlösung und 0,5 ml Tl-204-Standardlösung versetzt und bis zur Gleichgewichtseinstellung (30 Min) maschinell geschüttelt.

4.1.2.1. pH-Abhängigkeit der Fixierung beim einwertigen Tl

Abb. 4.1.2.1.A. zeigt die Abhängigkeit der an Silikagel fixierten Tl(I)-Menge vom pH-Wert der Lösung in den Puffersystemen NH_4Cl/NH_4OH (2 m), $HAc/NaAc$ (0,2 m) und $HAc/NH_4Ac/NH_4OH$ (0,2 m). Bei gleichen pH-Werten wurden in verschiedenen Puffersystemen unterschiedliche Werte für den fixierten Anteil festgestellt. Daraus muß geschlossen werden, daß der pH-Abhängigkeit weitere Effekte überlagert sind, die auf die Pufferlösung zurückzuführen sind.

Deshalb wurde in einem weiteren Versuch die pH-Abhängigkeit der fixierten Menge ohne Pufferlösung untersucht. Die einzelnen Ansätze enthielten je 420 $\mu\text{g HClO}_4$ und 8 $\mu\text{g Tl}_2SO_4$ (Tl-204). Der pH-Wert wurde durch Zugabe entsprechender Mengen NaOH eingestellt. Anschließend wurde mit doppelt destilliertem Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Die Schütteldauer betrug 30 Min.

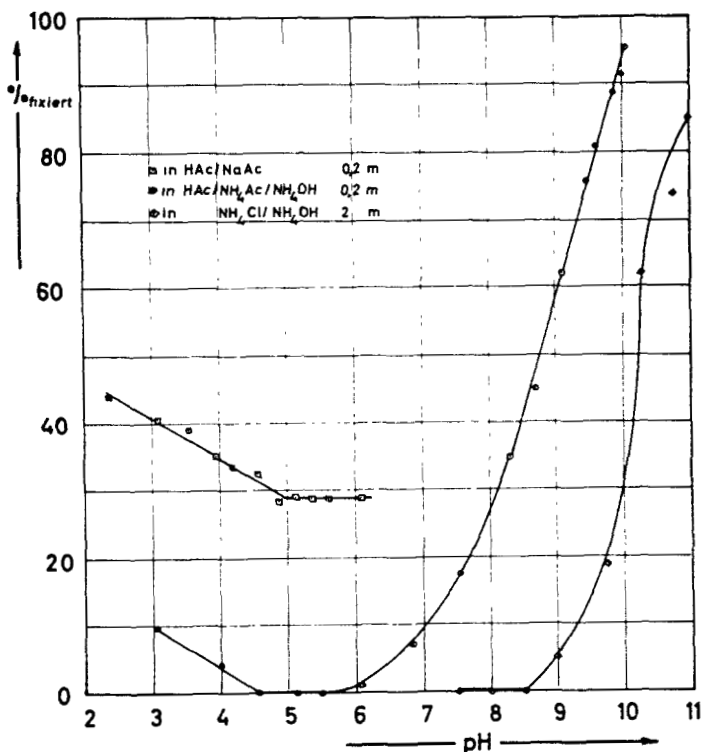


Abb. 4.1.2.1.A. pH-Abhängigkeit der Fixierung von Tl(I) (Tl-204) an Silikagel in 3 verschiedenen Puffersystemen

Abb. 4.1.2.1.B. zeigt die fixierte Menge Tl(I) in Abhängigkeit vom pH-Wert ohne Verwendung von Pufferlösung. Zum Vergleich wurde in dieses Diagramm die entsprechende Kurve der Fixierung aus der NH₄Ac-Lösung mit eingezeichnet. Aus den gemessenen Werten lassen sich die Verteilungskoeffizienten errechnen. Diese K_D -Werte können, wenn sie gegen den pH-Wert aufgetragen werden, eine Aussage darüber machen, ob das Gleichgewicht durch das MWG beschrieben werden kann. (siehe Abschnitt III)

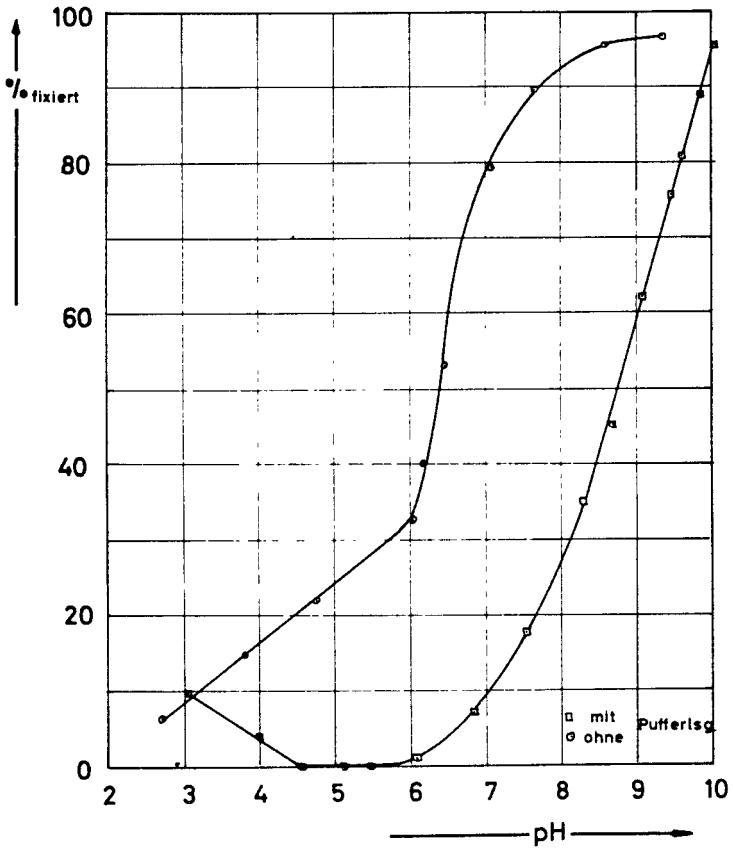


Abb. 4.1.2.1.B. pH-Abhängigkeit der Fixierung von Tl(I) (Tl-204) an Silikagel ohne Verwendung von Pufferlösung

Abb. 4.1.2.1.C. zeigt die K_D -Werte in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die erhaltene Kurve läßt eine Steigung von 0,4 erkennen. D.h., es findet kein äquivalenter Austausch statt.

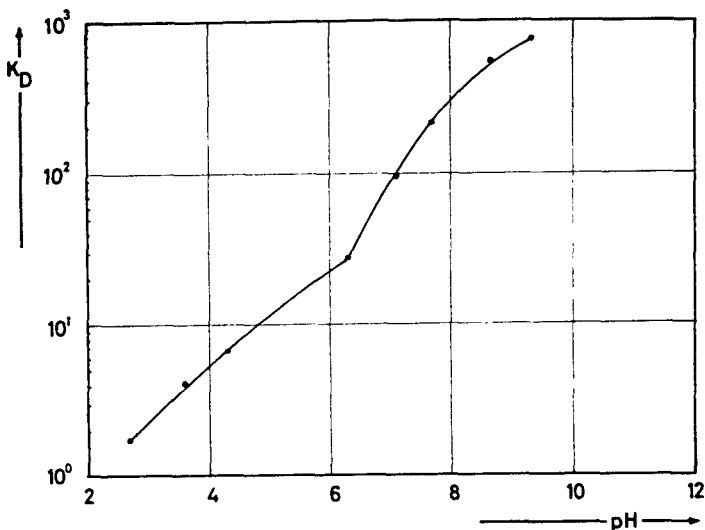


Abb. 4.1.2.1.C. K_D -Werte für Tl(I) (Tl-204) in Abhängigkeit vom pH-Wert

4.1.2.2. pH-Abhängigkeit der Fixierung des dreiwertigen Thalliums

Die Bereitung von Tl(III) (Tl-204)-Lösungen

Die Bereitung von Tl(III)-Lösungen erfolgte durch Oxydation von Tl(I)-Salzen mit $KBrO_3$ in saurer Lösung, bzw. mit Br_2 in alkalischer Lösung oder mit Königswasser. Die Oxydation verlief in allen drei Fällen quantitativ: nachdem das Tl(III) (Tl-204) aus den Oxydationslösungen durch NaOH als $Tl_2O_3 \cdot aq$ gefällt worden war, konnte im Filtrat keine Aktivität nachgewiesen werden. Die Ausfällung des $Tl_2O_3 \cdot aq$ sollte nicht mit NH_4OH durchgeführt werden, wenn eine quantitative Ausfällung des Aquoxids gewünscht wird, da in diesem Fall lösliche Amminkomplexe gebildet werden. Bei eigenen Versuchen wurde festgestellt, daß sich nach dem Ausfällen mit NH_4OH noch 5 % des Tl(III) in Lösung befanden.

Zur Bereitung einer Tl(III)-Standardlösung wurden nach der Oxydation von 250 mg Tl_2SO_4 (Tl-204) mit Br_2 in alkalischer Lösung das Tl(III) mit NaOH in der Siedehitze als $Tl_2O_3 \cdot aq$ gefällt und mit heißem Wasser gewaschen.

Anschließend wurde der Niederschlag in wenig HNO_3 gelöst (2 n) und erneut mit NaOH ausgefällt. Die folgende Auflösung wurde mit 2,5 ml HNO_3 (1 n) durchgeführt und die Lösung mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt:

1 ml = 1 mg Tl(III) (n/100 salpetersauer)

Vorversuche

Es wurde beobachtet, daß aus farblosen und klaren $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen bei pH 4 bis 5 bei Zugabe von Silikagel eine sofortige Ausfällung von $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ auf dem Gel stattfand. Die gleiche Lösung (pH 4 bis 5) blieb ohne Silikagel einige Tage farblos, erst allmählich trat Braunfärbung, schließlich Ausfällung von $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ein. Die Fällung des braunen $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ an Silikagel ist als Fällungsadsorption zu interpretieren.

Im folgenden werden Versuche beschrieben, die die Auswahl eines geeigneten Puffersystems für den sauren Bereich treffen sollten.

System Veronal-Na/HCl

2 ml der Tl(III) wurden tropfenweise mit einer 0,2 m Veronal-Na-Lösung versetzt. Dabei färbte sich die Lösung intensiv braun. Es konnte jedoch keine Ausscheidung von Flocken beobachtet werden. Durch Zugabe von 2 - 3 Tropfen 0,1 m HCl verschwand die Färbung wieder, und es konnte durch weitere Zugabe von Veronal-Na keine Braunfärbung mehr erzeugt werden.

Es muß also vermutet werden, daß sich bei der Zugabe von HCl ein Chlorokomplex bildet, der durch Veronal-Na nicht wieder zerstört werden kann. Weiterhin darf aus diesem Grunde die Auflösung des $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ bei der Bereitung der Standardlösung nicht mit HCl oder in Anwesenheit von Cl^- -Ionen erfolgen, da sich dann der stabile anionische Chlorokomplex bildet $(\text{TlCl}_5)^{2-}$, der nur durch NaOH im Überschuß zerstört werden kann.

K-Biphtalat/HCl

2 ml der Tl(III)-Standardlösung wurden tropfenweise mit K-Biphtalat versetzt. Dabei konnte eine weißliche Trübung beobachtet werden, die sich nach einiger Zeit in einen feinkristallinen Niederschlag umwandelte. Durch Zugabe von 5 Tropfen n/10 HCl wurde der Niederschlag gelöst und konnte

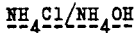
durch weitere Zugabe von Biphthalat nicht mehr wieder ausgefällt werden. Auch diese Beobachtung ist eine Bestätigung des Vorliegens eines Chlorokomplexes in Lösung.

Die Verwendung von Puffersubstanzen in Kombination mit HCl ist daher nicht sinnvoll.

Glykokoll/HNO₃

Über den gesamten pH-Bereich dieses Systems (pH 2,8 bis 4,5) konnte keine Adsorption von Tl(III) festgestellt werden.

In allen anderen bekannten Puffersystemen (saurer Bereich) muß mit einer Komplexbildung des Tl(III) gerechnet werden:



und

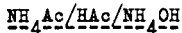


Abb. 4.1.2.2.A. zeigt die Abhängigkeit der an Silikagel fixierten Tl(III)-Menge vom pH-Wert in den Puffersystemen NH₄Cl/NH₄OH (2 m) und HAc/NH₄OH (0,2 m). Wie beim einwertigen Tl bewirken auch hier die beiden Puffersysteme bei gleichen pH-Werten eine unterschiedliche Fixierung. Es ist bemerkenswert, daß ein Anstieg der Adsorption erst im alkalischen Gebiet erfolgt, obwohl die ausgeprägte Neigung des Tl(III)-Ions zur Hydrolyse eine Adsorption schon im sauren pH-Bereich erwarten lassen sollte.

Die Wechselwirkungen von Tl(III) mit Silikagel wurden nicht weiter untersucht, da die Vorgänge am Festkörper durch Hydrolyse und Komplexbildung in Lösung unübersichtlich werden.

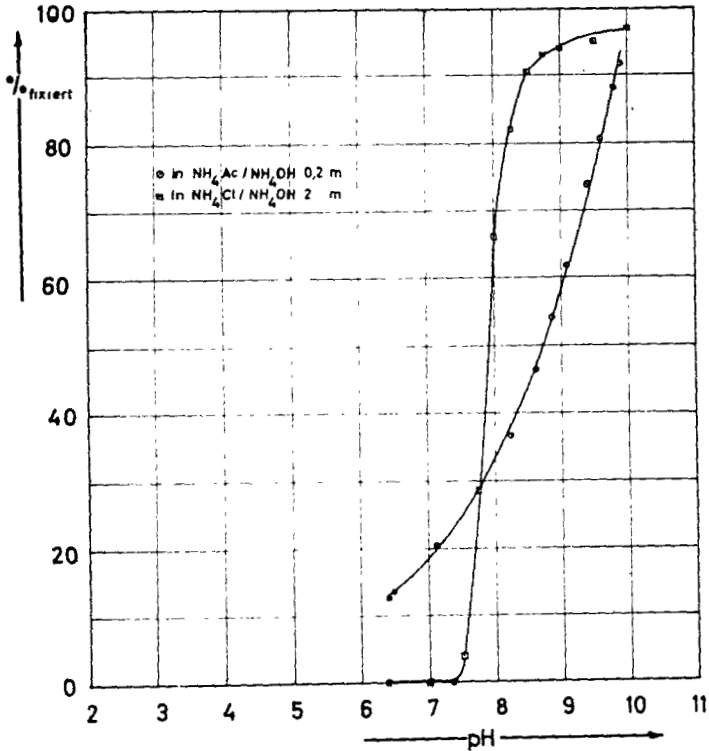


Abb. 4.1.2.2.A. pH-Abhängigkeit der Fixierung von Tl(III) (Tl-204) an Silikagel in zwei verschiedenen Puffersystemen

4.1.3. Zeitabhängigkeit der Fixierung von Tl(I) an Silikagel

Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit wurde ein pH-Wert gewählt, bei dem noch keine vollständige Adsorption festgestellt wurde. (pH 9,45). Die Bereitung der entsprechenden Pufferlösung erfolgte durch Mischen von 7 Teilen einer 0,2 m NH_4OH -Lösung mit 3 Teilen einer 0,2 m NH_4Ac -Lösung. 250 ml dieser Lösung wurden mit 5 ml der in Abschnitt 4.1.1. beschriebenen Tl(I)-Lösung gemischt, so daß in 25 ml Lösung 4 μg Tl_2SO_4 (Tl-204) enthalten waren.

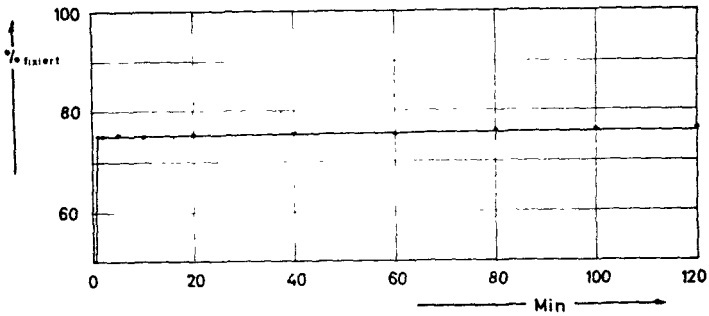


Abb. 4.1.3.A. Zeitabhängigkeit der Fixierung von Tl(I) (Tl-204)

Abb. 4.1.3.A. zeigt die Abhängigkeit der fixierten Tl(I)-Menge von der Schütteldauer. Das Gleichgewicht wird praktisch schon während der ersten Minute erreicht. Der äußerst geringe weitere Anstieg der fixierten Menge ist wahrscheinlich auf eine Diffusion der Ionen in die Matrix (Poren des Gels) zurückzuführen. Die schnelle Gleichgewichtseinstellung deutet auf einen Ionenaustausch-Mechanismus hin, da eine hydrolytische Adsorption oder Fällung des Tl(I) bei pH 9,45 ausgeschlossen werden kann.

4.1.4. Einfluß der Pufferkonzentration auf die Fixierung

In Abschnitt 3.1. und 3.3. konnte gezeigt werden, daß die einwertigen Ionen der Alkalielemente im basischen pH-Bereich merklich an Silikagel ausgetauscht werden, so daß dieser Austausch bei der Untersuchung der Fixierung anderer Ionen in Anwesenheit von Alkaliionen in diesem pH-Bereich berücksichtigt werden muß. Aus diesem Grunde wurde die fixierte Menge und die verdrängte Menge Tl(I) in Abhängigkeit von der Pufferkonzentration (NaAc) untersucht.

4.1.4.1. Beladung des Silikagels mit Tl(I) in Abhängigkeit von der NaAc-Konzentration

Je 25 ml von NaAc-Lösungen definierter Konzentration wurden mit 0,5 ml der Tl(I)-Standardlösung versetzt und mit 1 g Silikagel 30 Min geschüttelt.

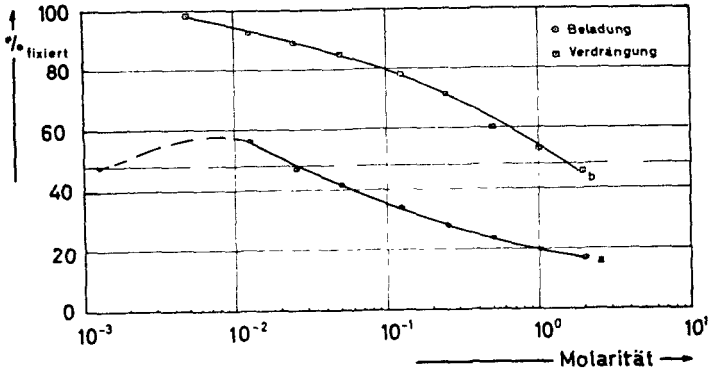


Abb. 4.1.4.1.A. Einfluß der Pufferkonzentration auf die Fixierung

Kurve a der Abb. 4.1.4.1.A. zeigt die ausgetauschte Tl(I)-Menge in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösungspartner. Im ersten Teil der Kurve a nimmt die fixierte Tl(I)-Menge mit steigender Pufferkonzentration im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-2} m zu. Anschließend sinkt die adsorbierte Menge mit steigender Pufferkonzentration, was durch eine Verdrängung des Tl durch die Na^+ -Ionen erklärt werden kann. Der erste Anstieg legt die Vermutung nahe, daß unterhalb 10^{-2} m die Pufferkapazität nicht mehr ausreicht, um die pH-Verchiebung durch die Säure der Standardlösung aufzufangen. Die strich-punktierte Linie stellt den Wert der adsorbierten Tl(I)-Menge dar, die ohne Verwendung von Pufferlösung, also nur mit Wasser, erhalten wurde. Dieser Wert stimmt mit dem der 10^{-3} m Pufferlösung überein.

Wenn es sich bei der beobachteten Reaktion um einen Konkurrenzvorgang zwischen Na^+ - und Tl^+ -Ionen handelt, ist zu erwarten, daß bei einer umgekehrten Reaktionsfolge (Verdrängung bereits adsorbierten Thalliums durch NaAc) ähnliche Gleichgewichtswerte erreicht werden müßten.

4.1.4.2. Verdrängung von Tl(I) durch NaAc

Es wurde je 1 g Silikagel in 0,2 m NH_4OH mit 4 μg Tl(I) (Tl-204) beladen (30 Min. Schütteldauer). Nach dem Abfiltrieren über eine Hahnsche Nutsche wurde kurz mit Wasser nachgewaschen, das Silikagel quantitativ wieder in den Erlenmeyerkolben zurückgebracht und mit 25 ml NaAc-Lösung verschiedener Konzentration 30 Min. geschüttelt.

Kurve b der Abb. 4.1.4.1.A. zeigt die noch am Gel verbliebene Tl(I)-Menge in Abhängigkeit von der NaAc-Konzentration. Beim Vergleich von Kurve b mit Kurve a ergibt sich, daß der Richtungssinn übereinstimmt, jedoch die Werte nicht übereinstimmen. Der Unterschied ist wahrscheinlich auf verschiedene Geschwindigkeiten zurückzuführen, mit denen Beladung und Ablösung ablaufen.

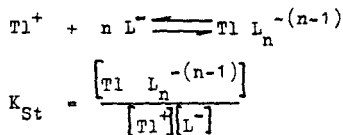
Beide Beobachtungen deuten wiederum auf einen Ionenaustausch-Mechanismus hin. Na⁺- und Tl⁺-Ionen werden je nach dem Ionenangebot gegenseitig ausgetauscht.

4.1.5. Komplexbildung mit Lösungspartnern

Bei der Untersuchung der pH-Abhängigkeit des ausgetauschten Anteils (Abb. 4.1.2.1.A.) fiel auf, daß sowohl im Puffersystem HAc/NaAc als auch im System HAc/NH₄Ac/NH₄OH Kurven mit Minimum entstehen, d.h., mit zunehmender Essigsäurekonzentration nimmt die fixierte Tl(I)-Menge zu. Aus diesem Verhalten muß geschlossen werden, daß hier ein Komplex gebildet wird, der bevorzugt an Silikagel fixiert wird.

Zur Aufklärung der Komplexverbindung wurde eine Methode angewandt, die eine Bestimmung der Komplexdaten aus Ionenaustauschversuchen erlaubt^(107,108). Diese Untersuchungsmethode wurde von Koch und Pfrepper⁽⁶¹⁾ mit Erfolg zur Aufklärung von Chelatkomplexen des ein- und dreiwertigen Tl angewandt.

Als Stabilitätskonstante einer Komplexverbindung ist die Konstante des Gleichgewichts



definiert.

In batch-Versuchen wurden die Verteilungskoeffizienten K_D und K₀ in Abhängigkeit von der Komplexbildnerkonzentration ermittelt.

$$K_D = \frac{\text{Konzentration am Gel}}{\text{Konzentration i. Lsg.}} = \frac{\% \text{ ads.}}{\% \text{ Lsg.}} \cdot \frac{\text{Vol. d. Lsg.}}{\text{g Gel}}$$

K₀ ist der Verteilungskoeffizient ohne Komplexbildner (in Wasser)

Der Zusammenhang zwischen Stabilitätskonstante K_{St} , der Komplexbildnerkonzentration $[L^-]$ und den Verteilungskoeffizienten K_o und K_D ist nach Schubert^(107,108) gegeben durch:

$$K_{St} = \frac{(K_o/K_D) - 1}{[L^-]^n} \quad (1)$$

Durch Messung von K_o und K_D bei bekannter Komplexbildnerkonzentration läßt sich die Stabilitätskonstante errechnen. Durch Logarithmieren von Gleichung (1) erhält man:

$$\log[(K_o/K_D) - 1] = \log K_{St} + n \log[L^-] \quad (2)$$

Die Extrapolation der Geraden $\log(K_o/K_D - 1)$ gegen $\log[L^-]$ ergibt $\log K_{St}$, und aus dem Anstieg ist die Koordinationszahl n abzulesen.

Zunächst wurden die K_D -Werte für Tl(I) in Abhängigkeit von der Essigsäurekonzentration bestimmt. Das Verhältnis Lösungsvolumen zu Gel betrug wieder 25 ml/g. Die Tabelle 4.1.5.A. enthält die Werte für den Austausch von Tl(I) (Tl-204) in Abhängigkeit von der Essigsäurekonzentration. (Abb.4.1.5.A.)

In Abb. 4.1.5.A. ist $\log\left[\frac{K_o}{K_D} - 1\right]$ gegen $\log[L^-]$ aufgetragen. Dabei entsteht eine Gerade mit der $\frac{K_o}{K_D}$ Steigung 0,5, d.h., der Komplex hat die Zusammensetzung $[Tl_2Ac]^+$. Dabei kann jedoch keine Aussage darüber gemacht werden, ob es sich um einen polymeren Komplex der Form $[Tl_2Ac]_n^{n+}$ handelt. Die Stabilitätskonstante erhält man aus dem Ordinatenwert der Geraden bei $\log[L^-] = 0$, d.h. bei einer Komplexbildnerkonzentration von 1 Mol/l

$$K_{St} = 17; \log K_{St} = 1,23 \text{ bei } 20^\circ C$$

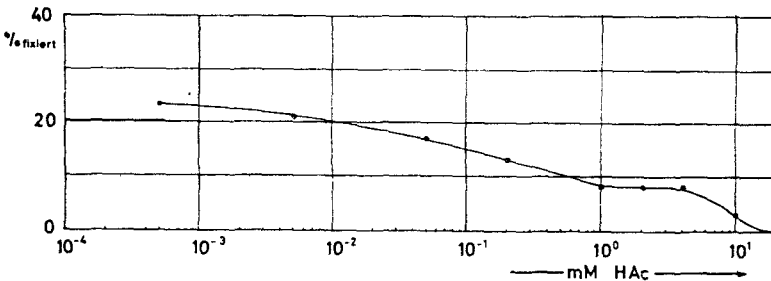


Abb. 4.1.5.A. Fixierung von Tl(I) (Tl-204) in Abhängigkeit von der Essigsäurekonzentration

Tabelle 4.1.5.A. Abhängigkeit der fixierten Ti^+ -Menge von der Essigsäurekonzentration

CH_3COOH ml	N	mM	$\frac{\text{mM}}{\text{ml}}$	% ads.	% Lag.	K_D $\frac{\text{ml}}{\text{g}}$	K_o/K_D	K_o/K_D^{-1}
25,0	Wasser	---	---	25,0	75,0	8,50	---	---
0,5	0,001	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-5}$	23,5	76,5	7,85	1,08	0,08
5,0	0,001	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-4}$	21,0	79,0	6,77	1,25	0,25
0,5	0,1	$5 \cdot 10^{-2}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	17,0	83,0	5,22	1,63	0,63
2,0	0,1	$2 \cdot 10^{-1}$	$7,85 \cdot 10^{-3}$	12,0	88,0	3,48	2,44	1,44
0,5	2,0	$1 \cdot 10^0$	$3,92 \cdot 10^{-2}$	8,0	92,0	2,22	3,83	2,83
1,0	2,0	$2 \cdot 10^0$	$7,85 \cdot 10^{-2}$	8,0	92,0	2,22	3,83	2,83
2,0	2,0	$4 \cdot 10^0$	$1,57 \cdot 10^{-1}$	6,0	94,0	2,22	3,83	2,83
5,0	2,0	$1 \cdot 10^1$	$3,92 \cdot 10^{-1}$	3,0	97,0	0,79	10,7	9,7
10,0	2,0	$2 \cdot 10^1$	$7,85 \cdot 10^{-1}$	---	100,0	---	---	---
20,0	2,0	$4 \cdot 10^1$	$1,57 \cdot 10^0$	---	100,0	---	---	---
25,0	2,0	$5 \cdot 10^1$	$1,96 \cdot 10^0$	---	100,0	---	---	---

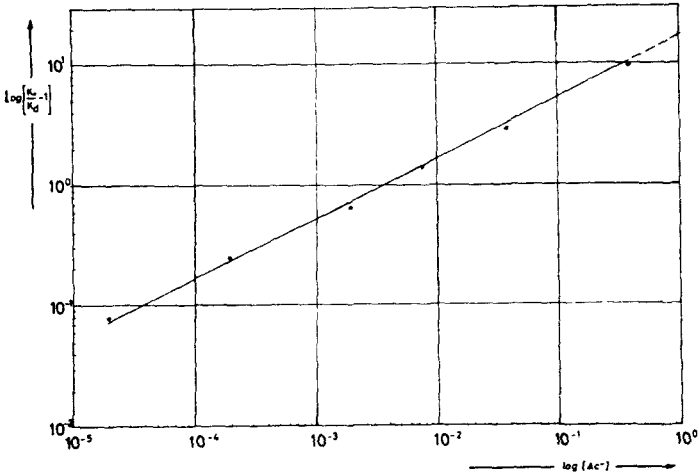


Abb. 4.1.5.B. Bestimmung von K_{St} aus den Verteilungskoeffizienten

4.1.6. Adsorptionsisotherme für Tl(I) (Tl-204) an Silikagel

Die Bedingungen für vollständige Fixierung von Tl^+ -Ionen an Silikagel sind in den vorangehenden Abschnitten aufgeklärt worden. Um die maximale Beladbarkeit des Gels für Tl(I) zu bestimmen, sollte zusätzlich eine "Adsorptionsisotherme" aufgenommen werden. Im batch-Verfahren wurde 1 g Silikagel mit Tl-204-Lösungen verschiedenen Trägergehaltes 30 Min. geschüttelt und der in der Lösung verbliebene Anteil Tl(I) radiometrisch bestimmt.

Abb. 4.1.6.A. zeigt die Adsorptionsisotherme für Tl(I) an Silikagel aus 0,2 m NH_4OH -Lösung. Durch Verwendung trägerarmer Lösung gelang es, die Untersuchung über einen weiten Konzentrationsbereich (μg bis g-Bereich) durchzuführen. Dabei kann bis zu einer Gleichgewichtskonzentration von 0,1 mg/ml ein linearer Anstieg beobachtet werden. Oberhalb dieser Konzentration findet ein allmählicher Übergang in die Sättigungsbeladung statt, die jedoch wegen der begrenzten Löslichkeit des Tl(I)-Sulfats nicht erreicht werden konnte. Der höchste gemessene Wert für die Beladung wurde bei 400 mg Tl(I)/g Gel bei einer Gleichgewichtskonzentration von 30 mg Tl(I)/ml beobachtet.

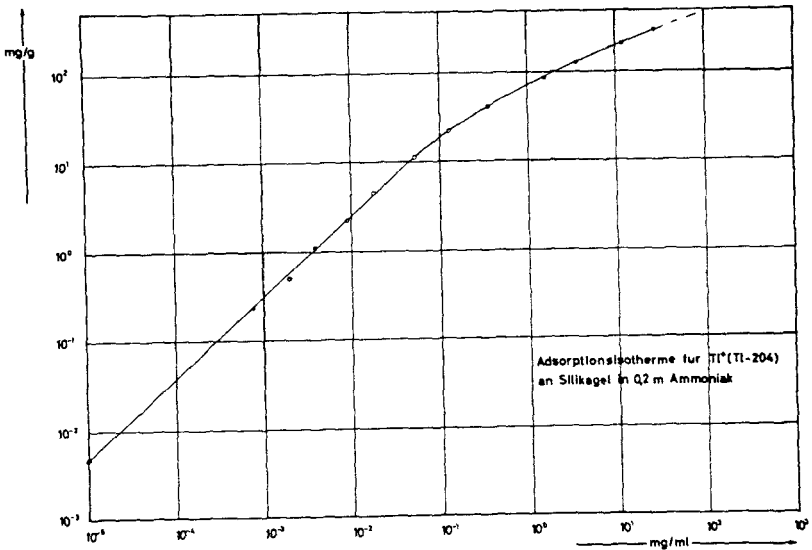


Abb. 4.1.6.A.

4.1.7. Isotopenaustausch $Tl/Tl-204$

Einen weiteren Hinweis auf den Fixierungsmechanismus von Tl^+ -Ionen an Silikagel kann die Kinetik des Isotopenaustausches geben. Ein schneller Austausch dürfte auf einen ionogenen Mechanismus hindeuten, während eine langsame Austauschgeschwindigkeit bei Adsorptionsvorgängen wahrscheinlich ist. Zur Durchführung der Austauschversuche wurde je ein g Silikagel im Puffer $NH_4Ac/NH_4OH = 3/2$ mit 25 mg $Tl(I)$ ($Tl-204$) beladen. Nach dem Abfiltrieren wurde das Gel kurz gewaschen und erneut mit 25 mg inaktivem $Tl(I)$ verschiedene Zeiten geschüttelt.

Hierbei wurde festgestellt, daß schon während der ersten Minute das Austauschgleichgewicht erreicht wird. Dieser schnelle Reaktionsablauf ist nicht zwingend für einen Ionenaustausch-Mechanismus; er stellt jedoch im Zusammenhang mit den anderen beobachteten Vorgängen einen weiteren Hinweis auf einen solchen Mechanismus dar.

4.2. Untersuchungen im offenen System

Im Hinblick auf eine chromatographische Trennung mußte das Verhalten der infrage kommenden Ionen im Säulenversuch näher untersucht werden. Außerdem war es interessant zu klären, inwieweit sich die Erkenntnisse, die beim batch-Verfahren gewonnen wurden, auf das offene System übertragen lassen.

Zur Methodik der Untersuchungen im offenen System.

Bei der Durchführung von Säulenversuchen wurde eine Versuchsreihe immer an ein und derselben Säule durchgeführt (Länge ca. 15 cm, Durchmesser ca. 1,2 cm). Das untere Ende der Säule wurde mit einem Pfropf aus Glaswolle versehen, um das Herausrieseln von Silikagel zu verhindern. Auf die Säule wurde über eine Schlißverbindung (NS 14,5) ein Niveaugefäßsystem aufgesetzt, in dem durch eine stets gleiche Füllhöhe ein konstanter hydrostatischer Druck auf die Säule aufrechterhalten wurde. Vor jedem Versuch wurde die Säule mit 2 n HNO_3 gewaschen und anschließend mit der gewünschten Pufferlösung ins Gleichgewicht gebracht. Dabei wurde festgestellt, daß im alkalischen Bereich oft erhebliche Lösungsvolumina notwendig waren um in der ablaufenden Lösung den pH-Wert der Aufgabelösung zu erreichen. Dann wurde auf die Säule ein möglichst kleines Volumen Radionuklidlösung aufgegeben (0,1 bis 0,5 ml bei einem Säulenvolumen von 20 ml), um eine schmale Zone zu erhalten. Nachdem die Aufgabelösung vollständig in die Säulenpackung eingezogen war, wurde mit der Pufferlösung eluiert. Das Eluat wurde nach Überschreiten des Retentionsvolumens in 0,5 ml-Fractionen aufgefangen, mit Infrarotlampen zur Trockene eingedampft und gemessen.

Der Zeitpunkt des Durchbruchs der Aktivität in das Eluat ist nicht scharf, zumal, wenn die Substanz mit dem Austauschadsorbens stark in Wechselwirkung tritt. Aus diesem Grunde wurde so verfahren, daß für den Vergleich von Transportgeschwindigkeiten die Elutionsmaxima herangezogen wurden. Definition des R_p -wertes siehe Seite 26.

4.2.1. Abhängigkeit des R_B -Wertes vom pH-Wert

Die Bedingungen, unter denen im batch-Verfahren eine meßbare Adsorption von Tl(I) an Silikagel stattfand, müssen eine verzögerte Transportgeschwindigkeit der Tl(I)-Ionen in einer Silikagelsäule hervorrufen. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde die pH-Abhängigkeit der R_B -Werte in den Puffersystemen $\text{HAc}/\text{NH}_4\text{Ac}/\text{NH}_4\text{OH}$ und HAc/NaAc untersucht. Die pH-Abhängigkeit wurde in den genannten beiden Systemen untersucht, da im batch-Verfahren für identische pH-Werte unterschiedliche Adsorptionswerte ermittelt wurden.

Bei den Versuchen wurden die einzelnen Lösungen eines Puffersystems aus denselben Stammlösungen bereitet. Das Mischungsverhältnis wurde zwischen den Grenzen 19/1 und 1/19 variiert. Nur in besonderen Fällen, wenn pH-Werte jenseits des entsprechenden Mischungsverhältnisses eingestellt werden mußten, wurden diese Grenzen überschritten, weil dann die Pufferkapazität zu gering war. In diesen Fällen waren große Puffermengen erforderlich, um die Säule ins Gleichgewicht zu bringen.

Als Bezugssubstanz wurde bei jedem Versuch Jodid (J-131) verwendet. Dabei konnte festgestellt werden, daß in dem untersuchten pH-Gebiet (pH 2,60 bis pH 9,75) das Jodid stets nach Durchfluß desselben Lösungsvolumens eluiert wurde. Dieser Wert entsprach dem Retentionsvolumen der Säule: Jodid trat also unter diesen Bedingungen nicht mit Silikagel in Wechselwirkung.

4.2.1.1. Abhängigkeit des R_B -Wertes vom pH-Wert im Puffersystem

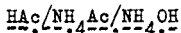


Abb. 4.2.1.1.A. zeigt die Elutionskurven für Tl(I) (Tl-204) an einer Silikagelsäule im Puffersystem $\text{HAc}/\text{NH}_4\text{Ac}$ im Mischungsverhältnis 49/1 bis 3/7. An diesem Beispiel kann man deutlich feststellen, wie bei zunehmender Wechselwirkung des Tl(I) mit Silikagel die Elutionsmaxima flacher, aber dafür breiter werden und sich nach höheren Elutionsvolumina hin verschieben. Diesen Elutionskurven wurden die Werte der Maxima entnommen und mit den analogen Werten für Jodid ins Verhältnis gesetzt. Die auf diese Weise erhaltenen R_B -Werte sind in Abb. 4.2.1.1.B. in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Puffersysteme $\text{HAc}/\text{NH}_4\text{Ac}/\text{NH}_4\text{OH}$ und HAc/NaAc aufgetragen. Dabei konnte in Übereinstimmung mit den entsprechenden Ergebnissen der batch-Versuche festgestellt werden, daß hier bei gleichem pH-Wert in den beiden Systemen unterschiedliche Transportgeschwindigkeiten für Tl(I) auftraten.

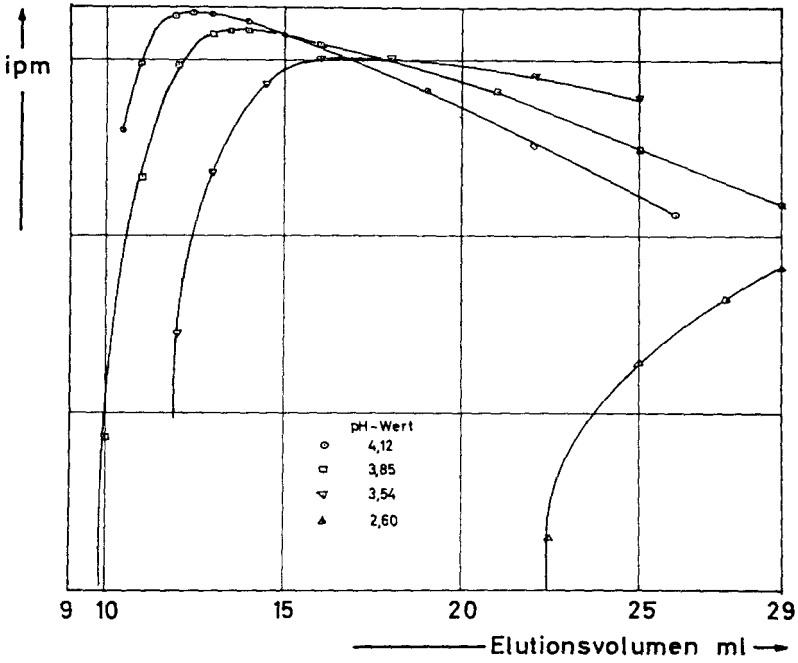


Abb. 4.2.1.1.A. Elutionskurven für Tl(I) (Tl-204) aus Acetatpuffer

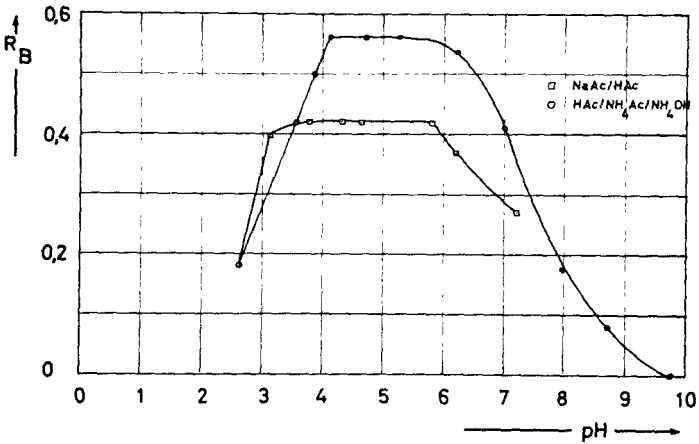


Abb. 4.2.1.1.B. R_B -Werte in Abhängigkeit vom pH-Wert in zwei Puffersystemen

4.2.1.2. Abhängigkeit der R_B -Werte vom pH-Wert im Puffersystem Hac/NaAc

Die R_B -Werte im System Hac/NaAc waren kleiner als die im System Hac/ NH_4 Ac. Dieses Verhalten war aufgrund der Ergebnisse der batch-Versuche zu erwarten. Dort wurden unter gleichen Bedingungen aus Hac/NaAc mehr Tl(I) am Gel festgehalten als aus Hac/ NH_4 Ac. Daraus muß geschlossen werden, daß bei gleicher Ionenstärke an Fremdelektrolyten und gleichem pH-Wert, die NH_4^+ -Ionen stärker an Silikagel ausgetauscht werden als die Na^+ -Ionen, so daß in den NH_4^+ -haltigen Lösungen für die Tl^+ -Ionen nur eine geringere Nutzkapazität vorhanden ist.

4.2.2. Abhängigkeit der R_B -Werte von der Pufferkonzentration

Um die obige Vermutung zu beweisen, wurden die R_B -Werte in Abhängigkeit von der NaAc-Konzentration ermittelt. Mit zunehmender Konzentration an Na^+ -Ionen müssen die R_B -Werte größer werden, da durch die zunehmende Beladung der Säule mit Na^+ -Ionen die Reaktion mit Tl^+ -Ionen zurückgedrängt werden muß.

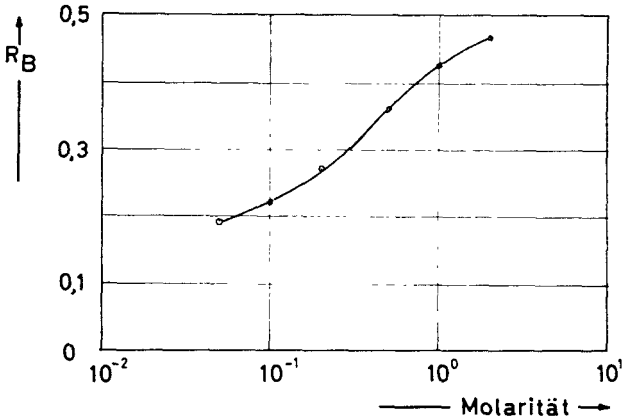


Abb. 4.2.2.A. R_B -Werte für Tl(I) (Tl-204) in Abhängigkeit von der NaAc-Konzentration

Abb. 4.2.2.A. zeigt die R_B -Werte für Tl(I) (Tl-204) in Abhängigkeit von der NaAc-Konzentration. Dabei ist ersichtlich, daß die R_B -Werte mit steigender Konzentration zunehmen.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der batch-Versuche und der Säulenversuche zeigen, daß das Verhalten von Tl(I) im geschlossenen und im offenen System vergleichbar ist: Der Zusatz von Pufferlösungen, die chemische Natur und die Konzentration von Lösungsgenossen beeinflussen die beobachteten Effekte in analoger Weise.

Es ergaben sich folgende Hinweise für einen Ionenaustausch-Mechanismus für die Fixierung von Tl(I) (Tl-204) an Silikagel:

1. die Fixierung von Tl(I) an Silikagel verlief mit der gleichen Geschwindigkeit wie der Isotopenaustausch von fixiertem Tl(I)
2. Tl(I) an der Silikageloberfläche ist durch Na^+ -Ionen ersetzbar. Der Austausch des Tl(I) von der Oberfläche war abhängig von der Konzentration der Na^+ -Ionen. Das analoge Verhalten wurde beobachtet, wenn Tl(I) aus einer Lösung an Silikagel fixiert werden sollte, die Na^+ -Ionen enthielt.

5. Das Verhalten von B L E I an Silikagel

5.1. Untersuchungen im geschlossenen System

Aus dem Verhalten von einwertigen Ionen an Silikagel konnten einige Hinweise auf die Kinetik und den Mechanismus des Vorgangs erhalten werden. Es war nun interessant zu untersuchen, inwieweit diese Vorstellungen auch auf die Wechselwirkung zweiwertiger Ionen mit Silikagel zutreffen. Dabei wurde ein Ion verwendet, dessen hydrolytische Eigenschaften durch die Wahl des Mediums beeinflusst werden konnten. Diese Möglichkeiten bot das Blei, das in seinen Verbindungen vorwiegend zweiwertig auftritt.

Die Pb(II)-Salze zeichnen sich durch ihre Neigung aus, Bleioxid oder Hydroxid anzulagern unter Bildung wohldefinierter "basischer Salze". Hin- gegen ist die hydrolytische Spaltung der Pb(II)-Salze starker Säuren in wässriger Lösung nur äußerst schwach.

5.1.1. Bereitung von Pb-212 (ThB)-Lösungen mit Träger

Die löslichen Pb(II)-Salze sind unmittelbar durch Lösen von basischem Bleikarbonat in den betreffenden Säuren erhältlich. Diese Methode hat den Vorteil, daß man bei der Bereitung einer indizierten Lösung einen gemeinsamen Fällungs- und Auflösungsprozess einschalten kann. Träger und Bleiaktivität lagen nämlich in verschiedenen Formen vor.

Das Pb-212 wurde einem ThB-Generator⁽²⁹⁾ (Dowex 50) entnommen, der mit 300 µCi Ra-226 (MsTh₁) beladen war. In schwach saurem Medium werden hierbei die Kationen aller Nuklide der Th-Zerfallsreihe festgehalten. Durch 0,5 M Salzsäure wird jedoch das Wismut (ThC) in einen anionischen Komplex überführt, der vom Kationenaustauscher eluiert werden kann, während das Pb (ThB) noch in der kationischen Form vorliegt und festgehalten wird. Durch Erhöhung der HCl-Konzentration auf 2 M wird auch das Blei in einen löslichen anionischen Komplex überführt, der dann durch diese Lösung zusammen mit dem Wismut eluiert werden kann. Das an HCl 2 molare Eluat enthält also nur anionische Komplexe der Elemente Blei und Wismut, die in dieser Form für Adsorptionsversuche an Silikagel nicht geeignet sind. Blei und Wismut müssen für die Austauschversuche an Silikagel in die kationische Form überführt werden.

Bei Verwendung von Pb-212 gestaltet sich die Meßtechnik einfach, wenn man die Gleichgewichtseinstellung mit Bi-212 (ThC) abwartet. (10 Halbwertszeiten des Bi-212 10 Std.). Zu diesem Zeitpunkt ist mitteluiertes Bi-212 abgeklungen und die gemessene Bi-212-Aktivität ist der Pb-212-Menge proportional.

Bi 205 15 d K # 0,76 1,77	Bi 206 6,3 d K # 0,83 0,88 0,52	Bi 207 ~ 30 a K # 0,57	Bi 208 2,7 ms 7-10 ⁹ a K # 0,48 # 3,61	Bi 209 100 K # 1,14 # 1,64 # 1,64 # 1,64	Bi 210 # 1,6 10 ⁶ K # 1,14 # 1,64 # 1,64 # 1,64	Bi 211 ArC 2,15 m K # 8,42 6,78 # 0,35	Bi 212 ThC 60,5 m K # 2,25 1,55 # 6,05 6,09 # 0,04 0,73	Bi 213 47 m K # 1,09 # 0,44 # 3,66	Bi 214 RaC 19,7 m K # 3,18 # 0,61 7,43 # 3,43 3,31	Bi 215 8 m K #
Pb 204 # 1,4 10 ¹⁰ # 0,99 # 0,91 # 0,7 # 0,7 kein γ	Pb 205 5 ms 310 ⁷ a K # 0,99 # 0,7 kein γ	Pb 206 # 1,4 10 ¹⁰ K # 0,99 # 0,91 # 0,7 kein γ	Pb 207 0,81 2,7 a K # 0,57 # 1,06	Pb 208 52 a K # 1,14 # 1,64 # 1,64 # 1,64	Pb 209 3,3 h K # 0,64	Pb 210 RaD 19,4 a K # 0,017 0,063 # 0,047 # 3,76	Pb 211 A-B 36,1 m K # 1,29 0,5 # 0,3	Pb 212 ThB 10,6 h K # 0,34 0,58 # 0,24 0,32		Pb 214 P-B 26,8 m K # 1,09 # 0,35 0,30
Tl 203 # 5 K # 0,77 # 0,25 kein γ	Tl 204 3,9 a K # 0,77 # 0,25 kein γ	Tl 205 # 5 K # 0,77 # 0,25 kein γ	Tl 206 # 5 4,3 m K # 1,57 kein γ	Tl 207 # 5 4,8 m A-C # 1,44	Tl 208 # 5 3,1 m K # 1,8 2,3 # 0,12 1,36	Tl 209 # 5 2,2 m K # 1,8 2,3 # 0,12 1,36	Tl 210 # 5 1,3 m RaC # 1,96 # 0,30 0,78 2,36			

Ausschnitt aus der Nuklidkarte

Zur Bereitung der Pb-212 markierten Bleilösung wurde das Eluat der "ThB-Kuh" mehrmals mit HNO_3 zur Trockene eingedampft, um den PbCl_4 ²⁻ Komplex zu zerstören. Da durch die längere Aufbewahrung unter 2 n HCl etwas organische Harzmasse zerstört wurde, war das Pb-212 durch organische Abbauprodukte verunreinigt. Deshalb wurde nach Zugabe von Bleiträger die Substanz durch Ausfällung als PbCO_3 gereinigt. Nach Remy⁽¹²⁶⁾ verläuft die Fällung nahezu quantitativ, wenn man in der Kälte einer Ammoncarbonatlösung Bleiacetat oder -nitrat zusetzt. Zur Bereitung einer Pb-Standardlösung wurden dem Pb-212 399,5 mg $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zugesetzt und diese Lösung zweimal mit HNO_3 bis fast zur Trockene eingeeengt. Anschließend wurde mit Wasser auf 25 ml verdünnt und in 25 ml einer 20%igen Ammoncarbonatlösung in einem Zentrifugenglas eingetragen. Dabei schied sich ein weißer kristalliner Niederschlag ab, der durch Zentrifugieren von der überstehenden Lösung getrennt wurde. Der Niederschlag wurde in Eisessig gelöst, die Fällung wiederholt, schließlich in 0,5 ml Eisessig auf dem Wasserbad gelöst und in einem Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt:

$$1 \text{ ml Lsg.} \approx 1 \text{ mg Pb}^{2+} \approx 0,5 \text{ } \mu\text{Ci Pb-212}$$

Für die anschließenden Versuche im geschlossenen System wurde je Ansatz 1 ml dieser Standardlösung und 25 ml Pufferlösung eingesetzt, so daß hier das Verhältnis Lösung zu Gel 26 ml/g betrug. Aliquote Teile der aktiven Proben wurden in Al-Schälchen mit Infrarotlampen zur Trockene eingedampft und nach 12 bis 14 Std. gemessen.

5.1.2. pH-Abhängigkeit der Fixierung von Pb^{2+} an Silikagel

Die angeführten Autoren, die die Fixierung von Kationen in Abhängigkeit vom pH-Wert untersuchten, stellten übereinstimmend fest, daß eine Fixierung bei umso niedrigeren pH-Werten stattfand, je höher die Wertigkeit der Ionen war (2,50,64). So war zu erwarten, daß die zweiwertigen Pb-Ionen bei niedrigeren pH-Werten an Silikagel fixiert würden als die einwertigen Tl-Ionen, wenn die Fixierung nicht durch Komplexbildung beeinflusst wird. Um die hier gewonnenen Ergebnisse mit denen des einwertigen Thalliums vergleichen zu können, wählt man zweckmäßig analogen Versuchsbedingungen.

5.1.2.1. Untersuchungen im System NaAc/HAc

Bei der Verwendung von HAc/NaAc als Puffersystem konnte im pH-Bereich von pH 2,35 bis 5,50 keine Fixierung von Pb^{2+} an Silikagel festgestellt werden, da die H^+ -Ionenkonzentration offenbar noch zu groß ist. Eine Konkurrenzreaktion zwischen den Na^+ -Ionen der Pufferlösungen und den Pb^{2+} -Ionen kann ausgeschlossen werden, da in Abschnitt 5.1.4 gezeigt werden konnte, daß die verwendete Na^+ -Ionenkonzentration von 0,2 m nicht in der Lage war, bereits an Silikagel fixiertes Pb zu verdrängen. Weiterhin kann die Bildung eines anionischen Acetatkomplexes ohne Anwesenheit von freier Essigsäure ausgeschlossen werden.

5.1.2.2. Untersuchungen im System HAc/NH₄Ac/NH₄OH

Die Verwendung des Puffersystems HAc/NH₄Ac/NH₄OH gestattet es, den pH-Bereich bei den Untersuchungen bis ins alkalische Gebiet hinein auszuweiten. Da im alkalischen Bereich jedoch die Möglichkeit besteht, daß $Pb(OH)_2$ ausfällt, muß genau untersucht werden, ob die Fixierung auf einer Fällung beruht oder ob ein anderer Mechanismus diskutiert werden kann.

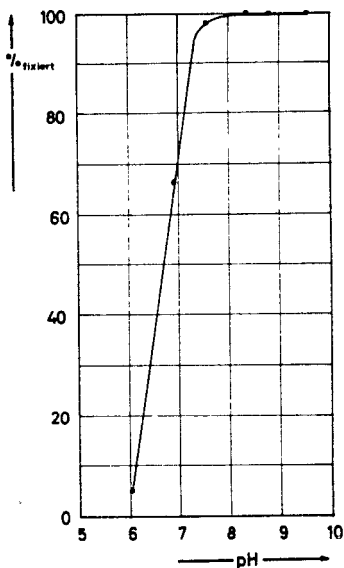


Abb. 5.1.2.2.A. zeigt die Abhängigkeit der an Silikagel fixierten Pb(II)-Menge im Puffersystem $\text{HAc}/\text{NH}_4\text{Ac}/\text{NH}_4\text{OH}$. Im sauren Bereich ($\text{HAc}/\text{NH}_4\text{Ac}$) trat keine Fixierung ein, jedoch stieg bei Zusatz schon kleiner Mengen NH_4OH zur NH_4Ac -Lösung die fixierte Menge stark an. Die Fixierung verlief nicht über eine Ausfällung basischer Salze; denn erst bei Vergrößerung des Verhältnisses $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Ac}$ auf 1,5 in 0,2 Lösung konnte deutlich eine weiße Fällung auf dem Gel beobachtet werden

Abb. 5.1.2.2.A. pH-Abhängigkeit der Fixierung von Pb(II) (Pb-212)

5.1.3. Zeitabhängigkeit der Fixierung von Pb(II) (Pb-212) an Silikagel

Die Zeitabhängigkeit der Fixierung von Pb(II) wurde in einer analogen Versuchsreihe durchgeführt wie bei Tl(I). Zu 240 ml Pufferlösung ($\text{NH}_4\text{Ac}/\text{NH}_4\text{OH} = 19/1$) wurden 10 ml der markierten Standardlösung gegeben. Je 25 ml dieser Lösung wurden dann mit je 1 g Silikagel verschiedene Zeiten geschüttelt.

Abb. 5.1.3.A. zeigt die fixierte Menge Pb(II) in Abhängigkeit von der Schütteldauer. Hierbei konnte der gleiche Effekt wie bei Tl(I) festgestellt werden: Schon während der ersten Minute ist das Austauschgleichgewicht erreicht.

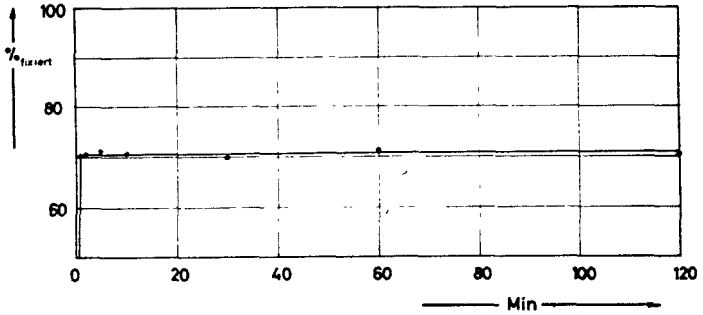


Abb. 5.1.3.A. Zeitabhängigkeit der Fixierung von Pb(II) (Pb-212) an Silikagel

5.1.4. Austausch des an Silikagel fixierten Pb(II) (Pb-212) durch NaAc

In Abschnitt 4.1.4.2. konnte gezeigt werden, daß Na^+ -Ionen bei Konzentration 10^{-2}m an Silikagel fixiertes Tl(I) wieder verdrängen können. Es lag also die Vermutung nahe, daß eine analoge Reaktion auch bei Pb(II) ablaufen könnte. Die Aufklärung erfolgte in der Weise, daß mit Pb(II) beladene Silikagel (in $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{NH}_4\text{OH} = 4/1$; 30 Min geschüttelt) mit NaAc -Lösungen verschiedener definierten Konzentrationen geschüttelt wurde.

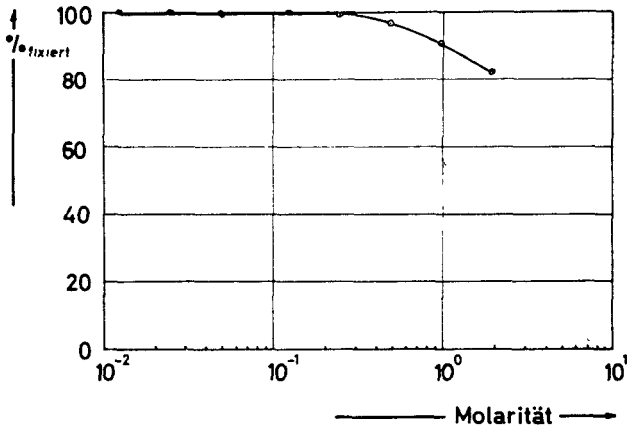


Abb. 5.1.4.A. Verdrängung des Pb(II) (Pb-212) vom Gel durch NaAc

Wie Abb. 5.1.4.A. zeigt, trat auch hier ein Austausch der Pb^{2+} -Ionen gegen Na^+ Ionen ein; doch ist der Effekt wesentlich kleiner als bei Tl(I) . Selbst 0,2 m Lösungen verdrängten kein Pb(II) (Pb-212) mehr vom Gel.

Für dieses Verhalten kann man mehrere Möglichkeiten diskutieren:

- 1.) Nimmt man einen Ionenaustauschmechanismus an, so muß die Selektivität des Silikagels für Pb^{2+} -Ionen größer sein als für Tl^+ - und Na^+ -Ionen,
- 2.) oder in einer Sekundärreaktion bilden sich schwerlösliche Oberflächenverbindungen.
- 3.) In der Lösung findet wie bei Al(III) eine partielle Hydrolyse zu basischen Salzen statt, die in einer Folgereaktion an Silikagel fixiert werden.

Die Kinetik vermag hier keine Aussage zugunsten eines Vorgangs zu erbringen, da auch Adsorptionsvorgänge sehr schnell verlaufen können. Weitere Aufschlüsse über die Wechselwirkung der Pb^{2+} -Ionen mit der Silikageloberfläche können Säulenversuche bringen.

5.2. Untersuchungen im offenen System

Die Untersuchungen im offenen System (Säulenversuche) sind geeignet, die Wechselwirkung der Pb(II) -Ionen mit Silikagel anhand der Transportgeschwindigkeiten aufzuklären. Bei den Versuchen, die die pH-Abhängigkeit der R_B -Werte für Pb(II) bestätigen sollten, wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Im Puffersystem $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ fiel bei jedem möglichen Mischungsverhältnis eine weiße Verbindung auf der Säulenpackung aus, wenn $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ aufgegeben wurde. Die Farbe dieser Fällung hob sich deutlich von der Farbe des Silikagels ab. Durch 2 m HNO_3 konnte die Verbindung wieder in Lösung gebracht und eluiert werden. Dieses Puffersystem scheidet also für R_B -Wert-Messungen aus.

Bei der Verwendung von $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{NH}_4\text{OH}$ konnte die oben beschriebene Ausfällung basischer Bleisalze auf der Säule oberhalb eines Mischungsverhältnisses $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{NH}_4\text{OH} = 4/1$ vermieden werden. Es erfolgte aber auch kein Transport durch die Säule, sondern die Pb(II) -Ionen verblieben am oberen Ende der Säulenpackung in einer schmalen Zone. Der Nachweis dieser Tat-

sache wurde durch folgende Beobachtung erbracht. Bei der Elution des Pb(II) mit 2m HNO₃ trat kurzzeitig eine weiße Fällung in dieser Zone auf, die sich jedoch bald wieder in der nachfließenden HNO₃ auflöste. (siehe vorigen Abschnitt) Nach Überschreiten des Retentionsvolumens konnte Blei im Eluat nachgewiesen werden, Es kann also eine Fällungsadsorption ausgeschlossen werden. Der Mechanismus muß ursächlich mit der Anwesenheit von Acetationen zusammenhängen. Ein einfacher pH-abhängiger Austausch von Pb²⁺-Ionen gegen H⁺-Ionen des Gels kann nicht stattgefunden haben; denn im System NH₄NO₃/NH₄OH fiel in jedem Fall eine basische Bleiverbindung auf dem Gel aus.

Eine Reihe von Autoren bestimmten die Stabilitätskonstanten des Komplexes PbAc⁺. Den Werten kann entnommen werden, daß dieser Komplex nicht sehr beständig ist. Beim Vergleich dieser Fixierungsbedingungen für Pb(II) mit denen für Tl(I) fällt auf, daß in beiden Fällen die Existenz von kationischen Acetatkomplexen zur Fixierung an Silikagel führte. Kohlschütter (64,69) zeigte, daß Fe(III) aus NH₄Ac/HAc-Lösungen bei pH 5,75 quantitativ an Silikagel festgehalten wird, Auch hier liegt ein kationischer Acetatkomplex vor. $[\text{Fe}_3\text{Ac}_6(\text{OH})_2]^+$

Die Bedingungen, unter denen Kationen aus acetathaltigen Lösungen an Silikagel fixiert werden, hängen nicht nur vom pH-Wert der Lösung ab, sondern stimmen auch weitgehend mit den Bedingungen überein, unter denen sich die kationischen Komplexe mit Acetat oder Essigsäure bilden. Offenbar werden Kationen in Form von kationischen Acetatkomplexen stärker an Silikagel fixiert als die nicht komplexgebundenen Kationen.

5.2.1. Abhängigkeit der R_B-Werte für Pb(II) (Pb-212) vom pH-Wert

Die Versuche wurden wie in Abschnitt 4.2.1. für Tl(I) durchgeführt, Die Proben wurden erst nach 12 bis 14 Std. gemessen, um den Anstieg der Folgeprodukte abzuwarten. Abb. 5.2.1.A zeigt die R_B-Werte für Pb(II) (Pb-212) in Abhängigkeit vom pH-Wert in 1 m NH₄Ac/NH₄OH-Lösung. Hierbei ist die gleiche Tendenz zu erkennen wie bei den Untersuchungen mit Tl(I): Mit steigendem pH-Wert nimmt die Transportgeschwindigkeit ab; sie wird bereits bei pH 7,5 unmeßbar klein (R_B = 0). Für Tl(I) ist bei gleichem pH-Wert R_B = 0,3, und erst bei pH größer 9,5 wird R_B = 0.

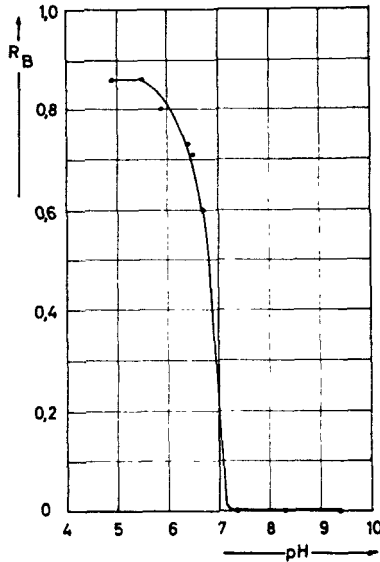


Abb. 5.2.1.A. Abhängigkeit des R_B -Wertes vom pH-Wert

5.2.2. Abhängigkeit der R_B -Werte von der Laufmittelkonzentration

In Abschnitt 5.1.4. konnte gezeigt werden, daß bereits an Silikagel fixiertes Blei durch NaAc wieder verdrängt wurde. Dieser Austausch war zwar nicht so ausgeprägt wie bei Tl^+ , doch reicht er aus, um die Transportgeschwindigkeiten der Pb^{2+} -Ionen durch die Silikagelsäule zu beeinflussen. Um festzustellen, ob auch NH_4^+ -Ionen zu einer Konkurrenzreaktion führen, die sich in einer Erhöhung des R_B -Wertes zu erkennen gibt, wurde die Konzentrationsabhängigkeit in NH_4Ac aufgenommen.

Abb. 5.2.2.A. zeigt die Abhängigkeit der R_B -Werte für Pb^{2+} -Ionen von der NH_4Ac -Konzentration. Hierbei kann in Übereinstimmung mit den Austauschversuchen von Na^+ gegen Pb^{2+} -Ionen im batch-Verfahren festgestellt werden, daß die Transportgeschwindigkeiten mit steigender Laufmittelkonzentration zwar zunehmen, daß der Betrag jedoch geringfügig ist, verglichen mit den Ergebnissen bei $Tl(I)$.

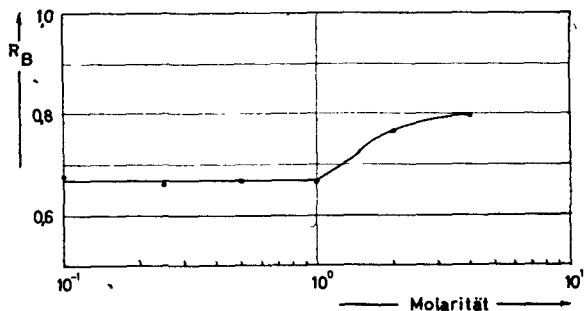


Abb. 5.2.2.A. Abhängigkeit der R_B -Werte für Pb(II) (Pb-212) von der Pufferkonzentration

Ergebnisse

Die für das Verhalten von Pb(II) an Silikagel gewonnenen Erkenntnisse lassen sich sehr gut mit denen für Tl(I) vergleichen. Die Ergebnisse der Säulenversuche und der Versuche im geschlossenen System führen qualitativ zu den gleichen Vorstellungen. Auch bei Blei sprechen einige Beobachtungen für einen Ionenaustausch-Mechanismus. Na^+ - und NH_4^+ -Ionen können fixiertes Pb(II) verdrängen.

Die Bedingungen, unter denen sich der kationische Acetatkomplex PbAc^+ bildet, führen zu einer Erhöhung der fixierten Pb(II)-Menge an Silikagel. Daraus kann man schließen, daß neben den OH-Gruppen in kationischen Komplexen wie $[\text{Fe}_3(\text{Ac})_6(\text{OH})_2]^+$ auch die Acetatgruppen die Fixierung beeinflussen können, da der kationische Blei-Acetatkomplex keine OH-Gruppen enthält.

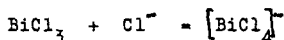
6. Das Verhalten von W I S M U T an Silikagel

Thallium und Blei haben so schwach ausgeprägte hydrolytische Eigenschaften, daß Fixierungsvorgänge, die als "hydrolytische Adsorption" bezeichnet werden⁽⁶⁵⁾, ausgeschlossen werden konnten.

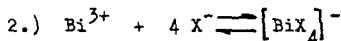
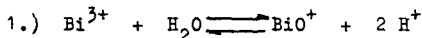
Zur Untersuchung der Fixierungsbedingungen eines dreiwertigen Kations wurde Bi ausgewählt. Es hat den Vorteil, daß seine Hydrolyse-Gleichgewichte sehr genau beschrieben sind^(21,30,114). Für die radiochemische Untersuchungsmethode stehen zwei Bi-Isotope zur Verfügung, die geeignete Zerfallseigenschaften besitzen: Bi-210 (RaE) und Bi-212 (ThC).

Die typischen Salze des Wismuts leiten sich alle vom dreiwertigen Wismut ab. Die Salze der starken Säuren sind in Wasser leicht löslich. Allerdings erfolgt klare Auflösung nur bei bedeutendem Säureüberschuß; sonst werden infolge hydrolytischer Spaltung basische Salze gebildet, die meist als unlösliche Niederschläge ausfallen. Die basischen Salze leiten sich von dem Ion BiO^+ ab. (Bismutylsalze)

Wismutsalze neigen dazu, überschüssige Saureanionen unter Bildung von Acidoionen anzulagern. Z.B.



In Lösung bestehen zwei Gleichgewichte nebeneinander:



6.1. Untersuchungen im geschlossenen System

6.1.1. Bereitung von Bi-210 (RaE)-Lösungen

Die natürlichen Radionuklide des Wismuts bilden sich als Folgeprodukte der Bleiisotope mit gleicher Nukleonenzahl. Die Trennung läßt sich leicht durchführen, z.B. a) durch Elektrolyse, denn Bi ist stärker elektropositiv als Pb und b) durch Ionenaustausch, da die beiden Elemente eine unterschiedliche Komplexbildungstendenz mit HCl besitzen. In der vorliegenden Arbeit wurde auf ein organisches Austauschharz (Dowex 50 x 8) 250 μCi Pb-210 aufgegeben. Mit 0,5 M HCl wurde nur Bi(III) als $[\text{BiCl}_4]^-$ eluiert, während Pb-210 auf dem Austauscher verblieb. Bi-210 wurde von

jeder "RaE-Kuh" frühestens nach 15 Tagen (3 Halbwertszeiten) wieder eluiert, da nach dieser Zeitspanne genügend Bi-210 nachgewachsen ist (87,5 %).

Durch einige Vorversuche an Silikagel wurde festgestellt, daß der anionische Chlorokomplex BiCl_4^- ohne Wechselwirkung durch die Säule transportiert wurde. Der Durchbruch ins Eluat entsprach dem Retentionsvolumen der Säulenordnung. Dieses Verhalten machte also eine Überführung des Komplexes in die kationische Form notwendig. Da durch die Aufbewahrung unter 0,5 m HCl ein Teil der organischen Austauschermasse zersetzt wurde, war auch aus diesem Grunde eine Aufbereitung des Bi-210 erforderlich. Hierzu wurde ein Verfahren angewandt, das M. Haissiaký⁽³⁴⁾ zur Bereitung trägerfreier Substanzmengen auf elektrolytischem Wege ausgearbeitet hat.

Das Eluat, das die Bi-210-Aktivität in 0,5 m HCl enthielt, wurde 3 bis 4 mal mit HNO_3 eingedampft. (Infrarotlampen) Anschließend wurde mit 3 bis 4 ml einer Elektrolyselösung aufgenommen, die an Weinsäure 8 %ig und an Salpetersäure 1,5 %ig war. Durch Zusatz von Ammoniak wurde die Lösung, die gleichzeitig als Elektrolysebad verwendet wurde, annähernd neutralisiert. Die Abscheidung des Bi-210 erfolgte bei einer Badspannung von 2 V auf einer 1 cm^2 großen Platinkathode bei 70 bis 80 °C. Die Anode bestand aus einem dünnen Platindraht. Nach 3 Std. war die Elektrolyse beendet. Die verbliebene Lösung wies dann nur noch eine geringe Aktivität auf.

Das auf der Platinkathode abgeschiedene Bi-210 wurde mit wenig HNO_3 abgelöst. In keinem Fall konnte jedoch die gesamte Bi-Menge in Lösung gebracht werden. Die Ausbeute konnte jedoch gesteigert werden, wenn die Platinkathode vor Versuchsbeginn mit Königswasser behandelt wurde. Die salpetersaure Bi-210-Lösung wurde dann fast bis zur Trockene eingedampft und mit Wasser auf 25 ml verdünnt. Diese Lösungen waren ca. 0,1 m an HNO_3 .

Bei der Bereitung trägerhaltiger Bi-210-Lösungen wurde der salpetersauren, trägerfreien Bi-210-Lösung die gewünschte Menge $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ zugesetzt und mehrmals mit HNO_3 abgeraucht. Anschließend wurde mit Wasser aufgenommen und nach Zusatz von wenig HNO_3 entsprechend verdünnt. Bei der Verdünnung durfte der pH-Wert 0,4 nicht überschritten werden, da sonst basische Salze ausfielen. Die Wiederauflösung solcher Fällungen ließ sich nur mit einem großen Säureüberschuß durchführen.

6.1.2.1. Die pH-Abhängigkeit der Fixierung von Bi-210 an Silikagel ohne Pufferlösung

Nach den bisher gewonnenen Erkenntnissen über die pH-Abhängigkeit der Fixierung von Kationen an Silikagel war zu erwarten, daß die dreiwertigen Bi^{3+} -Kationen bereits bei niedrigen pH-Werten an Silikagel fixiert würden. Da Bi^{3+} mit Alkaliacetaten unter Bildung von $\text{Bi}(\text{Ac})_3$ reagiert^(41,80), das im Überschuß von Essigsäure löslich ist, wurde die Untersuchung zunächst in ungepuffertem Medium durchgeführt. Die pH-Werte wurden durch Zugabe von NaOH eingestellt. Dadurch konnte Komplexbildung mit Lösungsgenossen ausgeschlossen werden. Es ist in der Literatur zwar kein Wismutacetatokomplex beschrieben, doch deutet die Auflösung des $\text{Bi}(\text{Ac})_3$ in überschüssiger Essigsäure auf die Bildung einer anionischen Komplexverbindung hin.

Die Versuche wurden in der gleichen Weise ausgeführt wie bei Pb und Tl. Je 0,5 ml der Bi-210-Standardlösung wurden nach Zugabe von NaOH mit doppelt destilliertem Wasser auf 25 ml aufgefüllt und mit je 1 g Silikagel 30 Min. lang geschüttelt.

Die Versuche wurden in einem Medium ausgeführt, in dem Komplexbildung der Bi^{3+} -Ionen mit den Lösungspartnern nicht eintreten konnte, so daß bei pH-Werten größer 0,4 mit der Ausfällung von basischen Salzen oder von $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ gerechnet werden mußte. Die Fixierung würde in diesem Fall auf einem Filtrationseffekt beruhen. Die folgende Überschlagsrechnung zeigt aber, daß das Löslichkeitsprodukt des $\text{Bi}(\text{OH})_3$ bei der vorgegebenen Bi^{3+} -Menge erst bei pH 8 überschritten wird.

Je Versuch wurden ca. 0,5 μCi Bi-210 eingesetzt.

Nach $N = \frac{A}{\lambda}$ ergibt sich eine Zahl von ca. 10^{10} Bi-Atomen in jeder Probe entsprechend $4 \cdot 10^{11}$ Atomen/l oder $7 \cdot 10^{-13}$ Mol/l.

Das Löslichkeitsprodukt für $\text{Bi}(\text{OH})_3$ beträgt nach V. Bayerle

$$L = [\text{Bi}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-30}$$

Die zur Fällung notwendige OH^- -Ionenkonzentration errechnet sich zu:

$$10^{-30} = 7 \cdot 10^{-13} \cdot [\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{OH}^-]^3 = 10^{-18}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-6} \quad = \text{pH } 8$$

D.h. erst ab pH 8 würde das Löslichkeitsprodukt von $\text{Bi}(\text{OH})_3$ überschritten werden.

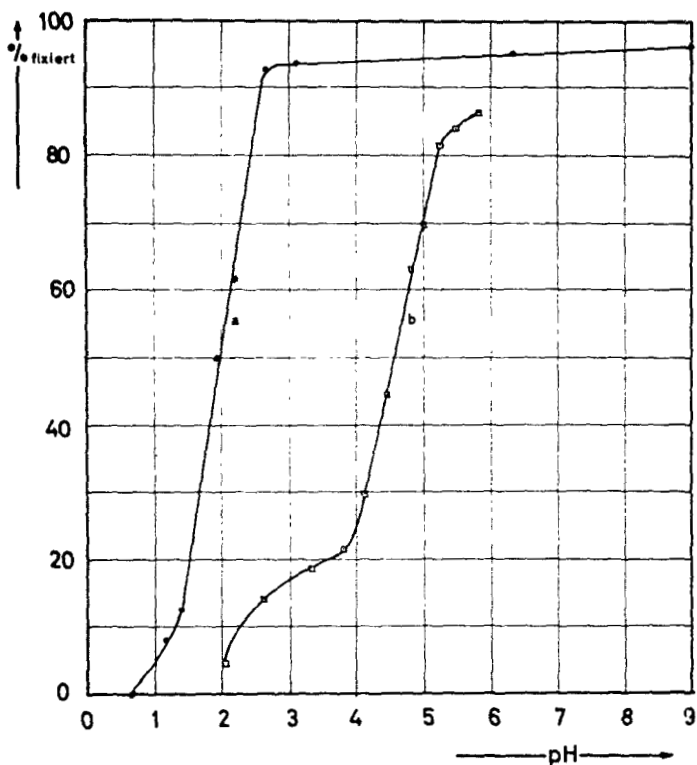


Abb. 6.1.2.1. pH-Abhängigkeit der Fixierung von Bi(III) (Bi-210) an Silikagel in HNO_3 (Kurve a) und in Acetatpuffer (Kurve b)

Kurve a) der Abb. 6.1.2.1. zeigt die fixierte Menge Bi-210 in Abhängigkeit vom pH-Wert. Schon bei pH 3 wurde über 90 % der angebotenen Bi^{3+} -Ionenmenge fixiert. Oberhalb pH 3 stieg die fixierte Menge dann nur noch langsam an. Selbst bei pH 9 ließ sich noch keine vollständige Adsorption feststellen.

6.1.2.2. Die pH-Abhängigkeit der Fixierung von Bi-210 an Silikagel im Puffersystem NaAc/HAc

Die Anwendung eines Puffersystems bei Versuchen mit Bi-210 ist nicht notwendig zum Abfangen von H^+ -Ionen; denn das Freiwerden von H^+ -Ionen beim Transport von Kationen durch eine Silikagelsäule kann das Verhalten von Bi-210 nicht beeinflussen, da die gemessene pH-Depression den pH-Wert 3 in keinem Fall unterschritt. (Siehe Abschnitt 3.3.)

Um jedoch festzustellen, ob die Anwesenheit von Fremdelektrolyten (Na^+ -Ionen) zu einer Veränderung der fixierten Bi^{3+} -Menge führen kann, wurde der Bi^{3+} -Austausch auch in Pufferlösungen untersucht. Weiterhin erlaubt die Verwendung von Pufferlösung bei der Ausarbeitung einer chromatographischen Trennung die Wahl definierter Bedingungen bezüglich Ionenstärke, pH-Wert und Komplexbildung.

Bei den Versuchen wurde je 0,5 ml der trägerfreien Standardlösung in 25 ml Pufferlösung mit je 1 g Silikagel 30 Min. geschüttelt. Das Verhältnis Lösung zu Gel betrug hier 25,5 ml/g.

Kurve b) der Abb. 6.1.2.1. zeigt die Abhängigkeit der fixierten Bi-210-Menge vom pH-Wert im Puffersystem NaAc/HAc. Dabei kann die gleiche Feststellung wie bei Pb^{2+} und Tl^+ gemacht werden, daß die Verwendung von Pufferlösungen die Fixierungsbedingungen entscheidend beeinflussen. Aus ungepufferten Lösungen war schon bei pH 3 die Gleichgewichtsmenge Bi^{3+} fixiert, während dieser Zustand in Anwesenheit von NaAc/HAc erst bei $pH > 5$ erreicht wird. Die Erhöhung des fixierten Anteils läuft parallel mit der Zunahme der Na^+ -Ionenkonzentration bzw. der Abnahme der H^+ -Ionenkonzentration in der Pufferlösung. Das Verhältnis NaAc/HAc wird ja bei pH-Werterhöhung laufend vergrößert.

Neben einer einfachen pH-Abhängigkeit der Fixierung sind für die Kurve zwei andere Deutungen möglich:

1. Primär werden die Na^+ -Ionen der Pufferlösung gegen H^+ -Ionen des Gels ausgetauscht; denn in Abschnitt 3.1. konnte gezeigt werden, daß auch im sauren pH-Bereich (pH 3 bis 8) eine meßbare Austauschkapazität für Na^+ -Ionen (ca. 10^{-1} mval Na^+ /g Gel) vorliegt. Dieser Wert ist wesentlich größer als es der vorhandenen trägerfreien Bi-210-Menge entspricht, so daß in einer Folgereaktion die primär fixierten Na^+ -Ionen gegen Bi^{3+} -Ionen ausgetauscht werden können. Die Austauschrate Na^+ gegen Bi^{3+} wird demnach

umso größer sein, je mehr Na^+ -Ionen primär ausgetauscht wurden. Das Verhältnis Na^+ -Ionen zu H^+ -Ionen der Essigsäure wurde bei der Bereitung der Pufferlösungen von 1/19 auf 19/1 erhöht. Gleichlaufend mit der Erhöhung dieses Verhältnisses steigt die fixierte Menge an Bi^{3+} .

2. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit besteht in der Annahme eines anionischen Wismutacetatokomplexes. Aus reiner Essigsäure wurden nur 5 % Bi-210 fixiert, während aus reiner NaAc-Lösung unter gleichen Bedingungen 87 % Bi-210 fixiert wurden. In dem Maße, wie NaAc zugesetzt wird, nimmt die H^+ -Ionenkonzentration bei gleichbleibender Acetationenkonzentration ab und damit auch die Bildung einer anionischen Spezies. Die Fixierung wird dadurch größer.

6.1.3. Zeitabhängigkeit der Fixierung von Bi-210 an Silikagel

Zum Vergleich mit den analogen Versuchen bei Pb^{2+} und Tl^+ wurde der zeitliche Ablauf der Fixierungsreaktion von Bi-210 an Silikagel untersucht. Dazu wurden Bedingungen gewählt, bei denen noch keine 100 %ige Fixierung erfolgt.

Zur Bereitung einer entsprechenden Lösung wurden 5 ml der Bi-210-Lösung mit 245 ml doppelt destilliertem Wasser verdünnt. Durch Zugabe einiger Tropfen NaOH wurde ein pH-Wert von 2,25 eingestellt. Je 25 ml dieser Lösung wurden dann mit je 1 g Silikagel verschiedene Zeiten geschüttelt.

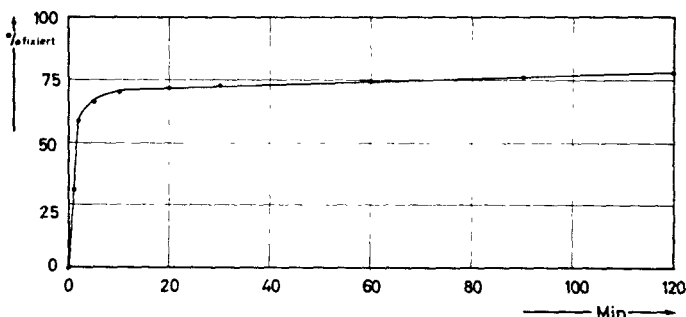


Abb. 6.1.3.A. Zeitabhängigkeit der Fixierung von Bi-210 an Silikagel

In Abb. 6.1.3.A. ist die fixierte Menge Bi-210 in Abhängigkeit von der Schütteldauer aufgetragen. Dabei kann das gleiche Verhalten wie für Pb(II) und Tl(I) festgestellt werden: die fixierte Menge steigt während der ersten Minuten auf den Gleichgewichtswert an und erhöht sich dann nur noch geringfügig infolge Diffusion in die Poren des Gels.

6.1.4. Einfluß der Pufferkonzentration auf das Verhalten von Bi-210
an Silikagel

Um Hinweise auf den Fixierungsmechanismus zu bekommen, erwiesen sich Austauschmessungen im Falle des Tl(I) und Pb(II) gegen Na^+ - und NH_4^+ -Ionen als günstig. Bei Bi-210 besteht die Möglichkeit, den Einfluß der Pufferlösung auf schon fixiertes Bi und im Hinblick auf den Fixierungsvorgang zu untersuchen, da Bi(III) bereits im sauren Gebiet (pH 5 bis 6) merklich adsorbiert wird. (pH-Bereich des Puffersystems HAc/NaAc)

6.1.4.1. Die Fixierung in Abhängigkeit von der Pufferkonzentration

Die Versuche wurden in NaAc-Lösungen verschiedener Konzentrationen durchgeführt. Dabei erstreckte sich der Konzentrationsbereich von 10^{-3} bis 2 m. Je 25 ml der NaAc-Lösung wurden mit je 1 g Silikagel und 0,5 ml Standardlösung 30 Min. geschüttelt.

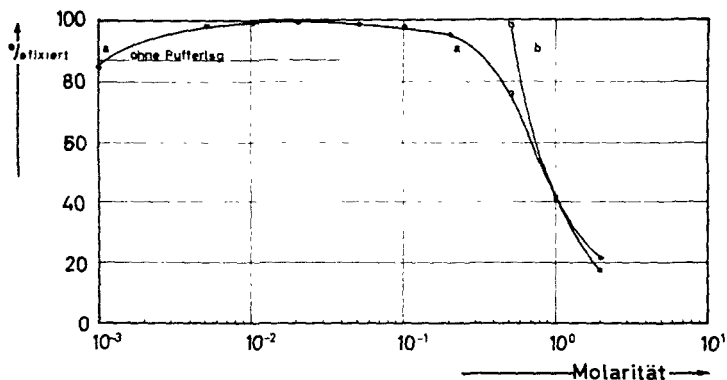


Abb. 6.1.4.1.A. Einfluß der Pufferkonzentration auf die Fixierung und die Verdrängung von Bi-210

Kurve a) der Abb. 6.1.4.1.A. zeigt, daß bei Erhöhung der NaAc-Konzentration von 10^{-3} auf 10^{-2} m die fixierte Bi-210-Menge zunächst ansteigt. Daran schließt sich ein Konzentrationsbereich an (10^{-2} bis 10^{-1} m), in dem die

fixierte Menge unabhängig von der Pufferkonzentration ist. Oberhalb 10^{-1} m nimmt dann die fixierte Menge schnell mit steigender NaAc-Konzentration ab. Um den ersten Anstieg der Kurve zu deuten, wurde die fixierte Menge Bi-210 bei der NaAc-Konzentration 0 m, d.h. in Wasser gemessen. Dabei zeigte sich, daß dieser Wert mit dem für die 10^{-3} m NaAc-Lösung übereinstimmte. Daraus kann geschlossen werden, daß der Anstieg auf die nicht ausreichende Pufferkapazität der 10^{-3} m Lösung zurückzuführen ist, die in diesem Konzentrationsbereich keine identischen pH-Bedingungen zuläßt. Für das Gebiet oberhalb 0,2 m ergibt sich bei Bi-210 das gleiche Verhalten wie bei Pb(II) und Tl(I): Mit zunehmender Pufferkonzentration nimmt die fixierte Menge ab.

6.1.4.2. Austausch von an Silikagel fixiertem Bi-210 gegen Na^+ -Ionen der Pufferlösung

Wenn der Fixierung von Bi-210 ein Austausch-Mechanismus zugrunde liegt, muß die umgekehrte Reaktion, der Austausch von Bi(III) gegen Na^+ -Ionen, ebenfalls feststellbar sein. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde Silikagel in 0,02 m NaAc-Lösung mit Bi-210-Ionen beladen (Schüttelzeit 30 Min.). Nach dem Abfiltrieren und kurzem Auswaschen mit Wasser wurde das Gel wieder quantitativ in den Glaskolben zurückgebracht und erneut 30 Min. mit NaAc-Lösungen bestimmter Konzentrationen geschüttelt. Anschließend wurde nach der Filtration die Aktivität der überstehenden Lösung gemessen und hieraus der noch am Gel verbliebene Anteil Bi-210 errechnet.

Kurve b) der Abb. 6.1.4.1.A. zeigt die noch am Gel verbliebene Bi-210-Menge in Abhängigkeit von der Pufferkonzentration. Dabei kann eine gute Übereinstimmung mit der Fixierungskurve (Kurve a) beobachtet werden. Lediglich unterhalb der Konzentration 0,6 m tritt eine Hysterese auf: aus 0,5 m NaAc-Lösungen wird zwar 75 % Bi-210 fixiert; die gleiche Lösung ist aber nicht in der Lage, fixiertes Bi(III) (Bi-210) gegen Na^+ -Ionen auszutauschen. Unter Hysterese wird hier der Unterschied der Geschwindigkeiten verstanden, mit denen die Austauschvorgänge ablaufen.

Für die Ablösung von Bi-210 können drei Faktoren verantwortlich sein:

1. die Selektivität des Gels für Alkaliionen
2. die Acetationenkonzentration
3. die Gesamtionenkonzentration

6.1.4.3. Austauschversuche des Bi-210 gegen Alkaliionen in Nitratlösungen

Um festzustellen, ob die Alkaliionenstärke die Desorption der Bi-210-Ionen von Silikagel bewirkt, wurde jeweils 1 g Silikagel mit Bi-210 beladen, (30 Min. in 0,05 m NaAc geschüttelt) und nach dem Filtrieren mit 25 ml 1 m Nitratlösungen der Alkalimetalle Li, Na, K, Rb und Cs geschüttelt. Dabei zeigte sich, daß nur RbNO_3 einen Anteil von ca. 7 % Bi-210 verdrängen konnte. Die übrigen Alkalinitrate lösten kein Bi-210 vom Silikagel herunter oder nur einen Betrag (0,5 bis 0,7 %), der noch innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode lag.

Durch die Versuchsreihe konnte geklärt werden, daß weder die Alkaliionenkonzentration noch die Gesamtionenkonzentration die Ablösung des Bi-210 hervorrufen. Deshalb wurde untersucht, inwieweit die Acetationenkonzentration eine Ablösung bewirkt.

6.1.4.4. Verdrängung des Bi(III) (Bi-210) durch Acetate

Die Versuche wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie im vorigen Abschnitt. Nur wurde hier mit 1 m Lösungen einiger zugänglicher Acetate 30 Min. geschüttelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt. Der pH-Wert der einzelnen Lösungen wurde mit Eisessig auf 5,50 eingestellt.

Kation	% gelöst	% noch fixiert
Na^+	77,5	22,5
K^+	79,5	20,5
NH_4^+	77,0	23,0
Ba^{2+}	66,5	33,5
Mn^{2+}	45,5	54,5
Zn^{2+}	48,7	51,7
Cd^{2+}	8,3	91,7

Tabelle 6.1.4.4.A.

Der Tabelle kann entnommen werden, daß die Acetate der Alkalimetalle am stärksten Bi(III) (Bi-210) vom Gel verdrängen. Die Beträge sind untereinander gut übereinstimmend.

Um den pH-Wert 5,50 einzustellen, waren unterschiedliche Mengen Essigsäure erforderlich, so daß der unterschiedliche Einfluß der einzelnen Elemente vielleicht auf den nicht einheitlichen Gehalt an Essigsäure zurückzuführen ist. Durch Zusatz gleicher Essigsäuremengen läßt sich aber der pH-Wert in den einzelnen Proben nicht konstant halten. Um beide Effekte zu berücksichtigen, wurden bei einer weiteren Versuchsreihe die pH-Werte auf 4,50 eingestellt. Das erforderte für die einzelnen Acetate vergleichbare Essigsäuremengen.

Tabelle 6.1.4.4.B. enthält die Werte für die Ablösung durch einige Acetate bei pH 4,50.

Kation	% gelöst	% noch fixiert
Na ⁺	79,5	20,9
K ⁺	79,1	20,9
NH ₄ ⁺	79,0	21,0
Ca ²⁺	75,0	25,0
Ba ²⁺	70,6	29,4
Mn ²⁺	76,5	23,5
Zn ²⁺	71,8	28,2
Cd ²⁺	64,8	35,2
Pb ²⁺	51,3	48,7

Tabelle 6.1.4.4.B. Ablösung von Bi-210 von Silikagel durch einige Acetate bei pH 4,50

Den Werten dieser Tabelle kann entnommen werden, daß mit Ausnahme von Cd²⁺ und Pb²⁺ ein vergleichbarer Anteil Bi-210 durch die Acetate vom Gel gelöst wurde. Die Werte für die Alkaliacetate stiegen nur noch geringfügig gegenüber den Versuchen bei pH 5,50, so daß man aus den Ergebnissen schließen kann, daß die Ablösung auf die Acetationenkonzentration zurückzuführen ist und von der Wahl der Kationen unabhängig ist. Die Reaktion führte in allen Fällen zu einem Gleichgewicht (ca. 75 % gelöst). Eine vollständige Verdrängung gelang jedoch in keinem Fall.

6.1.5. Die Fixierung wägbarer Mengen Bi(III) (Bi-210) an Silikagel

Die Herstellung von Lösungen mit wägbaren Bi(III)-Mengen für die vorgesehenen Versuche bereitet Schwierigkeiten, da das Bi^{3+} -Ion in wässriger Lösung stark zur Hydrolyse neigt. Die Acidität einer solchen Lösung darf wegen der begrenzten Pufferkapazität einer 0,2 m Pufferlösung nicht zu hoch sein, muß aber auf der anderen Seite ausreichen, um das Ausfallen basischer Wismutnitate zu verhindern.

Zur Bereitung einer klaren Wismutnitratlösung wurde Bi_2O_3 in überschüssiger HNO_3 gelöst. Dann wurde die Lösung annähernd bis auf das gewünschte Volumen verdünnt. Unter starkem Rühren wurde tropfenweise konz. NH_3 zugesetzt. Dabei trat momentan Fällung eines weißen, flockigen Niederschlages ein, der sich jedoch nach kurzer Zeit wieder löste. Während dieser Vorgänge wurde der pH-Wert laufend gemessen. Die Zugabe von NH_3 ließ sich bis zum pH-Wert 0,40 bis 0,46 fortsetzen, ohne daß eine bleibende Fällung eintrat. In einer solchen Lösung bildete sich selbst bei längerer Aufbewahrung keine Trübung, die auf die Bildung basischer Nitrate hätte schließen lassen.

Als diese Lösung mit Bi-210 indiziert werden sollte, stellte sich heraus, daß man die Indizierung nicht einfach durch Zugabe von Bi-210 durchführen kann, obwohl das Bi-210 ebenfalls in einer salpetersauren, kationischen Form vorlag. (Lösen von elektrolytisch abgeschiedenem Bi-210 in HNO_3). Das chemisch unterschiedliche Verhalten des trägerfreien Bi-210 und des wägbaren Wismuts machte also einen Prozeß notwendig, der beide Spezies in die gleiche chemische Form überführt.

Zur Herstellung einer indizierten, trägerhaltigen Wismutlösung wurde die entsprechende Menge $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung mit Bi-210 versetzt und mehrmals mit je 5 ml konz. HNO_3 zur Trockene eingedampft. Dann wurde die Lösung wieder wie oben durch Zugabe von NH_3 auf pH 0,4 gebracht.

6.1.5.1. Einfluß der Pufferkonzentration auf die Fixierung wägbarer Bi(III) (Bi-210)-Mengen

Bei den Versuchen mit trägerfreiem Bi-210 hatte sich gezeigt, daß die fixierten Mengen stark von der Pufferkonzentration abhängen. Es mußte geprüft werden, ob dieses Verhalten auch für wägbare Bi-Mengen zutrifft.

Pro Probe wurden $73,5 \cdot 10^{-6}$ g Bi(III) (Bi-210) eingesetzt und mit verschiedenen konzentrierten HAc/NaAc -Pufferlösungen auf pH 5 gebracht. Die Ergebnisse

sind in Abb. 6.1.5.1.A. aufgetragen. Der Kurvenverlauf ist analog dem für trägerfreies Bi-210 (siehe Abb. 6.1.4.1.A.).

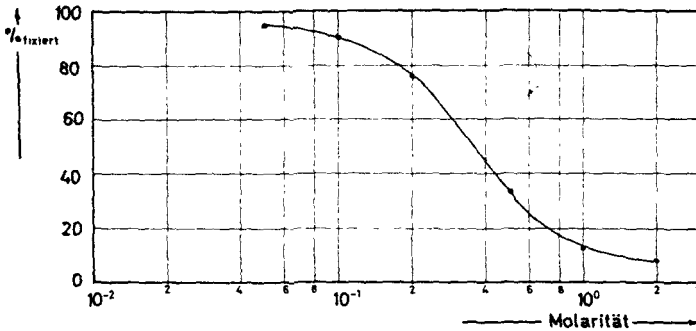


Abb. 6.1.5.1.A. Einfluß der Pufferkonzentration auf die Fixierung von Bi(III) (Bi-210) an Silikagel

6.1.5.2. Adsorptionsisotherme von Bi(III) (Bi-210) an Silikagel

Zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen ist es nicht möglich, durch steigende Mengen einer Standard-Bi(III)-Lösung die Konzentration in den Lösungen zu erhöhen, da die Pufferkapazität begrenzt ist. Die Folge wäre eine beträchtliche Verschiebung des pH-Wertes zum sauren Gebiet hin, so daß gleiche Fixierungsbedingungen nicht eingehalten werden können. Eine Erhöhung der Pufferkapazität durch Verwendung konzentrierter Pufferlösungen ist ebenfalls nicht möglich, da dann die Fixierung des Wismuts erheblich zurückgedrängt wird (siehe vorigen Abschnitt). Es war also erforderlich, die Aufnahme der Adsorptionsisotherme in einzelnen Abschnitten durchzuführen. Dazu mußten mehrere verschieden konzentrierte Standardlösungen markiert werden.

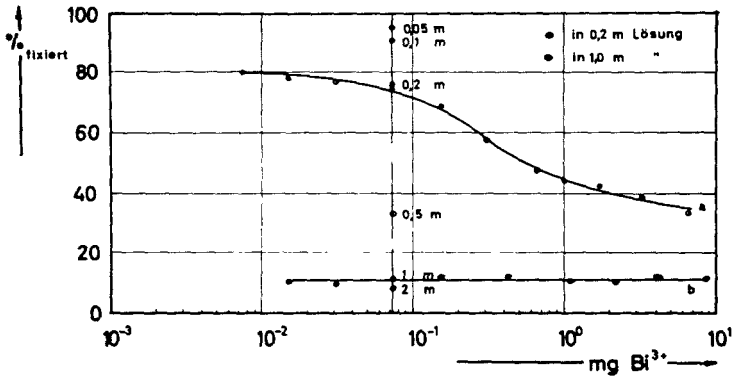


Abb. 6.1.5.2.A. Abhängigkeit der fixierten Bi(III) (Bi-210)-Menge von der Gleichgewichtskonzentration in 0,2 und 1 m Lösung

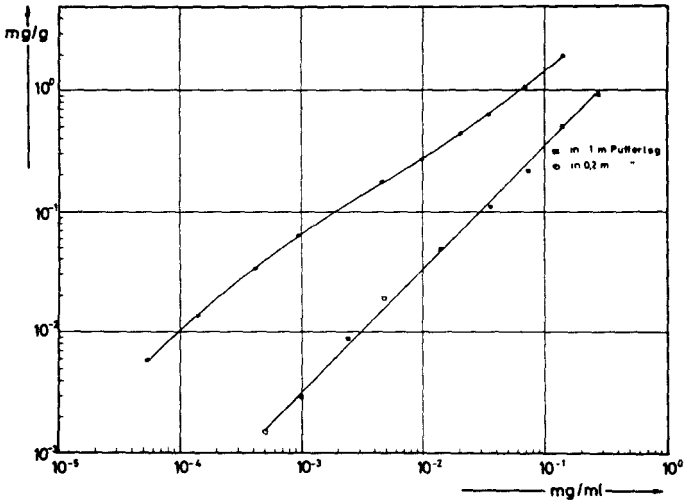


Abb. 6.1.5.2.B. Adsorptionsisothermen für Bi(III) (Bi-210) an Silikagel in 0,2 und 1 m Pufferlösung

Abb. 6.1.5.2.A. zeigt die fixierte Menge Bi(III) (Bi-210) in Abhängigkeit von der Bi(III)-Konzentration in Lösung für 0,2 m Pufferlösung (Kurve a) und für 1 m Pufferlösung (Kurve b). Die vertikale Linie bei $73,5 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ veranschaulicht noch einmal deutlich den Einfluß der Pufferkonzentration auf die Fixierung von Bi(III). Den Kurven a und b der Abb. 6.1.5.2.A. wurden die Werte für die Adsorptionsisotherme entnommen. In beiden Versuchsreihen wurde keine Sättigungsbeladung erreicht (siehe Abb. 6.1.5.2.B.). Die Kapazität des Silikagels ist für Bi(III) also größer als 1 mg/g Gel. Die Adsorptionsisotherme in 1 m Pufferlösung ist eine Gerade mit dem Steigungswert 1. Ein Vergleich der Isothermen zeigt wieder den Einfluß der Acetationen auf die fixierte Menge Bi(III): bei gleicher Bi(III)-Konzentration in Lösung wurde aus der 1 m Pufferlösung stets weniger Bi am Gel fixiert als aus der 0,2 m Pufferlösung.

6.2. Untersuchungen im offenen System

Die Ergebnisse der batch-Versuche ließen sich bei den Ionen Tl(I) und Pb(II) qualitativ auf die Säulenversuche übertragen: eine Erhöhung der Adsorptionswerte im batch-Verfahren hatte eine Verzögerung der Transportgeschwindigkeit in der Säule zur Folge. Im folgenden wurde die Abhängigkeit der Transportgeschwindigkeit für Bi-210 vom pH-Wert und von der Konzentration des Transportmittels untersucht.

6.2.1. Abhängigkeit der R_f -Werte für Bi-210 vom pH-Wert

6.2.1.1. im Puffersystem HAc/NH₄Ac

Die Versuchsreihe wurde analog 4.2.1. und 5.2.1. durchgeführt. Es wurde immer dieselbe Säule (Länge 15 cm, Durchmesser 1,3 cm) verwendet. Die Bereitung der Pufferlösung erfolgte durch Verdünnen 2m Standardlösungen mit doppelt destilliertem Wasser. Pro Versuch wurde 0,5 ml der aktiven Bi-210-Lösung aufgegeben. Das Eluat wurde nach Überschreiten des Retentionsvolumens der Säulenordnung in 0,5 ml-Fractionen aufgefangen und nach dem Eindampfen gemessen.

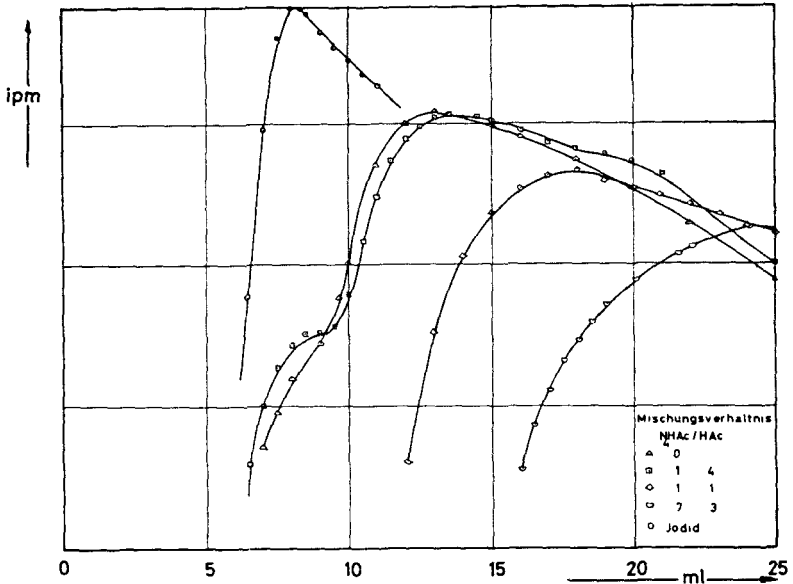


Abb. 6.2.1.1.A. Elutionskurven für Bi-210 im Puffersystem HAc/NH₄Ac

Abb. 6.2.1.1.A. zeigt die Elutionskurven für Bi-210. Gleichzeitig wurde wieder Jodid (J-131) als Bezugssubstanz verwendet. Dabei kann wieder deutlich beobachtet werden, wie bei zunehmendem pH-Wert die Elutionsmaxima flacher und breiter werden und sich zu höheren Elutionsvolumina hin verschieben. Dies zeigt analog Abb. 6.1.2.1. eine Verstärkung der Wechselwirkung "Bi(III)-Silikagel" mit zunehmendem pH-Wert. Aus den Elutionswerten der Maxima wurden die R_B -Werte errechnet und in Abb. 6.2.1.1.B. gegen den pH-Wert aufgetragen (Kurve a)

6.2.1.2. im Puffersystem HAc/NaAc

Diese Untersuchung wurde durchgeführt, um festzustellen, ob in Na⁺-haltigen Lösungen eine stärkere Verzögerung als in NH₄⁺-haltigen Lösungen auftritt. Die Vermutung stützt sich auf die analogen Ergebnisse bei Tl(I) und Pb(II) an Silikagelsäulen.

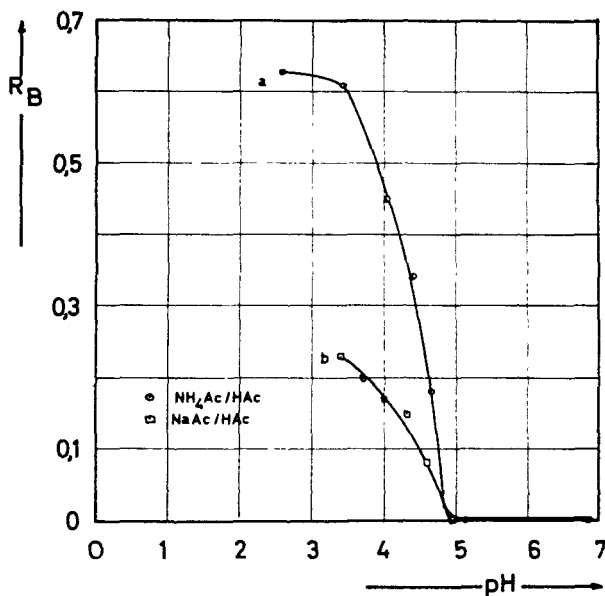


Abb. 6.2.1.2.B. R_B -Werte in Abhängigkeit vom pH-Wert für Bi(III) (Bi-210) in zwei Puffersystemen

Kurve b) der Abb. 6.2.1.2.B. zeigt die R_B -Werte für Bi(III) (Bi-210) im Puffersystem HAc/NaAc in Abhängigkeit vom pH-Wert. Dabei kann in Übereinstimmung mit den entsprechenden Ergebnissen bei Pb(II) und Tl(I) festgestellt werden, daß die Na^+ -Ionen weniger mit Silikagel in Wechselwirkung treten als die NH_4^+ -Ionen: Bi(III) kann also bei Verwendung von Na^+ haltigen Pufferlösungen dadurch stärker vom Gel zurückgehalten werden. Die Transportgeschwindigkeit von Bi^{3+} -Ionen durch Silikagelsäulen wird kleiner

6.2.2. Abhängigkeit der R_B -Werte für Bi^{3+} (Bi-210) von der Pufferkonzentration

Den Einfluß der Pufferkonzentration auf die Transportgeschwindigkeit von Bi-210 durch Silikagelsäulen zeigt Abb. 6.2.2.A. Das Mischungsverhältnis HAc/NaAc betrug 9/1. Der Kurve kann entnommen werden, daß eine Erhöhung der Konzentration von 0,2 auf 2 m die relative Transportgeschwindigkeit um den Faktor 3 erhöht.

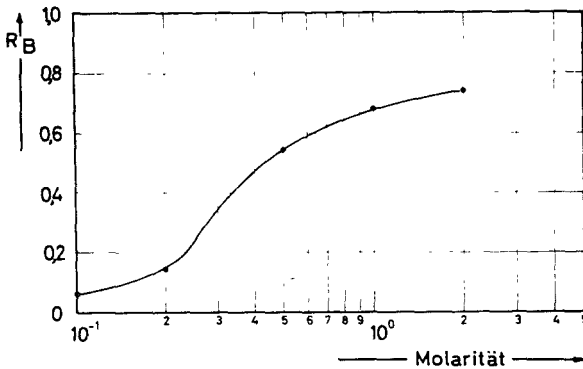


Abb. 6.2.2.A. R_B -Werte für Bi-210 in Abhängigkeit von der Pufferkonzentration

7. Trennung des Systems Pb-212/Bi-212/Tl-208
(ThB)/(ThC)/(ThC")

Nachdem die einzelnen, für eine chromatographische Trennung wichtigen Parameter bestimmt worden waren, ergab sich die Möglichkeit, durch geeignete Wahl der Lösungsgenossen die Elemente Pb, Bi und Tl an einer Silikagelsäule zu trennen. Als Radionuklide wurden die Th-Folgeprodukte Pb-212 (ThB), Bi-212 (ThC) und Tl-208 (ThC") gewählt, um durch Aufnahme der Abfallskurven der Aktivität im Eluat eine Aussage über den Trennfaktor zu erhalten.

Die Grundlage für die Auftrennung dieses Mutter-Tochter-Enkel-Systems bildet die pH-Abhängigkeit der R_B -Werte für die betrachteten Ionen. Da bei allen drei Ionen im Puffersystem $\text{HAc}/\text{NH}_4\text{Ac}$ eine größere Transportgeschwindigkeit festgestellt wurde als im Puffersystem NaAc/HAc wurde dieses Transportmittel verwendet, um die Elutionsvolumina möglichst klein zu halten. Die Konzentration der Pufferlösung betrug wie bei den oben beschriebenen Versuchen 0,2 m.

Abb. 7.A. zeigt die R_B -Werte für ThB, ThC und ThC" in Abhängigkeit vom pH-Wert im Puffersystem $\text{HAc}/\text{NH}_4\text{OH}$. Den Kurven kann entnommen werden, daß bei pH 10 alle drei Nuklide festgehalten werden. Daran schließt sich ein Bereich von pH 9,8 bis 7,4 an, in dem eine Trennung Tl-208 von Pb/Bi-212 möglich ist. Der R_B -Wert für Tl-208 erreicht hierbei einen Wert von 0,3, d.h. es muß mit erheblichen Elutionsvolumina für Tl-208 gerechnet werden. Von pH 7,4 bis 5,6 nimmt die Transportgeschwindigkeit von Pb-212 auf ihren Maximalwert ($R_B = 0,86$) zu, während Bi-212 noch nicht transportiert wird ($R_B = 0$). Der Transport des Bi-212 setzt erst unterhalb pH 5,2 ein, so daß sich als Bedingungen für eine Trennung Pb-212/Tl-208 von Bi-212 der pH-Bereich 5,2 bis 5,6 ergibt. Die Grundkonzeption der Trennung besteht aus folgenden Verfahrensschritten:

1. Aufgabe von ThB (Pb-212) mit seinen Folgeprodukten auf eine Silikagelsäule, die mit $\text{HAc}/\text{NH}_4\text{Ac}$ auf pH 5,2 bis 5,6 gebracht wurde.
2. Elution der gesamten ThB-Menge mit der Pufferlösung.
3. Abwarten der Gleichgewichtseinstellung des Tl-208 mit Bi-212 (30 Min!)
4. Elution dieser Gleichgewichtsmenge ThC".

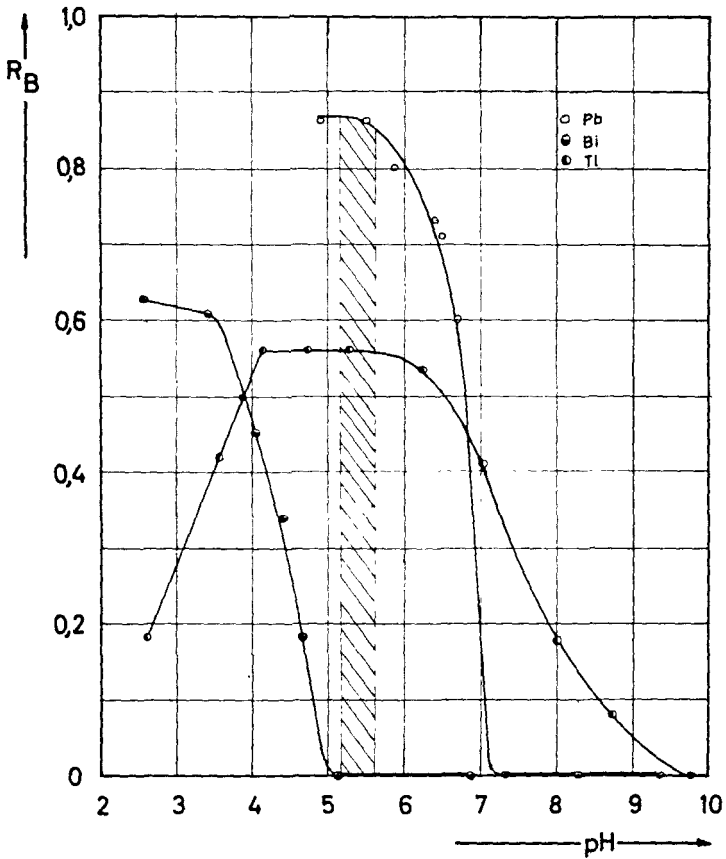


Abb. 7.A. R_B -Werte für Bi-212, Pb-212 und Tl-208 vom pH-Wert im Puffersystem $\text{HAc}/\text{NH}_4\text{Ac}/\text{NH}_4\text{OH}$

Für die Versuche wurde eine Säule aus Pyrexglas verwendet (Länge 7 cm, Durchmesser 1,4 cm), die mit dem in Abb. 3.3.A. gezeigten Niveaugefäßsystem versehen war. Zur Vorbereitung des Nuklidgemisches wurde das Eluat der "ThB-Kuh" (Abschnitt 5.1.1.) mehrmals mit HNO_3 bis fast zur Trockene eingedampft. Anschließend wurde mit doppelt destilliertem Wasser auf das gewünschte Volumen verdünnt. 0,5 ml dieser Lösung wurden dann auf die Säule aufgegeben und mit der entsprechenden Pufferlösung eluiert.

Versuch 1

0,5 ml der Standardlösung wurden bei pH 5,71 aufgegeben. Um das Pb-212 zu eluieren, wurde mit 20 ml Pufferlösung eluiert. Nach 30 Min. wurden mit der höchsten Tropfgeschwindigkeit (5 ml/Min.) 2 ml eluiert und der Aktivitätsverlauf in einem Flüssigkeitszählrohr während 75 Min. verfolgt. Dabei fiel die Aktivität bei halblogarithmischer Auftragung während drei Halbwertszeiten des Tl-208 ($T = 3,1$ Min.) linear ab und stieg nach Durchlaufen eines Minimums nach 24 Min. wieder an. Daraus folgte, daß sich im Eluat neben Tl-208 auch noch Pb-212 befand. Die Strahlung des Pb-212 wird durch die Wandung des Zählrohres völlig adsorbiert, so daß nur durch den Aktivitätsanstieg der Tochter Bi-212 auf das Vorhandensein von Pb-212 geschlossen werden konnte.

Versuch 2

Um die maximale Transportgeschwindigkeit des ThB auszunutzen, wurde der pH-Wert auf 5,32 gesenkt und nach Aktivitätsaufgabe mit 100 ml Pufferlösung dieses pH-Wertes eluiert. Nach 30 Min. wurden wiederum 7 bis 10 ml schnell eluiert. In diesem Fall wurde ein linearer Abfall über fünf Halbwertszeiten erhalten. Auch hier trat wieder nach Durchlaufen eines Minimums bei 30 Min. ein Aktivitätsanstieg auf (Halbwertszeit 60,5 Min.). Der Anstieg ist demnach auf noch vorhandenes Pb-212 zurückzuführen, das mit der Halbwertszeit des Bi-212 diese Aktivität nachbildet.

Versuch 3

Hier wurde versucht, durch Zugabe von Pb(II)-Träger die Elution des Pb-212 zu beschleunigen. Bei der Bereitung der Aktivität wurde so viel $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zugesetzt, daß die Trägerkonzentration 1 mg/ml betrug. Gleichzeitig wurde der pH-Wert nochmals, auf 5,22, herabgesetzt. Nach einem Elutionsvolumen von 100 ml wurde die Gleichgewichtseinstellung des Tl-208 mit Bi-212 abgewartet und dann wieder 5 ml schnell eluiert und der Aktivitätsabfall verfolgt. Hierbei konnte ein linearer Abfall (mit $T = 3,1$ Min.) über sieben Halbwertszeiten gemessen werden. Dann fiel die Aktivität mit der Halbwertszeit $T = 60,5$ Min. ab. Bei pH 5,22 wird offenbar schon etwas Bi-212 miteluiert, während kein Pb-212 mehr nachzuweisen war. Deswegen wurde im folgenden Versuch wieder der pH-Wert 5,32 gewählt.

7.2. Arbeitsvorschrift für die Trennung der Radionuklide
Pb-212/Bi-212/Tl-208 an einer Silikagelsäule

Zur Trennung dieses Systems wurde das an Salzsäure 2 m Eluat des organischen Austauschers zweimal mit HNO_3 bis fast zur Trockene eingedampft. Der Eindampfvorgang durfte nicht bis zur Trockene durchgeführt werden, da dann die organischen Abbauprodukte zu einer harzigen Masse polymerisieren und eine Weiterverwendung des Radionuklidgemisches unmöglich machten. Dann wurde die gewünschte Menge $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zugesetzt (1 mg/ml) und erneut zweimal bis fast zur Trockene eingedampft. Mit der entsprechenden Pufferlösung wurde auf 5 ml verdünnt und 0,5 ml dieser Lösung auf die Silikagelsäule aufgegeben, die zuvor mit der Pufferlösung auf den pH-Wert der Aufgabelösung gebracht worden war. Das Mischungsverhältnis betrug $\text{HAc}/\text{NH}_4\text{Ac} = 4/21$ (pH 5,32). Nachdem durch 100 ml Pufferlösung alles $\text{Pb}(\text{II})$ (Pb-212) eluiert war, wurden nach 30 Min. möglichst schnell 5 bis 7 ml eluiert und der Aktivitätsabfall verfolgt.

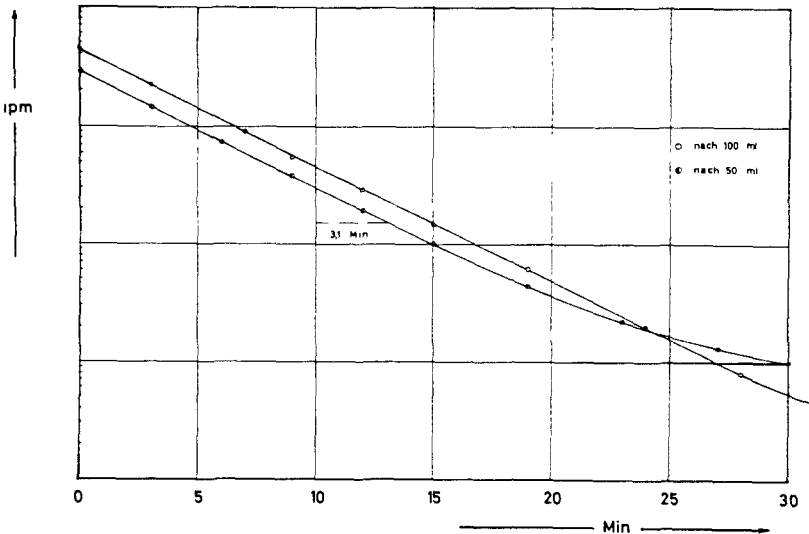


Abb. 7.2.A. Abfallskurven für Tl-208 (ThC'') nach 50 und 100 ml Elutionsvolumen

Abb. 7.2.A. zeigt die Abfallskurven für Tl-208 (ThC") nach 50 ml Pufferlösung (Kurve a) und nach 100 ml (Kurve b). Kurve b zeigt einen linearen Abfall über neun bis zehn Halbwertszeiten mit der Halbwertszeit von 3,1 Min.

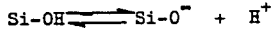
III. Diskussion der Ergebnisse

Die Wechselwirkung von Ionen mit Silikagel als Ionenaustauscher wurde nach zwei verschiedenen Methoden untersucht:

1. im batch-Verfahren
2. im Säulenverfahren

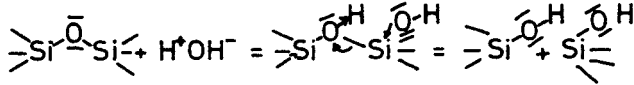
Zur Charakterisierung des Silikagels wurde eine Titrationskurve aufgenommen, bei deren graphischer Darstellung die Austauschkapazität (Val/g) gegen den pH-Wert aufgetragen wurde. Die erhaltene Kurve läßt sich sehr gut mit der eines organischen Ionenaustauschers vergleichen, der nebeneinander stark und schwach saure funktionelle Gruppen aufweist. Aus dem analogen Kurvenverlauf für organische Ionenaustauscher, die zwei verschiedenen funktionelle Gruppen enthalten, kann man schließen, daß Silikagel ebenfalls verschieden funktionelle Gruppen besitzt, die sich hinsichtlich ihrer Säurestärke unterscheiden. Die Dissoziation der schwach sauren SiOH-Gruppen wird erst im alkalischen Gebiet meßbar. ($pK = 9,8$)⁽¹⁰³⁾ Auch im sauren Gebiet unterhalb pH 7 wurde für Na⁺-Ionen eine Kapazität von 10^{-2} mval/g gemessen. Diese Kapazität blieb von pH 3 bis pH 8 konstant. (siehe Abb.3.1.B.)

Einen direkten Hinweis auf die Existenz von stark sauren H⁺-Ionen bildete der Verlauf des pH-Wertes beim Transport von Neutralsalzen durch eine Silikagelsäule in ungepufferten Lösungen. Kurz nach Überschreiten des Retentionsvolumens trat eine schnelle pH-Absenkung im Eluat auf, und der pH-Wert der Aufgabelösung wurde nur sehr langsam wieder erreicht. Am Gel fixierte H⁺-Ionen wurden durch die Kationen verdrängt. Durch Aufnahme von Durchbruchskurven konnte gezeigt werden, daß die Kationen tatsächlich später im Eluat erschienen als die H⁺-Ionen, so daß hier ein Kationenaustausch einwertiger Kationen (K⁺, Cs⁺) gegen H⁺-Ionen des Gels stattfand, der nicht auf die Dissoziation der SiOH-Gruppen zurückzuführen war. Durch die Vorbehandlung des Gels mit Säure ist der Austauscher Silikagel in die H⁺-Form überführt worden und besitzt dadurch sehr leicht austauschbare (stark-saure) H⁺-Ionen. Die Fixierung dieser H⁺-Ionen kann z.B. an den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs der Siloxanbrücken erfolgen. Im alkalischen Gebiet steigt die Kapazität durch zunehmende Dissoziation der SiOH-Gruppen;



an,

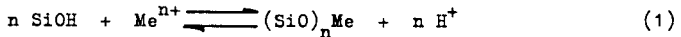
zusätzlich erfolgt eine Aufspaltung der Siloxanbrücken unter Bildung weiterer Si-OH-Gruppen.



Der isoelektrische Punkt (IEP) wurde aus den Titrationskurven durch Extrapolation ermittelt: Trägt man die bei der Titrationskurve erhaltenen pH-Verschiebungen als pH_{vor} (vor der Reaktion) gegen pH_{nach} (pH der Gleichgewichtslösung) auf, so ist der Schnittpunkt der erhaltenen Kurve mit der Geraden $\text{pH}_{\text{vor}} = \text{pH}_{\text{nach}}$ der IEP. Ein Schnittpunkt konnte nicht erhalten werden, doch ergab die Extrapolation der Kurve bis zur Geraden einen pH-Wert von ca. 3.

Anionenaustauscher-Eigenschaften von Silikagel konnten im Säulenversuch nachgewiesen werden durch die zunehmende Wechselwirkung der Anionen CrO_4^{2-} (Cr-51) und J^- (J-131) mit Silikagel bei steigender Säurekonzentration. Die Elutionsmaxima dieser Anionen wurden in Abhängigkeit von der Säurekonzentration flacher und breiter.

Der Kationenaustausch an Silikagel wurde mit den Ionen Tl(I), Pb(II) und Bi(III) unter Verwendung der Radionuklide Tl-204, Tl-208 (ThC"), Pb-212 (ThB) und Bi-212 (ThC), Bi-210 (RaE) untersucht. Der exakte Beweis für eine stöchiometrische Umsetzung der funktionellen Gruppen des Austauschers mit den Ionen in Lösung bis zu einem Gleichgewichtszustand ist die Beschreibung durch das Massenwirkungsgesetz (MWG). Die Reaktion der Ionen in der Lösung mit den SiOH-Gruppen kann man durch das Reaktionsschema (1) formulieren:



Für das Gleichgewicht gilt dann:

$$\frac{[(\text{SiO})_n \text{Me}] [\text{H}^+]^n}{[\text{SiOH}]^n [\text{Me}^{n+}]} = K \quad (2)$$

Als Verteilungskoeffizient wurde folgende Beziehung eingeführt:

$$\frac{[(\text{SiO})_n \text{Me}]}{[\text{Me}^{n+}]} = K_D \quad (3)$$

Darin bedeutet $[(\text{SiO})_n\text{Me}]$ die Konzentration der Metallionen pro g Gel
und $[\text{Me}^{n+}]$ die Konzentration der Metallionen pro ml Lösung.

Gleichung (2) wird dann zu

$$K = K_D \frac{[\text{H}^+]^n}{[\text{SiOH}]^n} \quad (4)$$

Für trägerfreie Kationenmengen kann die SiOH-Konzentration als konstant angesehen werden; sie darf in die Konstante miteinbezogen werden:

$$K_1 = K_D \cdot [\text{H}^+]^n \quad (5)$$

Bei logarithmischer Auftragung müssen Geraden entstehen, die dann eine lineare Abhängigkeit des $\log K_D$ vom pH-Wert zeigen:

$$\log K_D = -n \log \text{H}^+ + \log K_1 \quad (5a)$$

Um zu klären, ob dieser Abhängigkeit eine einfache Austauschreaktion zugrunde liegt, wählte Ahrlund⁽²⁾ auf ein spezielles Beispiel das MWG an. Im Falle des zweifach positiv geladenen Uranylions müßte der Steigungswert der Geraden $n = 2$ sein. Selbst unter Berücksichtigung der Aktivitätskoeffizienten erhielt er nur die Steigung 1,6. Diese Diskrepanz führte er auf die Ungenauigkeit zurück, mit der er die Aktivitätskoeffizienten bestimmen und abschätzen konnte.

In dieser Arbeit wurde die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten vom pH-Wert für die Ionen Bi(III), Pb(II) und Tl(I) gemessen. Dabei entstehen bei logarithmischer Auftragung Geraden verschiedener Steigung. (siehe Abb.III.A)

Es findet eine Reaktion der Ionen in Lösung mit den SiOH-Gruppen statt, die zu einer Verdrängung von H^+ -Ionen führt. Es ist jedoch nicht möglich, aus dem Steigungsmaß eine Äquivalenzbeziehung zwischen den freigesetzten H^+ -Ionen der SiOH-Gruppen und den Metallionen abzuleiten, da die Aktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt werden konnten. Weiterhin mußte durch die Verwendung 0,2 molarer Pufferlösungen mit Konkurrenzreaktionen der Kationen der Pufferlösung und den zu untersuchenden Kationen gerechnet werden. Der lineare Kurvenverlauf zeigt jedoch, daß auf die Vorgänge im geschlossenen System auch in Gegenwart von Pufferlösung das MWG angewandt werden kann.

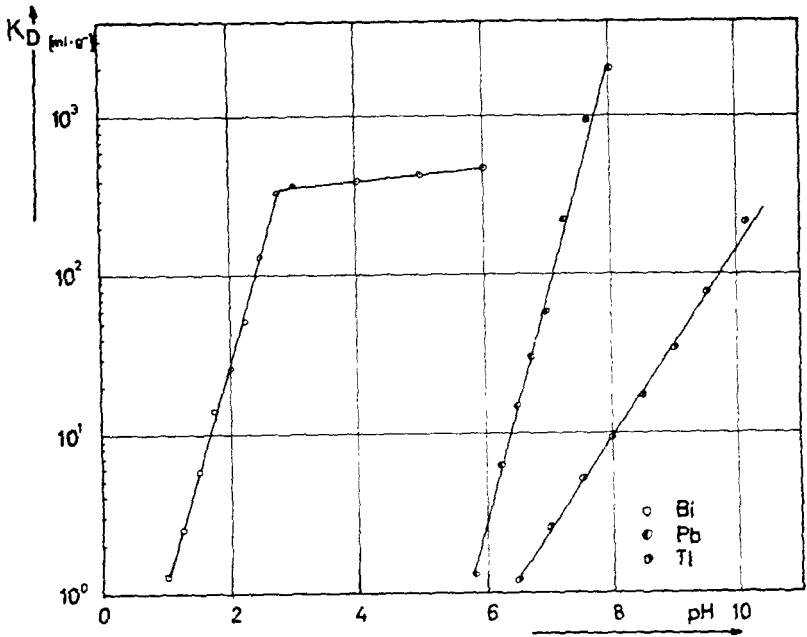


Abb. III. A. Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten K_D vom pH-Wert der Lösung für die Ionen Bi(III), Pb(II) und Tl(I)

Säulenversuche ergaben, daß im offenen System dieselben Bedingungen zu einer Verringerung der Transportgeschwindigkeiten führten, bei denen im batch-Versuch eine Erhöhung der fixierten Menge beobachtet wurde. Der Verteilungskoeffizient K_D und die relative Transportgeschwindigkeit R_B lassen sich durch folgende Beziehung mit einander verknüpfen:

$$K_D \sim \frac{1}{R_B} \quad \text{also} \quad K_D = \frac{K_2}{R_B} \quad (6)$$

D.h., große R_B -Werte entsprechen geringen Wechselwirkungen und damit kleinen Verteilungskoeffizienten.

Setzt man Beziehung (6) in die Gleichung (5a) ein, so erhält man

$$\log \frac{K_2}{R_B} = n \cdot \text{pH} + \log K_1 \quad (7)$$

mit $\log K_1 - \log K_2 = K_3$ ergibt sich die folgende einfache Gleichung einer Geraden:

$$\log \frac{1}{R_B} = n \cdot \text{pH} + K_3 \quad (7a)$$

Nach Gleichung (7a) müssen bei logarithmischer Auftragung wiederum Geraden entstehen, die die lineare Abhängigkeit des $\log R_B$ vom pH-Wert zeigen. (siehe Abb. III.B.)

Diese Diagramme verdeutlichen, daß die Fixierung bzw. die Verzögerung der Transportgeschwindigkeit bei demselben Kation stets mit zunehmendem pH-Wert größer wird. Es wurde hierbei weiterhin in Übereinstimmung mit Ahrland gefunden, daß die $\log D$ Kurven umso mehr zu niedrigeren pH-Werten verschoben wurden, je größer das Verhältnis zwischen Ladung und Größe des betrachteten Ions war:

$$\text{Tl(I)} \quad 1,49 \text{ \AA} \quad \frac{1}{1,49} = 0,67 \quad \text{Pb(II)} \quad 1,32 \text{ \AA} \quad \frac{2}{1,32} = 1,52$$

$$\text{Bi(III)} \quad 1,20 \text{ \AA} \quad \frac{3}{1,2} = 2,50$$

Eine meßbare Fixierung setzt also erst nach Überschreiten eines bestimmten pH-Wertes ein und erreicht dann je nach Affinität des Gels einen Maximalwert. Demnach können Ionen, deren Fixierungskurven ($\log K_D = n \cdot \text{pH} + \log K_1$) genügend weit von einander entfernt verlaufen, durch geeignete Wahl der pH-Werte getrennt werden.

Kinetische Untersuchungen erbrachten weitere Hinweise auf den Fixierungsmechanismus. Dabei wurde für alle drei Ionen das analoge Verhalten festgestellt: Schon während der ersten Minuten wurde das Austauschgleichgewicht Metallion/ H^+ -Ionen erreicht. Isotopenaustauschversuche von Tl/Tl-204 führten zum gleichen Ergebnis.

Austauschversuche gegen Na^+ - und NH_4^+ -Ionen zeigten den Einfluß der Fremdionenkonzentration (Puffer) auf die Wechselwirkung des Silikagels mit den untersuchten Ionen. Die im batch-Verfahren fixierte Menge bzw. die Transportgeschwindigkeit durch eine Silikagelsäule war stark abhängig von der Anwesenheit von Fremdkationen. Doch mußte in jedem Falle geklärt werden, inwieweit das Anion der Fremdsubstanz das Gleichgewicht beeinflusst.

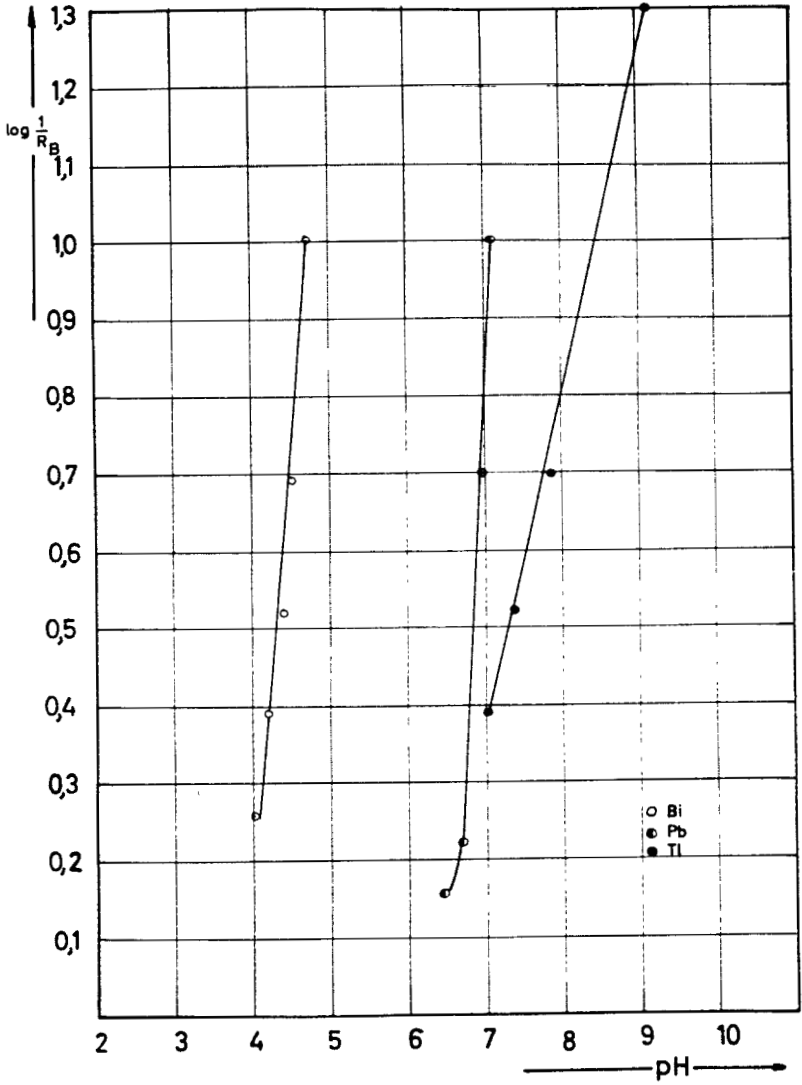


Abb. III.B. Abhängigkeit der $\log \frac{1}{R_B}$ -Werte vom pH-Wert

Für Tl(I) (Tl-204) konnte gezeigt werden, daß die Na^+ -Ionenkonzentration die Fixierung und auch die Verdrängung beeinflusst. Da aber bei Tl(I) unterhalb pH 4,2 im Puffersystem $\text{HAc}/\text{NH}_4\text{Ac}$ die fixierte Menge wieder zunahm (entsprechende Abnahmen der R_B -Werte), mußte für dieses Gebiet Komplexbildung angenommen werden. Die Bestimmung der Zusammensetzung des Komplexes erfolgte nach einer Ionenaustauschmethode, die schon zur Aufklärung anderer organischer Tl-Komplexe mit Erfolg angewandt wurde⁽⁶¹⁾. Es ergab sich ein Verhältnis Tl : Ac = 2 : 1; dem Komplex wurde daher die Zusammensetzung $[\text{Tl}_2\text{Ac}]^+$ zugeschrieben und als Beständigkeitskonstante $K_{\text{St}} = 17$, $\text{p}K_{\text{St}} = 1,23$ bei 20°C ermittelt.

Offenbar spielt also nicht nur das Vorhandensein von Hydroxokomplexen⁽⁶⁴⁻⁶⁹⁾ bei der Fixierung von Kationen an Silikagel eine Rolle, sondern man muß gleichzeitig die Bildung von Acetatokomplexen berücksichtigen, wenn in einem acetathaltigen Medium gearbeitet wird.

Für Bi(III) (Bi-210, Bi-212) konnte gezeigt werden, daß fixierte Bi(III)-Ionen durch Alkaliionen nicht verdrängt werden konnten. Durch Verwendung 10 verschiedener Acetate gelang es zu beweisen, daß die Ablösung des Bi(III) vom Gel auf die Gesamtaetationenkonzentration zurückzuführen war. Im Gegensatz zu Tl(I) nahm bei Bi(III) die Fixierung mit zunehmender Acetationenkonzentration a b; daher war hier mit dem Auftreten eines anionischen Bi(III)-Acetatokomplexes zu rechnen.

Aus dem Verhalten von Tl(I) und Bi(III) an Silikagel mußte geschlossen werden, daß kationische Acetatokomplexe ebenso bevorzugt an Silikagel fixiert werden wie lösliche Hydroxokomplexe und Amminkomplexe.

Für Pb(II) (Pb-212) sind die beobachteten Effekte schwieriger zu deuten. Der einfachen pH-Abhängigkeit der Fixierung sind auch hier weitere Vorgänge überlagert, die auf Komplexbildung schließen lassen. Bei Verwendung des Puffersystems $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{NH}_4\text{OH}$ läßt sich Pb(II) noch bei pH-Werten in Lösung halten, bei denen unter Verwendung von $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ als Puffer sofort weiße, schwerlösliche Bleiverbindungen ausfallen. Schon bei Zusatz geringer Mengen NH_4OH zur NH_4Ac -Lösung stieg die fixierte Bleimenge schnell an, obwohl keine Ausfällung beobachtet wurde. Wahrscheinlich bilden sich hier wiederum lösliche, basische Bleiacetate, in Form von kationischen Komplexen, die bevorzugt an Silikagel adsorbiert werden.

Analoge Ergebnisse für $\text{Ca(II)}^{(74)}$ legen den Schluß nahe, daß sich an der Oberfläche Bleisilikate bilden. Da die Fixierung von Pb(II) im Gegensatz zu Bi(III) erst im alkalischen Bereich stattfand, mußte mit einer teilweisen Rehydratation unter Bildung von niederkondensierten Kieselsäuren gerechnet werden, die dann mit Pb(II) -Ionen unlösliche Oberflächenverbindungen bilden.

Aus den beschriebenen Versuchen muß geschlossen werden, daß die Wechselwirkungen zwischen gelösten Ionen und Silikagel auf einen Ionenaustausch zurückzuführen sind. Der IEP des Austauschers Silikagel liegt in schwach saurem Gebiet. Bei pH-Werten kleiner IEP zeigt Silikagel das Verhalten eines Anionenaustauschers, bei pH-Werten größer IEP Eigenschaften eines Kationenaustauschers. Für den Austausch von Kationen ist entscheidend, in welcher chemischen Form diese Kationen vorliegen (freie Ionen oder kationische Komplexe).

Als praktische Anwendung der Austauschversuche wurden Trennvorschriften für die Ionen Bi(III) , Pb(II) und Tl(I) ausgearbeitet. Die Trennung wurde mit den Radionukliden Bi-212 (ThC) , Pb-212 (ThB) und Tl-208 (ThC'') auch bei Verwendung tragerfreier Mengen erprobt.

Aufgrund der Abb. 7.A. und III.B. ergibt sich für die Trennung des Systems Pb-212/Tl-208 von Bi-212 ein pH-Bereich von 5,2 bis 5,6, in dem Pb-212 noch mit der maximalen Geschwindigkeit transportiert wird, während Bi-212 am oberen Säulenende festgehalten wird. Durch quantitatives Eluieren des Pb-212 kann man zunächst eine Trennung Pb-212 von Bi-212 erzielen. Da in dem angegebenen pH-Bereich gleichzeitig auch das Tl-208 mit seiner höchsten Geschwindigkeit transportiert wird, kann man nach Gleichgewichtseinstellung (30 Min.) jeweils das nachgebildete Tl-208 eluieren.

Der Zusatz von Pb -Träger zum Radionuklidgemisch erwies sich als vorteilhaft. Das Pb (Pb-212) konnte dann durch 100 ml Pufferlösung quantitativ aus der Säule eluiert werden. Als Puffergemische wurden 0,2 m Lösungen des Systems $\text{NH}_4\text{Ac/HAc} = 21/4$ ($\text{pH} = 5,32$) eingesetzt. Vor Aufgabe des Radionuklidgemisches, das die zu trennenden Nuklide nur in kationischer Form enthalten darf, mußte die Säule mit der Pufferlösung ins Gleichgewicht gebracht werden.

Unter den angegebenen Bedingungen kann man in Intervallen reines Tl-208 eluieren, das über 9 Halbwertszeiten mit dem theoretischen Wert abfällt. Es gelang also, eine Silikagelsäule als Tl-208 -Generator " ThC' -Kuh" zu verwenden.

IV. Zusammenfassung

Die Fixierungsvorgänge von Ionen aus wässrigen Lösungen an Silikagel wurden für folgende Kationen untersucht:

Na^+ , K^+ , Cs^+ (Cs-137), $\text{Tl}^+/\text{Tl}^{3+}$ (Tl-204), Pb^{2+} (Pb-212) und Bi^{3+} (Bi-212 bzw. Bi-210).

Als Anionen wurden CrO_4^{2-} (Cr-51) und J^- (J-131) gewählt.

Die Untersuchungen wurden sowohl mit trägerhaltigen als auch trägerfreien Radionukliden durchgeführt.

1. Zur Charakterisierung des Silikagels wurde eine Titrationskurve aufgenommen. Sie ergab, daß der Gerüstsubstanz zwei Arten funktioneller Gruppen zugeschrieben werden müssen, die sich in ihrer Saurestärke unterscheiden. Demnach kann Silikagel als ein polyfunktioneller Kationenaustauscher vom schwach sauren Typ betrachtet werden.
2. Der isoelektrische Punkt (IEP) des Silikagels bei pH 3 konnte durch Extrapolation ermittelt werden.
3. Bei pH-Werten $<$ IEP zeigt Silikagel auch Wechselwirkungen mit Anionen. Es wurden die relativen Transportgeschwindigkeiten der Anionen Jodid und Chromat in Abhängigkeit von der Säurekonzentration ermittelt.
4. Bei pH-Werten $>$ IEP zeigt Silikagel das Verhalten eines Kationenaustauschers. Alkaliionen, die im Bereich pH 4 bis pH 7 nur bis zu einer Beladung von 10^{-5} Val/g Gel ausgetauscht werden, führen bei ihrer Fixierung zu einer meßbaren Verdrängung der H^+ -Ionen vom Gel. Deshalb war die Verwendung von Pufferlösungen notwendig, um bei konstanten pH-Werten arbeiten zu können.
5. Durch die Verwendung von Puffersubstanzen mußte mit Nebenreaktionen der auszutauschenden Ionen gerechnet werden:
 - a) Konkurrenz der Pufferkationen bei der Fixierung von Bi^{3+} , Pb^{2+} und Tl^+
 - b) Austausch von fixiertem Bi, Pb und Tl gegen die Kationen der Pufferlösung
 - c) Komplexbildung mit den Anionen der Pufferlösung

6. Es konnte durch Vergleich der drei Ionen gezeigt werden, daß nicht nur Hydroxokomplexe, sondern auch kationische Acetatokomplexe die Fixierungsvorgänge an Silikagel entscheidend beeinflussen. Das Verhalten von Tl^+ in acetathaltiger Lösung führte zu der Annahme eines kationischen Acetatokomplexes der Form $[Tl_2Ac]^+$
7. Bei der Anwendung des MWG wurde eine lineare Abhängigkeit der $\log K_D$ -Werte vom pH-Wert erhalten. Analog wurde bei Säulenversuchen eine lineare Abhängigkeit der $\log 1/R_B$ -Werte vom pH-Wert gefunden.
8. Die $\log K_D$ -pH-Wert-Kurven waren umso mehr zu niedrigeren pH-Werten verschoben, je größer das Verhältnis von Ladung zu Größe der Kationen war.
9. Kinetische Untersuchungen führten bei allen Ionen zum gleichen Ergebnis; Während der ersten Minuten der Kontaktzeit wurde das Austauschgleichgewicht erreicht.
10. Durch geeignete Wahl der pH-Bedingungen gelang die Trennung Pb-212 + Tl-208 von Bi-212 und Tl-208 von Bi-212. Dadurch wurde ein Tl-208-Generator ("ThC"-Kuh) möglich, der es gestattet, Tl-208 zu eluieren.

Eine Trennung Tl-208 von Pb-212 + Bi-212 ist ebenfalls möglich.

V. Literaturangaben

1. Abljaev, S.A. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 129 (1959) Nr.1
2. Ahrland, St. et al. Acta Chem. Scand. 14 (1960) 1059
3. Amphlett, C.B.,
Mc Donald, L.A. J. Inorg. Nucl. Chem. 6 (1958) 220
4. Baetsh, L., Délonghel, P. Bericht AED-Conf. (1962) 194/5
5. Bates, R.G. J. Res. Nat. Bur. Stand. R.P. 1837
(1947) 411
6. Boehm, H.P., Schneider, M. Z. anorg. allg. Chem. 316 (1962) 128
7. Boehm, H.P., Schneider, M. Z. anorg. allg. Chem. 301 (1959) 5/6, 326
8. Boehm, H.P., Schneider, M.
Arendt, F. Z. anorg. allg. Chem. 320 (1963) 43
9. Boehm, H.P., Kämpf, G. Z. Phys. Chem. Neue Folge 23 (1960) 257
10. Boehm, H.P., Gromes, W. Angew. Chem. 71 (1959) 65
11. Bolt, G.H. J. Phys. Chem. 61 (1957) 1166
12. Bower, J.R. Bericht IDO 14540 (1960)
13. Bower, V.E., Bates, R.G. J. Res. Nat. Bur. Stand. 51 (1953) 189
14. Bryant, K.G. J. Chem. Soc. (1952) 3017
15. Cetini, G., Ricca, F. Second U.N. International Conference on
the Peaceful Uses of Atomic Energy Genf
1956 A Conf. 15/P/1515
16. Cetini, G., Gambino, O. Atti acad. sci. Torino I classe Sci.
fis. Mat. e nat. 24 (1958) 59
17. Cetini, G., Ricca, F. Atti acad. sci. Torino I classe sci.
fis. mat. e nat. 21, 577 (1956/57)
18. Cetini, G., Ricca, F. C.A. 51 14464 i, ibid. 936 c
19. Dollimore, D., Heal, G.L. J. Appl. Chem. 12 (1962) 445
20. Eucken-Wicke Lehrbuch der physikalischen Chemie
Neunte Auflage 1958
21. Fauchere, J. Bull. Soc. Chim. France (1954) 253
22. French, C.M., Howard, J.P. Chem. Ind. (1956) 572
23. Fripiat, J.J.,
Uyterhoven, J. J. Phys. Chem. 66 , 800
24. Ganguhy, A.K. Science Culture 14 (1949) 337

25. Gans, R. Z. Mineral. Geol. Paläontol. 22 (1913) 699, 728
26. Gaudin, A.M., Fuerstenau, D.W. Trans. A.I.M.E. 202 (1955) 66
27. Glemser, O. Angew. Chem. 73 (1961) 785
28. Glemser, O., Rieck, G. Z. anorg. allg. Chem. 297 (1958) 179
29. Gleu, K., König, K.H., Wagner, H. Z. anorg. Chem. 290 (1957) 270
30. Graner, F., Sillen, L.G. Acta Chem. Scand. 1 (1947) 631
31. Greenburg, S.A. J. Phys. Chem. 60 (1956) 325
32. Griebach, R. Z. Elektrochem. 57 (1953) 147
33. Gromov, V.V., Spicyn, V. Atomnaya Energiya 14 (1963) 5, 491
34. Haissinsky, M. Elektrochemie des substances radioactives et des solutions extrêmement diluées Paris, Hermann u. Ci, Editeurs 1946
35. Hamer, W.J., Pinching, G.D. J. Res. Nat. Bureau Stand. 36 (1946) 47
36. Hansen, R.S. Bericht AECU 603
37. Hansen, R.S. Bericht AECU 842
38. Hansen, R.S., Gunnar, K. J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 4158
39. Hansen, R.S., Gunnar, K. J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 5043
40. Hayek, E. J. Chromatog. 2 (1959) 334
41. Herzog, Chem. N. 58 (1888) 129
42. Heston, W.M., Iler, R.K. J. Phys. Chem. 64 (1960) 147
43. Holm, F., Bailey, G.C., Clark, A. J. Phys. Chem. 61 (1959) 129
44. Holmquist, A. Svensk Kem. Tidskr. 48 (1936) 106
45. Hübschmann, U. Dipl. Arbeit Darmstadt 1955
46. Iler, R.K. The Chemistry of Silica and Silicates N.Y. (1955) Ithaca Cornell University Press
47. Johansen, P.G., Buchanan, A.S. J. Austr. Chem. Soc. 10 (1957) 398
48. Jones, G., Wood, L.A. J. Chem. Phys. 13 (1945) 106
49. Karraker, D.G. Bericht DP 228 (1957)

50. Kautsky, H., Weßlau, H. Z. Naturf. 9 b (1954) 569
51. Kerr, H.W. J. Am. Soc. Agr. 20 (1928) 309
52. Kishi, H. J. Chem. Japan 63 (1942) 715
53. Kishi, H. J. Chem. Japan 63 (1942) 724
54. Kishi, H. J. Chem. Japan 63 (1942) 734
55. Kishi, H. J. Chem. Japan 63 (1942) 740
56. Kishi, H. J. Chem. Japan 63 (1942) 878
57. Kiselev, A.V. Bericht AEC-tr-3750 (1957)
58. Kiselev, A.V. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 98 (1954) 3
59. Kiselev, A.V. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 106 (1956) 6
60. Klein, P.D. Anal. Chem. 34 (1962)
61. Koch, H., Pfrepper, G. Z. Naturf. 16 b (1961) 485
62. Kohlschütter, H.W., Best, P., Z. anorg. allg. Chem. 285 (1956) 236
Wirzing, G.
63. Kohlschütter, H.W., Z. anorg. allg. Chem. 292 (1957) 298
Kämpf, G.
64. Kohlschütter, H.W., Z. anorg. allg. Chem. 308 (1961) 190
Getrost, H., Miedtank, S.
65. Kohlschütter, H.W. Chimia (Switz.) 14 (1960) 285
66. Kohlschütter, H.W. Z. anal. Chem. 166 (1959) 262
67. Kohlschütter, H.W. Kolloid Z. 77 (1936) 229
68. Kohlschütter, H.W., Z. anal. Chem. 167 (1959) 264
Getrost, H.
69. Kohlschütter, H.W. Z. anal. Chem. 192 (1962) 381
Getrost, H., Miedtank, S.
70. Kohn, H., Taylor, E. Actes du deuxième Congrès International
de Catalyse Paris (1961) 1461
71. Kolhof, I.M., Stenger, V.A. J. Phys. Chem. 36 (1932) 2113
72. Kozowa, A. J. Inorg. Nucl. Chem. 21 (1961) 315
73. Kraus, K.A., Phillips, H.O., Genfer Paper C-9 P/1832
Carlson, T.A., Johnson, J.S. Second UN Int. Conf. Peacef. Uses Atomic
Energy 28 (1958) 3
74. Krasilnikov, K.G., J. Phys. Chem. SSSR 18 (1944) 527
Kiselev, A.V.

75. Kuteinikov, A.F.,
Brodskaya, V.M. Zhur. Anal. Chim. 17 (1962) 305
76. Manov, G.G. J. Res. Nat. Bureau Stand. 36 (1946) 543
77. Milone, M., Cetini, G. C.A. 37 5436
78. Miesserov, K.G. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 87 (1952) 809
79. Mukherjee, J.N.,
Chatterjee, B. Nature 155 (1945) 85
80. Muir, J. Chem. Soc. 31 (1877) 658
81. Nater, K.A. Snd. UN Int. Conf. Peaceful Uses Atom
Energy Genf 29 238 (1958)
A/Conf 15/P/1476
NSA 13 (1959) 7053
82. Naumann, D. Z. Chem. 1 Nr 8 (1961) 247
83. Neimark, I.E. Kolloid Zhur. 18 (1956) 219
84. Neimark, I.E. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 108 (1956) 871
85. Neimark, I.E. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 132 (1960) 1356
86. Neimark, I.E. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 138 (1961) 4
87. Nikolskii, B.P.,
Grigorov, O.N. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 50 (1945) 325
88. Nikolskii, B.P.,
Trofomov, A.M. Radiokhimiya 1 (1959) 283
89. Nikolskii, B.P.,
Paramonova, V.I. Usp. Chim. 8 (1939) 1535
90. Nikolskii, B.P. Bodenkunde 29 (1934) 180
91. Noll, W., Damm, K., Fauß, R. Kolloid Z. 196 (1960) 18
92. Nuklidkarte 2. Auflage (Nachdruck 1963)
herausgegeben vom Bundesminister für
Atomkernenergie. Gersbach u. Sohn Ver-
lag München 34
93. O'Connor, D.J.,
Buchanan, A.S. Austr. J. Chem. 6 (1953) 278
94. O'Connor, D.J.,
Johansen, P.G. Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 229
95. Okuda, M., Tachibana, T. Bull. Chem. Soc. Japan 33 (1960) 863
96. Patrick, W.A., Barkley, E.H. J. Phys. Chem. 29 (1925) 1400
97. Plank, G.J. J. Phys. Chem. 57 (1953) 284

98. Prytz, M., Nagel, M. Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936) 65
99. Radionuklid-Tabellen W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig
herausgegeben Telefunken
- 99a. Nuclear Data Sheets National Acad. Sci., Nation. Res. Comc.
Washington
100. Raman, E., Merz, S. Z. anorg. allg.*Chem. 95 (1916) 105, 115
101. Raman, E., Spengel, A. Z. anorg. allg. Chem. 105 (1919) 81
102. Raychandhuery, S.P.,
Quadred, A. K.M. J. Indian Chem. Soc. 19 (1942) 311
103. Rezac, Z., Roubal, M. Chem. listy. 51 (1957) 884
104. Roller, P.S., Ervin jr. J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 468
105. Salmon, J.E. Progress in nuclear Energy Series IX
Anal. Chem.
106. Schneider, M., Boehm, H.P. Kolloid Z., Z. Polymere 187 (1963) 128
107. Schroeder, H.J. Bericht KFK 134 (1963)
108. Schubert, J., Richter, J.M. J. Phys. Chem. 52 (1958) 340
109. Schubert, J. J. Phys. Chem. 52 (1958) 350
110. Schwarz, R., Knauff, K.G. Z. anorg. allg. Chem. 275 (1954) 176
111. Sears, G.W. jr. Anal. Chem. 28 (1956) 1981
112. Seel, F. Grundlagen der analytischen Chemie,
Verlag Chemie Weinheim 1955
113. Shapiro, I., Weiss, H.G. J. Phys. Chem. 57 (1953) 219
114. Smith, G.W., Jacobsen, H.W. J. Phys. Chem. 60 (1958) 1008
115. Souchay, P., Peschansky, D. Bull. Soc. Chim. France (1948) 439
116. Stanton, J., Maatmann, R.W. J. Colloid Science 18 (1963) 132
117. Sulzek, Z., Michal, J.
Dolezal, J. Coll. Czech. Comm. 24 (1959) 1815
118. Sulzek, Z., Michal, J.
Dolezal, J. Coll. Czech. Comm. 25 (1960) 283
119. Sulzek, Z., Michal, J.
Dolezal, J. Talanta 10 (1963) 3
120. Tagieva, M.M. Zhur. fiz. Chim. 35 (1961) 1381
121. Tewari, S.N., Ghosh, S. Acad. Sci. India (Allahabad) Proc. A 21
(1952) 21

122. Tolmachev, Y. M. Bericht AEC-tr-4208 57
123. Topp, N.E., Pepper, K.W. J. Chem. Soc. (1949) 3299
124. Umland, F., Kirchner, K. Z. anorg. allg. Chem. 280 (1955) 211
125. Vasileva, E.K.,
Stardubcev Friedliche Nutzung der Kernenergie
Dokl. Akad. Nauk SSSR (1959) 129 Nr. 1
126. Verwey, E.J. Colloid Chem. Vol. VII N.Y. 1950
127. Vydra, F., Markova, V. Talanta 10 (1963) 399
128. Waltemberger, Razniewska Prace Inst. Hutniczych 12 (1960) 107
129. Wirzing, G. Naturw. 13 (1963) 466
130. Zhabrova, G.M., Egorov, E.V. Usp. Chem. 30 (1961) 772
131. Zsigmondy, R. Chem. Colloids N.Y. 1917
132. Bericht CF 49-9-178

VI. Zerfallsdaten der verwendeten Radionuklide

Nuklid	Zerfallsart	Halbw.zeit	Strahlung	
Cs ¹³⁷	$\beta^- \rightarrow \text{Ba}^{137m}$	30 a	β^- 1,18 (4,8 %) β^- 0,52 (95 %)	γ 0,66
J ¹³¹	β^- , γ	8,05 d	β^- 0,61 (87 %) 0,82 (0,7 %)	0,36 (100 +) 0,72 (2,4 +)
Cr ⁵¹	K, γ	27,80 d	K _O 0,76 (91 %)	0,325 (9 %) 0,62 (5 · 10 ⁻⁴ %)
Tl ²⁰⁴	β^- , K	3,78 a	β^- K _O 0,76 (98 %) 0,29 (2 %)	kein γ
Tl ²⁰⁸ (ThC)	β^- , γ	3,1 m	β^- 2,38 (0,03%) β^- 1,80 (47 %) 1,25 (33 %)	2,62 (100 %) 0,58 (80 %)
Bi ²¹² (ThC)	β^- (63,8 %) α (36,2 %) γ	60,5 m	α β^- β^- 6,09 (27,2 +) 6,05 (69,9 +) 2,27 (40 +) 1,55 (6,4 +)	0,04 stark
Bi ²¹⁰ (RaE)	β^- (99,9 %) α (5 · 10 ⁻⁵ %)	5 d	β^- α 1,17 (99,9 %) 5,06	kein γ
Pb ²¹⁰ (RaD)	β^- γ	19,4 a	β^- 0,065 (15 %) β^- 0,018 (85 %)	0,047 e _L / γ 13
Pb ²¹² (ThB)	β^- , γ	10,6 h	β^- 0,58 β^- 0,34	0,24 (74 %) 0,30 (4 %)
Th ²²⁸ (RdTh)	α , γ	1,9 a	α α 5,42 (71 %) 5,34 (28 %)	0,08 (1,6 %) e/ γ 16 0,212 (0,27%) 1
Ra ²²⁸ (MsTh ₁)	β^-	6,7 a	β^- 0,012	