

KFK-233

# KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juni 1964

KFK 233

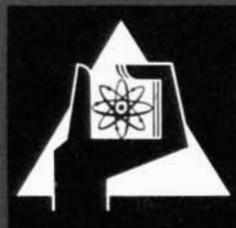
Institut für Radiochemie

Silikagel als Austauschadsorbens

-Literaturübersicht-

Wolfgang Bannasch, Hans-Heiko Stamm

Geellschaft für Kernforschung  
Zentrum  
14. Dez. 1964



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juni 1964

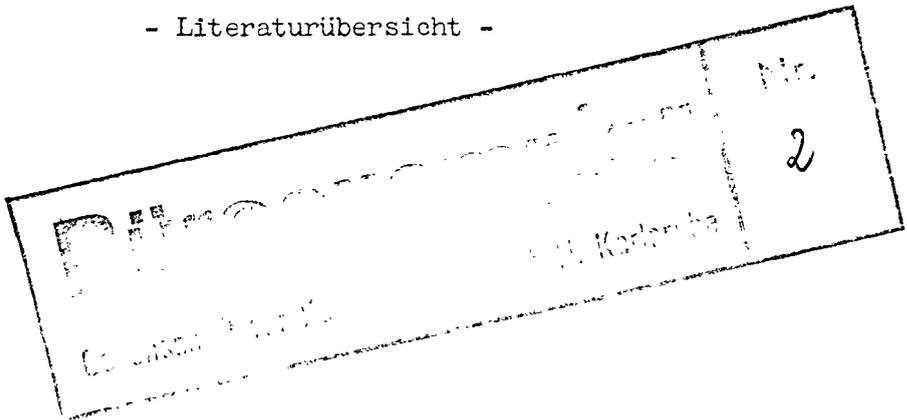
K F K 233

Institut für Radiochemie

*Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.  
Zentralbücherei*

SILIKAGEL ALS AUSTAUSCHADSORBENS

- Literaturübersicht -



von

Wolfgang Bannasch und Hans - Heiko Stamm

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Es ist seit langem bekannt, daß Silikagel neben seiner Verwendung als Adsorbens für organische Dämpfe und Flüssigkeiten als Austauschadsorbens für Kationen in wässrigen Systemen verwendet werden kann. Hierbei bietet es als anorganisches Material bei der Aufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoffen gegenüber organischen Austauschern den Vorteil einer erhöhten Strahlenresistenz und die Möglichkeit zur Anwendung bei höheren Temperaturen.

Mit dieser Zusammenstellung wurde versucht, im Rahmen der Zugänglichkeit möglichst vollständig die seit 1900 erschienenen Arbeiten zu erfassen, die sich mit der Adsorption und dem Ionenaustausch von Kationen aus wässrigen Systemen befassen. Nicht aufgenommen wurden Arbeiten über die Adsorption organischer Verbindungen.

Heute wird in Analogie zu anderen Substanzen der Stoffgruppe "Metalloxid - Wasser" auch bei Silikagel allgemein von Ionenaustausch gesprochen; jedoch sind einige Arbeiten bekannt geworden, die zeigen, daß die ablaufenden Reaktionen oft nicht mit einem einfachen Ionenaustausch erklärt werden können. In älteren Arbeiten wurde das Wort "Adsorption" generell für alle Fixierungsvorgänge verwendet, weil der Begriff "Ionenaustausch" erst in neuerer Zeit klar definiert worden ist. Diese Literaturzusammenstellung stellt keine kritische Beurteilung über die Mechanismen der untersuchten Vorgänge dar. Die Begriffe "Adsorption" und "Ionenaustausch" wurden in den Referaten den Originalarbeiten entsprechend verwendet.

Die Arbeiten sind alphabetisch nach den ersten Verfasseramen geordnet und durchgehend nummeriert worden. Der Inhalt der Arbeiten wurde in Form von kurzen Referaten zusammengefaßt, um dem Leser eine erste Information zu ermöglichen. In den angefügten Autoren- und Stichwortverzeichnissen beziehen sich die genannten Zahlen auf die Referatennummern.

1. S. Ahrland

in Bericht Eurochemie . ETR - 10 1958, ETR - 15 1958

Die Anwendung von Silikagel bei der Aufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoffen auf nassem Wege

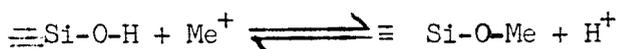
2. S. Ahrland, I. Grenthe, B. Noren

Acta Chem.Scand. 14, 1059-1076 (1960)

Die Ionenaustauscheigenschaften von Silikagel

I. Die Sorption von Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>++</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Zr(IV) + Nb, U(IV) u. Pu(IV)

Silikagel verhält sich bei der Aufnahme von Metallionen wie ein Ionenaustauscher vom schwach-sauren Typ. Tritt ein einwertiges Kation mit Silikagel in Wechselwirkung, kann die Reaktion folgendermaßen formuliert werden:



Für diese Austauschreaktion scheint das Massenwirkungsgesetz gültig zu sein. Außerdem stimmt die Menge der aufgenommenen Metallionen mit der Menge der freigesetzten H<sup>+</sup>-Ionen überein. Das traf jedoch nur für Gelpräparate zu, die zuvor mit Säure behandelt und dann neutral gewaschen wurden. Die Menge der adsorbierten Metallionen hängt stark vom pH-Wert ab. Für höher aggregierte (polymere) Kationen wird das Austauschgleichgewicht nur sehr langsam erreicht; für nicht hydrolysierte Ionen dagegen schon innerhalb 5 min.

3. S. Ahrland, I. Grenthe, B. Noren

Acta Chem.Scand. 14, 11077-1094 (1960)

II. Die Trennung von Plutonium und Spaltprodukten von bestrahltem Uran

Es wurde eine Methode ausgearbeitet, um selektiv Pu und die Spaltprodukte von Uran abzutrennen.

4. K. Akerman, Z. Kozak, D. Wiater

Przemysl Chem. 42, 26-28 (1963) (in polnisch)

Die Adsorption von Uran an aktivierter Kohle und an Amin-  
impregniertem Silikagel

Es wurden Untersuchungen über die Adsorption von U aus Sulfat-Lösungen an Silikagelproben durchgeführt, die mit Aminen impregniert waren. Die Impregniierung führte zu einer beträchtlichen Kapazitätserhöhung.

5. H. Arnfeldt

Svensk.Kem.Tid. 53, No. 6, 73-88 (1941)

Silikagel und verwandte Oxidtypen

Eine Übersicht mit 31 Literaturzitaten.

6. F.E. Bartell, Ying Fu

Z.Phys.Chem. 33, 676-687 (1929)

Die Adsorption aus wässrigen Lösungen an Silikagel

Wird eine wässrige Salzlösung mit reinem, entwässertem Silikagel behandelt, tritt hydrolytische Adsorption ein. Aus solchen Lösungen wird vornehmlich der basische Partner adsorbiert. Im allgemeinen werden Basen gut adsorbiert, organische Säuren schlecht und anorganische Säuren überhaupt nicht. Anorganische Basen werden nach folgender Abstufung festgehalten  $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{NH}_4\text{OH}$ . Diese Reihenfolge stimmt mit dem Hydratationsgrad der Kationen überein. Diese Tatsache wird durch die stark hydrophile Natur der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche erklärt.

7. E.E. Barnes, R.H. Simon

J.Am.Soc.Agron. 24, 156-162 (1932)

Die Anwendung der Antimon-Elektrode zur pH-Wert-Bestimmung an Ackerböden

Es werden Gleichungen angegeben, um die pH-Werte von Böden abzuschätzen, wenn man die Potentialdifferenz zwischen einer Sb-Elektrode und einer gesättigten Kalomel-Halbzelle einsetzt. Diese Ergebnisse werden mit denen einer Chinhydronelektrode verglichen. Sie zeigen, daß die Sb-Elektrode vergleichbar genaue Werte liefert wie die Chinhydronelektrode. Anwendung: Milch, Urin, Agar und Silikagele.

8. Bericht CF-49-9-178

Chemistry Division ORNL April 1960

Bericht über die Durchführbarkeit der Wiedergewinnung von Spalt-Zirkon und Spalt-Niob aus den Abfalllösungen von Redoxprozessen durch Silikagel

Zehn Säulenversuche zeigten bei hohem Aktivitätspegel die Eignung des Silikagelprozesses für die Gewinnung von Zr-Nb aus den Redox-Prozessen IAW. Die Ausbeute betrug 80 bis 85 %. Laborversuche führten zu der Erkenntnis, daß durch Temperaturerhöhung und langsamere Elutionsgeschwindigkeit die Ausbeute noch erheblich gesteigert werden kann.

9. D.P. Aenton, G.A.H. Elton

Trans.Farad.Soc. 49, 1213-1224 (1953)

siehe auch J.Chem.Soc. 2096-99 (1953) und 1168-72 (1953)

Ionenabsorptionsenergien

I. Adsorption an Silikagel aus einigen Elektrolytlösungen

Nach mehreren Reinigungs- und Standardisierungs-Operationen wurde feingemahlene Silikagel mit folgenden Reagentien zur Reaktion gebracht: HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, NaCl und KNO<sub>3</sub>. Die

Zugabe von  $\text{SiO}_2$  zum Leitfähigkeitswasser verursachte einen sofortigen Anstieg der Leitfähigkeit der Lösung. Das gelöste Produkt liegt entweder als wirklich gelöste Kieselsäure vor, oder, was wahrscheinlicher ist, als kolloidale Partikel, die  $\text{H}^+$ -Ionen als Gegenionen besitzen. Die Ergebnisse wurden dazu benutzt, die Adsorptionsenergien der untersuchten Substanzen im festen Teil der elektrischen Doppelschicht abzuschätzen.

10. Z. Berestneva, V. Kargin

Acta Physiochim. U.S.S.R. 4, 675-694 (1936) (in deutsch)

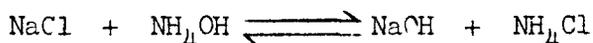
Die Adsorption von Bariumchlorid an saurem und basischem Silikagel

Mit Hilfe einer Barium-Amalgam-Elektrode wurde gefunden, daß die Adsorption von  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen an Silikagel nur oberhalb pH 8 meßbar ist. Die Aktivität der  $\text{Na}^+$ -Ionen, die mit einer Natrium-Amalgam-Elektrode gemessen wurde, bleibt während der Coagulation des  $\text{SiO}_2$ -Sols durch  $\text{BaCl}_2$  praktisch unverändert. Der Betrag der adsorbierten  $\text{OH}^-$ -Ionen ist klein, verglichen mit dem der Ba-Ionen.

11. Berthon

Compt.rend. 195, 43-45 (1932)

Die Adsorption von Alkalihydroxiden ist selektiv und die adsorbierte Menge folgt der lyophilen Reihe. Die Kationen werden stärker adsorbiert als  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Die Adsorption von  $\text{NaCl}$  beträgt Null, wenn es alleine in Lösung vorliegt. In Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{OH}$  wird  $\text{Na}^+$  stark adsorbiert,  $\text{Cl}^-$  dagegen überhaupt nicht. Diese Tatsache wird durch folgendes Gleichgewicht erklärt:



Bei konstanter  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Konzentration nimmt die adsorbierte  $\text{Na}^+$ -Menge mit steigender  $\text{NaCl}$ -Konzentration zu. Bei konstanter  $\text{NaCl}$ -Konzentration nimmt die Adsorption von  $\text{Na}^+$  bei steigender  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Konzentration bis zu einem endlichen Wert zu.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  unterbindet die Adsorption von  $\text{Na}^+$ .

12. Berthon

Compt.rend. 195, 384-386 (1932)

Selektive Adsorption von Schwermetallionen an Silikagel aus Ammoniakalischen Lösungen

Es werden Daten angegeben, die das selektive Gleichgewicht zwischen Silikagel und Metallhydroxiden anzeigen. Die Existenz von Amminkomplexen kann als gesichert angesehen werden. Als Koordinationszahlen ergibt sich 2 für Cu, Zn und Cd und 4 für Ni.

13. R.E. Blanco, B.L. Baker, T.H. Wilson

Bericht TID-19187 (Sept. 1963)

Anorganische Adsorbentien Teil I

Säulenversuche zeigten, daß ein Alumosilikagel der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{SiO}_2$  eine Austauschkapazität für  $\text{Cs}^+$ -Ionen von 1,6 mval/g Silikagel besitzt. Das Cs kann mit NaCl-Lösungen eluiert und die Säule dadurch regeneriert werden. Die Elution kann auch mit HCl durchgeführt werden. Die Regenerierung muß dann jedoch mit einer Lösung von  $\text{Na}^+$ -Ionen durchgeführt werden, damit ein erneuter Austausch von Ca stattfinden kann. Durch Erhitzen des Gels verringert sich die Austauschkapazität.

14. B.L. Baker, T.H. Wilson

Fortschrittsbericht No. 7, 31. Januar 1961 - 1. Februar 1962

in Bericht TID-19189

15. H.P. Boehm, M. Schneider

Z.anorg.allg.Chem. 316, 128-133 (1962)

Über die Bindung von Al aus  $\text{AlCl}_3$ -Lösungen an  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen

Aerosil wurde mit  $\text{AlCl}_3$ -Lösungen umgesetzt, denen zwei Äquivalente NaOH zugesetzt waren. Diese Lösungen enthalten vorwiegend mehrkernige Al-Hydroxokomplexe. Dementsprechend wurde aus Lösungen, die an  $\text{Al}^{3+}$  stärker als 0,02 m waren, mehr als 1  $\text{Al}^{3+}$ -Ion pro oberflächenständige Silanolgruppe gebunden. Nach Auswaschen mit Wasser betrug das Verhältnis  $\text{Al}^{3+}/\text{SiOH}$  jedoch 1:1.

16. A. Breccia, F. Spalletti

Nature 198, May 1963, 756-758

Schnelle Trennung von Radionukliden durch Dünnschicht-Chromatographie

Es wird über die Trennung Zr-95/Nb-95 und Sr-90/Y-90 berichtet. Es wurden organische Laufmittel verwendet, um die mechanische Stabilität der Kieselgelschicht zu erhöhen. Der maximale Wassergehalt durfte 4 % nicht übersteigen.

17. M.I. Bulatov, V.B. Aleskovskii

Zh.Prikl.Khim. 36, 522 (1963)

Die Adsorption von Kationen an aktiviertem Silikagel

Es wurde die Adsorption  $\alpha$  in mval/g von Metallionen an aktiviertem Silikagel aus ammoniakalischer Lösung untersucht. Es wurde unter statischen Bedingungen gearbeitet. Die Reaktionszeit betrug bis zu 30 Tagen.

18. G. Cetini, F. Ricca

Gazz.chim.ital. 85, 419-424 (1955)

Die Trennung anorganischer Ionen durch Fällungschromatographie an Säulen

Es wird die Reihenfolge einiger Kationen angegeben, wenn Silikagel als Träger für folgende Fällungsreagentien verwendet wurde:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Als Kationen wurden  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  untersucht.

19. G. Cetini, F. Ricca

Atti acad.sci.Torino. Classe sci.fis.mat. e nat. 90, 229-42 (1956)

Chromatographische Eigenschaften von basischem Silikagel

Die Adsorptionskapazität von basischem Silikagel für anorganische Kationen wird mit der von normalem Silikagel verglichen. Die Adsorptionsisothermen für  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Ag}^+$  werden angegeben. Die Eigenschaften und die Möglichkeit zur Standardisierung des basischen Silikagels werden durch spezielle chromatographische Methoden untersucht:

Die Filtrationszeit (in sec)

die Retentionskapazität (Volumen der  $0,25 \text{ N Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, die ausreicht, um  $\text{Cu}^{2+}$  im Filtrat mit  $K_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$  nachzuweisen.)

20. G. Cetini, F. Ricca

Atti.acad.sci.Torino, I. Classe sci,fis.mat. e nat. 91, 577-584 (1957)

Die Eigenschaften von basischem Silikagel als chromatographisches Adsorbens

Die Autoren bestimmten die Adsorptionsisothermen für Kupfer aus wässrigen Lösungen bei niedrigen Konzentrationen der Salze  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Weiterhin geben sie die Adsorptionsisothermen für  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  in  $\text{PrOH}$ ,  $\text{BuOH}$  und  $\text{AmOH}$  an. Der Aktivierungsprozess

des Silikagels durch Glühen bei verschiedenen Temperaturen zeigte bei 300°C ein Maximum. Über 300°C nahm die Kapazität wieder ab und betrug bei 700°C nur 22 % der Kapazität bei der Glüh-temperatur 300°C.

21. G. Cetini, O. Gambino, F. Ricca

Atti acad.sci.Torino.I.Classe sci.fis.mat. e nat. 95, 833-842 (1960-61) (in spanisch)

Die Verwendung von basischem Silikagel für die Trennung von Radionukliden

Es wurden Gleichgewichtsmengen der Radionuklidpaare Sr-90/Y-90 und Cs-137/Ba-137 an basischem Silikagel mit Hilfe von anorganischen Elutionsmitteln getrennt. Die gleiche Technik wurde zur Trennung der Radionuklide K, Rb und Cs angewandt.

22. A.H. Compton, Z.A. Frank

Bericht CN-633

Herstellung und Extraktion von Plutonium

Es werden Untersuchungen über die Anwendung von Silikagel und  $Zr_3(PO_4)_4$  als Adsorbentien für Pu beschrieben. Die Elution von adsorbiertem Pu gelang innerhalb 1 min quantitativ, sowohl mit 1 m als auch mit 6 m  $HNO_3$ . Der Wassergehalt des verwendeten Silikagels betrug 4 %.

23. F.C. Dehler

Chem. u. Met.Eng. 47, 307-310 (1940)

Adsorption an Silikagel

Es wird über den Wert des Silikagels als Trockenmittel und andere Anwendungen berichtet.

24. K. Dinger, H. Jebesen-Marwedel

Sprechsaal 91, 134 (1958)

Silikagel als Mineral, Rohmaterial und Strukturmaterial

Ein Tabellenwerk über  $\text{SiO}_2$  mit 12 Literaturzitaten.

25. D. Dollimore, G.R. Heal

J.Appl.Chem.(London) 12, 445-450 (1962)

Einfluß des pH-Wertes auf die Oberflächeneigenschaften von Silikagel in wässrigen Lösungen

Bringt man  $\text{SiO}_2$ -Gel mit wässrigen Lösungen im pH-Bereich 0,43 bis 11,2 in Kontakt, so werden die Oberflächeneigenschaften verändert. Die spezifische Oberfläche verkleinert sich, wie durch Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption gezeigt werden konnte. Dieser Effekt tritt am stärksten bei pH 11,2 zutage: Die Oberfläche verkleinerte sich von 685 auf 328  $\text{m}^2/\text{g}$ . Eine Analyse der Verteilung der Porengrößen zeigte, daß kleinere Poren verschwinden unter gleichzeitiger Bildung größerer Poren.

26. A.P. Dushina, V.B. Aleskovskii

Leningrad. Gos.Nauchn.-Tekhn.Izd.Khim. Lit. 1963, 91

Silikagel: Ein anorganischer Kationenaustauscher

27. C.M. French, J.P. Howard

Trans.Farad.Soc. 52, 102-106 (1956)

Magnetochemie der Adsorption der Seltenen Erdmetall-Ionen an Silikagel

Es wird über die Versuchsmethodik berichtet: Je 100 ml einer Standardlösung wurden mit 8 g Silikagel in einem 250 ml Glaskolben 18 Stunden bei 20°C geschüttelt. Es wurden nur Kationen

gemäß der Adsorptionsgleichung  $x/m = KC^n$  adsorbiert. Die Suszeptibilität der adsorbierten Atome oder Ionen wurde gemäß der Beziehung berechnet :

$$\chi_{\text{total}} = N \chi_{(\text{Adsorbat})} + (1-N) \chi_{(\text{Adsorbat})} \quad \text{wobei}$$

N die Molrefraktion des Adsorbats ist.

Die effektiven magnetischen Momente stimmten mit den Werten anderer Forscher gut überein.

28. C.M. French, J.P. Howard

Chem.Ind. 572 (1956)

Die Adsorption an Silikagel

Es wurden drei grundsätzliche Untersuchungen durchgeführt:

1. Anorganische Salze setzen bei ihrer Adsorption an Silikagel  $H^+$ -Ionen in Freiheit.
2. Die Metallionen können gegen andere ersetzt werden.
3. Das Verhältnis zwischen relativer Adsorption und der Porengröße des Gels wurde untersucht. Die Untersuchungen wurden in batch-Versuchen durchgeführt.

29. J.H. Frydlander

Rev.prod.chim. 27, 613-616 (1924)

Silikagel, seine Herstellung, Natur und Anwendungsgebiete

Ein Review.

30. A.K. Ganguly

Science and Culture 14, 337-338 (1949)

Basenaustauscheigenschaften von Quarz und Silikagel

Fein zerkleinerter Quarz und Silikagel zeigten beide definierte Basenaustauscheigenschaften, wenn sie in Gegenwart von KCl mit

0,005 n KOH titriert wurden, jedoch nur einen geringen Austausch mit  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ . Quarz besitzt eine geringere Kapazität als Silikagel, da die höhere Dichte nur eine Oberflächenaktivität zuläßt.

31. A.K. Ganguly

J.Phys. u. Colloid Chem. 55, 1417-1428 (1951)

Die Basenaustauschkapazität von Silikagel und Silikatmineralien

Die Basenaustauschkapazität von Quarz, Glimmer, Silikagel, Kaolin, Montmorillonit und ihrer sedimentierten Staubfraktionen (kleiner als  $2 \mu$ ) wurde durch Reaktion mit gleichen Volumina gesättigter KCl-Lösungen über Nacht durch gelegentliches Schütteln und anschließender Titration mit 0,05 n KOH bestimmt. Die H-Ionen von OH-Gruppen, die an Si, Al oder Mg gebunden sind, zeigen in der angeführten Reihenfolge eine Abnahme der Acidität.

32. H. Getrost

Diss. 1958, T.H. Darmstadt

Zur Adsorption von Kationen an Silikagel und analytische Anwendungen

Die Abhängigkeit der Transportgeschwindigkeiten durch Silikagelsäulen von  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  vom pH-Wert der Lösungen und dem Hydrolysegrad der Kationen wurde untersucht. Eine analytische Trennung Th/Al/Zn wurde durchgeführt. (s.Ref. 54, 57 und 60)

33. J.C. Ghosh, P.B. Bhattacharyya

Soil Science 29, 311-322 (1930)

Die Ionenaufnahme aus Calciumdihydrogenphosphat-Lösungen durch  
Behandlung mit Aluminiumoxid-Silikagel-Präparaten

Silikagel fixiert  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ionen aus Calciumdihydrogenphosphat-Lösungen in äquivalenten Mengen. Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen scheinen durch Valenzkräfte gebunden zu werden, während die Phosphationen durch die gebildete positive Oberfläche des Gels elektrostatisch fixiert werden.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigt gegenüber diesen beiden Ionen eine erhöhte Kapazität.

34. N.E. Gordon

Science 58, 495-497 (1923)

Gel-Präparate und die Adsorptionstheorie

Silikagel wurde zur Überprüfung einiger Adsorptionstheorien verwendet. Die Adsorption von  $\text{K}^+$  aus  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Lösungen nimmt bei steigendem pH-Wert zu, die Adsorption von  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen dagegen ab. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der Helmholtz'schen Doppelschicht-Theorie, der Theorie adsorbierter Ionen nach Hardy und den Arbeiten von Loeb. Der Vorzeichenwechsel des Ladungssinns an der Gel-Oberfläche steht jedoch im Widerspruch zur Hardy-Theorie und zu Perrins Arbeiten, sofern Anionen nicht entscheidend fixiert werden.

35. S.A. Greenburg

J. Phys. Chem. 60, 325-330 (1956)

Die Chemisorption von Calciumhydroxid an Silikagel

Die Chemisorption von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aus Lösung an Silikagel wurde durch die sofortige Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei der Zugabe von Silikagel untersucht. In der Arbeit werden die Adsorptionseigenschaften sechs verschiedener Präparate beschrieben.

Die spezifische Oberfläche variierte zwischen 1 und 750 m<sup>2</sup>/g SiO<sub>2</sub> und der Wassergehalt erstreckte sich von 0 % (Quarz) bis 19,2 %. Die Ergebnisse zeigen, daß als Primärreaktion das Ca(OH)<sub>2</sub> mit den SiOH-Gruppen des Gels reagiert.

36. V.V. Gromov, Vikt. J. Spitsyn

At.Energ. (USSR) 14, 491-93 (1963)

Untersuchung der Adsorptionseigenschaften von Neutronen-bestrahltem Silikagel

Frühere Untersuchungen über den Einfluß von  $\gamma$ -Strahlung auf Silikagel brachten unterschiedliche Ergebnisse. Aus diesem Grunde wurden in dieser Arbeit die Veränderungen an Silikagel, die durch  $\gamma$ - und Neutronenstrahlung verursacht werden, untersucht. Das Präparat wurde zuvor bei 170°C getrocknet; der Wassergehalt betrug 8,4  $\mu\text{M}/\text{m}^2$  Oberfläche. Dieses Präparat wurde gleichzeitig einer Neutronenstrahlung ( $2 \times 10^{12} \text{ n}/\text{cm}^2 \text{ se}$ ) und einer  $\gamma$ -Bestrahlung ( $10^7 \text{ r/h}$ ) ausgesetzt. Die Bestrahlungszeiten betrugen 2,1 und 20 Stunden. Nach der Bestrahlung zeigte das Gel eine Aktivität von 1,5  $\mu \text{ Ci}$ , die auf das gebildete Si<sup>31</sup> zurückzuführen war. Das Gel nahm eine gelbe Färbung an, die über 5 Monate beständig war. Die Veränderung der Adsorptionskapazität wurde durch Aufnahme von Ca<sup>2+</sup>-Ionen oder Methylenblau vor und nach der Bestrahlung ermittelt. Es wurde festgestellt, daß die Kapazität proportional zur Bestrahlungsdauer abnahm. Dieser Effekt wird auf eine irreversible Dehydratation des Silikagels durch die Bestrahlung zurückgeführt.

37. R.S. Hansen, K. Gunnar

J.Am.Chem.Soc. 71, 4158 (1949)

Die Herstellung von Hafnium-freiem Zirkonium

Hafnium in Zirkonium kann auf einen Prozentsatz kleiner als 0,1 reduziert werden, wenn eine 1:5-Lösung der Chloride in Methanol auf eine Silikagelsäule aufgegeben wird. 290 g Silikagel

liefern 60 g reines Oxid. Die Säule kann mit 1 m wasserfreier methanolischer Salzsäure eluiert und regeneriert werden.

38. R.S. Hansen, K. Gunnar, A. Jacobs, C.R. Simmons

J.Am.Chem.Soc. 72, 5043-45 (1950)

Siehe auch Bericht AECU-842

Die adsorptive Trennung von Zirkonium und Hafnium

Die Autoren beschreiben ein Reinigungsverfahren für Zr aus Hf-Lösungen durch Adsorptionsvorgänge. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn man zuerst das Hf aus einer methanolischen Lösung der Tetrachloride von Zr und Hf an Silikagel adsorbierte. Es wurden weitere Lösungsmittel untersucht, sowie der Einfluß der Konzentration, Elutionsgeschwindigkeit und der Geleigenschaften.

39. R.S. Hansen

Bericht ISC-85

Herstellung von reinem Zirkonoxid im "Ames-Prozeß":

Ein zusammenfassender Bericht

Im Ames-Prozeß wird Hf aus dem Zr/Hf-Tetrachloridgemisch in Methanol durch vorwiegende Adsorption des Hf an Silikagel abgetrennt. Das Methanol im Eluat wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure versetzt. Das Zr wird dann als  $ZrOCl_2$  auskristallisiert. Das verwendete Silikagel hatte die Korngröße 28-200 mesh und wurde vor Versuchsbeginn 2 Stunden bei  $300^{\circ}C$  aktiviert.

40. W.M. Heston jr., R.K. Iler, G.W. Sears jr.

J.Phys.Chem. 64, 147-150 (1960)

Die Adsorption von Hydroxylionen aus wässriger Lösung an der Oberfläche von amorphem Silikagel

Die Anzahl der pro Oberflächeneinheit an amorphem Silikagel adsorbierten OH-Ionen aus einer NaOH-Lösung nimmt mit steigendem pH-Wert und mit steigender  $\text{Na}^+$ -Ionenkonzentration in der Lösung in den untersuchten Konzentrationsbereichen zu. Es wird gezeigt, daß die pro Oberflächeneinheit adsorbierte OH-Gruppenmenge von der spezifischen Oberfläche des Gels völlig unabhängig ist. Es war bisher noch nicht möglich, die totale Adsorptionskapazität des Silikagels für  $\text{OH}^-$ -Ionen zu bestimmen, da sich das Gel in NaOH oberhalb pH 10,7 aufzulösen beginnt. Jedoch kann man in einer konzentrierten NaCl-Lösung den pH-Wert bis auf 12 steigern, ohne daß Silikagel in Lösung geht. Es ist hier also zum ersten Mal gelungen, die Adsorptionskapazität des Silikagels zu bestimmen. Sie beträgt ca. 3,5 Hydroxylionen pro  $\text{mm}^2$ .

41. G. Hofmann

Diss. 1963, T.H. Darmstadt

Transport von Salzlösungen und Solen durch die Silicagelsäule

Die Trennwirkungen von Silicagel lassen sich unterteilen in Wirkungen der Oberfläche und Wirkungen des Hohlraumsystems. Die Trennwirkungen der Oberfläche beruhen auf Wechselwirkungen der SiOH-Gruppen mit Ionen der Lösung. Die Trennwirkungen des Hohlraumsystems lassen sich erklären durch Verteilungsvorgänge zwischen der Flüssigkeit in den Poren (quasi-stationäre Phase) und der Flüssigkeit zwischen den Körnern (mobile Phase). Ist die Teilchengröße kolloid gelöster Stoffe größer als der Durchmesser der Poren, so wird der Verteilungskoeffizient zwischen quasi-stationärer und mobiler Phase Null. Für echt gelöste Stoffe (z.B. Salze) kann der Verteilungskoeffizient gleich 1 gesetzt werden; das bedeutet, daß kolloid-gelöste Stoffe einer ausrei-

chenden Teilchengröße schneller durch eine Silicagelsäule transportiert werden können als Ionen. Als praktisches Beispiel wurden echt- und koloid- gelöste Hydrolyseprodukte des  $\text{Fe}^{+++}$  an einer Silicagelsäule getrennt. Die Trennwirkung der Oberflächen-SiOH-Gruppen ist abhängig, die des Hohlraumsystems unabhängig vom pH-Wert.

42. V.C.F. Holm, G.C. Bailey, A. Clark

J.Phys.Chem. 63, 129-133 (1959)

Untersuchungen über die Säurestärke von Alumosilikagel-Katalysatoren

Der Protonen-Säure-Gehalt einiger Festkatalysatoren vom sauren Typ wurde durch Basenaustausch mit 0,1 n  $\text{NH}_4$  Ac durch pH-Wertmessung bestimmt. Diese Methode erlaubt auch eine Abschätzung der relativen Säurestärke. Die Messungen wurden an Proben unterschiedlicher Zusammensetzung und nach Erhitzung auf Temperaturen zwischen 100 und  $900^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Ergebnisse werden mit denen einer nichtwässrigen Butylamintitration verglichen.

43. C.B. Hurd, R.L. Griffeth

J.Phys.Chem. 39, 1155-1159 (1935)

Kieselsäuregele V. Bestimmung des pH-Wertes von Gelmischungen

Elektrolytfreie Silikagelpräparate wurden durch Mischen von Na-Silikat mit Essigsäure hergestellt. Nach der Zerkleinerung wurde durch einen Hochgeschwindigkeitsrührer mit Wasser gewaschen. Der pH-Wert, der mit einer Leeds Northrup Chinhydron-Kombination (No. 7654) gemessen wurde, schwankte zwischen 4,62 und 5,92.

44. V.A. Kargin

Uspekhi Khim. 8, 998-1019 (1939)

Die Adsorption von Elektrolyten an Silikagel, Sesquioxiden und ihren Mischoxiden

Es werden Adsorptionsdaten von  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und einiger Salze an Silikagel,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und verschiedene  $\text{SiO}_2$ - $\text{Me}_2\text{O}_3$ -Verbindungen angegeben. Die Adsorption von  $\text{Ag}^+$  und  $\text{SO}_4^{--}$  erfolgte in äquivalenten Mengen.

45. D.G. Karraker, S.G. Parker

Bericht DP-228 (July 1957)

Adsorption von Zr/Nb an Silikagel

Die Adsorption von radioaktivem Zr/Nb aus Uranylнитratlösungen an Silikagel konnte durch Temperaturerhöhung und Verlängerung der Kontaktzeit gesteigert werden. Eine verminderte Adsorption trat ein, wenn die Zr/Nb-Lösung vor dem Kontakt mit Silikagel Gelegenheit zur "Alterung" hatte.

46. W. Katzenmayer

Diss. 1963, T.H. Darmstadt

Die quantitative Trennung des kolloiden Thoriumoxids von Chlorionen an Silicagelsäulen mit verschiedenartigen Funktionen der Oberfläche

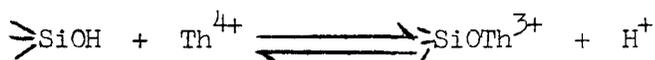
(s. Ref. 56)

47. H. Kautsky, H. Weßlau

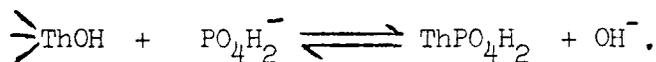
Z.Naturf. 9b, 569-70 (1954)

Darstellung von Ionenaustauschern durch Oberflächenumladungen an Silikagel

Dem Austausch von  $H^+$ -Ionen des Silikagels gegen  $Th^{4+}$ -Ionen liegt das Gleichgewicht



zugrunde. Beim Austausch werden also nicht äquivalent 4  $H^+$ -Ionen durch 1  $Th^{4+}$ -Ion ersetzt, sondern nur etwa 2-3, während 1-2 Nitrationen dem  $Th^{4+}$ -Ion zugeordnet bleiben, die leicht gegen andere Anionen austauschen können. Die Th-Beladung des Gels beträgt 0,35 mMol Thoriumionen pro g Gel. Durch hochgeladene Anionen wie z.B. Phosphat ist es möglich, die hochgeladenen positiven Oberflächen des Th-Silikagels umzuladen:



Die Phosphatschicht ist durch Wasser nicht ablösbar; ihre Austauschigenschaften übertreffen bei weitem die des Silikagels. Ionenpaare wie  $Fe^{III}$ ,  $Ag^I$ ;  $Cu^{II}$ ,  $Fe^{II}$ ;  $Fe^{III}$ ,  $Cu^{II}$ , geben wohl getrennte, schmale, intensiv gefärbte Zonen im Phosphatgel.

48. Haruo Kishi

J.Chem.Soc.Japan 63, 715-723 (1942)

X. 1.) Die Adsorption kleiner Bleimengen an Silikagel

Es wurde die Veränderung von Silikagel durch Entwässerung im Temperaturbereich von  $20^\circ C$  bis  $300^\circ C$  untersucht. Der Wassergehalt sinkt plötzlich zwischen  $25$  und  $50^\circ C$  und dann allmählich bis zu  $300^\circ C$ . Das bei höheren Temperaturen getrocknete Gel hat eine stärkere Tendenz, Pb-212 zu adsorbieren. Die Adsorption von Pb-212 steigt mit zunehmender Gelmenge und erreicht allmählich einen Grenzwert.

49. Haruo Kishi

X. 2.)                      ibid. 724-33

Die adsorbierte Bleimenge nimmt bei steigender Temperatur ab, dagegen bei längerer Kontaktzeit zu. In saurem Medium,  $2,5 \times 10^{-4}$  n HCl, HNO<sub>3</sub> oder Weinsäure, nimmt die adsorbierte Menge bei zunehmender Säurekonzentration ab. In alkalischer Lösung (NH<sub>4</sub>OH, NaOH) ist die adsorbierte Pb-Menge von der Alkali-Konzentration abhängig.

50. Haruo Kishi

J.Chem.Soc. Japan 63, 668 (1942)

XI. 1.) Die Adsorption kleiner Bleimengen an Silikagel während seiner Bildung aus Silikat-Lösungen

Pb-212 oder mit Pb-212 indiziertes Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $10^{-4}$  n) wurde Na-Silikatlösungen zugesetzt. Das Gel wird durch Zugabe von HCl, HNO<sub>3</sub> oder Königswasser ausgeflockt. Nach dem Waschen wurde die adsorbierte Pb-212 Menge radiometrisch bestimmt.

51. Haruo Kishi

XI. 2.)                      ibid. 740-45

Es wurde der Einfluß von Waschprozessen auf die adsorbierte ThB-Menge untersucht. Eine geringe ThB-Menge konnte selbst durch wiederholtes Waschen nicht entfernt werden.

52. Haruo Kishi

J.Chem.Soc.Japan 63, 878-883 (1942)

XII. 1.) Die Adsorption kleiner Bleimengen an Silikagel, das aus sauren Tonmineralien gewonnen wurde

Der Kambara-Ton wurde mit einer Mischung aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aufgeschlossen. Durch Zugabe von Wasser zum Reaktionsprodukt

konnte durch starkes Schütteln eine Wasserglassuspension erhalten werden, die die Verunreinigungen des Minerals enthielt. Dieses Produkt wurde für Adsorptionsversuche eingesetzt.

53. Haruo Kishi

XII. 2.)                      ibid. 883-87

Nach Zugabe einer mit Pb-212 indizierten  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde die Suspension durch Säure zersetzt, und der im gebildeten Gel adsorbierte Pb-Anteil radiometrisch bestimmt. Es wurde nur eine geringe Pb-Menge adsorbiert.

54. H.W. Kohlschütter, H. Getrost, S. Miedtank

Z.anorg.allg.Chem. 308, 190-199 (1961)

Adsorption der Komponente Aluminium aus Aluminiumchloridlösungen an Silicagel

Die Fixierung von Aluminium aus Lösungen, die

a) mit 0-2 Mol  $\text{NaOH}$  bzw. 0-1 Mol  $\text{HCl}$  pro Mol  $\text{AlCl}_3$  versetzt waren,

b) durch Lösen von Al in Säureunterschluß gemäß  $\text{Al} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} + 1,5 \text{H}_2$  gewonnen worden waren,

an Silicagel wurde im Schüttel- und Säulenverfahren untersucht.

Die Messung der Adsorption von Al und Cl und der pH-Änderungen während der Adsorption zeigten, daß eine hydrolytische Adsorption vorliegt. Al wird als Cl-freies Hydrolyseprodukt adsorbiert. Die bei der Adsorption freigesetzten  $\text{H}^+$ -Ionen verändern die Zusammensetzung der Al-Spezies in der Lösung und beeinflussen damit die adsorbierte Menge. Alterungseffekte der Lösung wurden beobachtet. Arbeitsdiagramme zur quantitativen Trennung  $\text{Al}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$  wurden aufgenommen.

55. H.W. Kohlschütter, G. Hofmann

Z.anorg.allg.Chem. 327, 51-62 (1964)

Die Trennung kolloid gelöster Stoffe von niedermolekular gelösten Stoffen an der Silicagelsäule

Durch Zusatz von Säure bzw. Lauge zu  $\text{FeCl}_3$  wurden Lösungen hergestellt, die nichthydrolysierte  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, niedermolekular und kolloid-gelöste Hydrolyseprodukte in verschiedenen Verhältnissen enthielt. An einer Silicagelsäule verhielten sich die drei verschiedenen Spezies unterschiedlich:

- a)  $\text{Fe}^{3+}$  wurde pH-unabhängig gleichschnell wie  $\text{Cl}^-$  durch die Säule transportiert;
- b) niedermolekulare Hydrolyseprodukte liefen langsamer und pH-abhängig; sie können vollständig in der Säule zurückgehalten werden;
- c) Kolloid-gelöste Spezies werden pH-unabhängig am schnellsten eluiert. Diese Differenzierungen beruhen a) auf chemischen Reaktionen mit den - SiOH - Gruppen und b) auf einer Verteilung zwischen mobiler Phase und quasistationärer Phase im Porensystem des Gels (s.Ref. 41).

56. H.W. Kohlschütter, W. Katzenmayer

Z.anorg.allg.Chem. 329, 163-71 (1964)

Trennung des kolloiden Thoriumoxids von Chlorionen in Silicagelsäulen mit verschiedenartigen Funktionen des Silicagels

Kolloide und echt-gelöste Hydrolyseprodukte des  $\text{Th}^{++++}$  können an einer Silicagelsäule durch die Wirkung des Hohlraumsystems (s.Ref. 55) getrennt werden. Die entsprechende Trennung kolloider Th-Spezies von  $\text{Cl}^-$ -Ionen gelingt erst nach Zugabe von überschüssigem  $\text{NaNO}_3$ , weil kolloides Th-oxid Anionen adsorbiert. Schüttelt man Silicagel mit einer Th-nitrat-Lösung, so bilden sich an der Oberfläche-( $\text{SiOTh}^{3+}$ ). 3  $\text{NO}_3^-$ -Gruppen, die ihre  $\text{NO}_3^-$  leicht gegen  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{OH}^-$  austauschen. Eine Säule, die mit einem solchen Th-beladenen Silicagel in der Nitratform aufgebaut wurde, trennt kolloides Thoriumoxid und  $\text{Cl}^-$ .  $\text{Cl}^-$  wird

gegen  $\text{NO}_3^-$  ausgetauscht und bleibt in der Säule; kolloides Th-oxid wird schnell durch die Säule transportiert.  $\text{Cl}^-$  kann anschließend durch  $\text{NO}_3^-$  quantitativ ausgewaschen werden.

57. H.W. Kohlschütter, H. Getrost

Z.analyt.Chem. 167, 264-268 (1959);

Trennung von Kationen an der Silicagelsäule

Es wird eine Arbeitsvorschrift gegeben für die quantitative Abtrennung zweiwertiger (Ca, Ba, Mg, Ni, Cu, Mn, Zn,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) von dreiwertigen Metallkationen (Al,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ), die auf der Adsorption der Hydroxokomplexe an einer Silicagel-Säule beruht. Die Bestimmung der Kapazität von Silicagelsäulen für  $\text{Al}^{+++}$  und  $\text{Fe}^{+++}$  wird beschrieben.

58. H.W. Kohlschütter

Chimia 14, 285-292 (1960)

Silicagel

Es wird ein Überblick über eine Reihe von Untersuchungen der chemischen und physikalischen Eigenschaften von Silicagel gegeben. Bei der Adsorption von Metallkationen haben deren Hydroxokomplexe eine besondere Bedeutung. Die starke Adsorption vieler Kationen kann aufgrund dieser Befunde nicht als einfacher Kationenaustausch aufgefaßt werden.

59. H.W. Kohlschütter

in "Anomalien bei Ionenaustausch-Vorgängen 1961"  
Akademie-Verlag, Berlin 1962

Transport von Salzlösungen und Solen durch anorganische Trennsäulen

Es werden die Vorgänge ausführlich diskutiert, die beim Transport von Be-, Al-, Fe- und Ca-Salzlösungen und von Th-oxid-Sol

beobachtet werden können.

Außerdem wird der Transport von Anionen durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säulen und Eisenhydroxidsäulen (s. KFK 232) besprochen.

60. H.W. Kohlschütter, S. Miedtank, H. Getrost

Z.analyt.Chem. 192, 381-386 (1963)

Die Trennung Al-Ca und Al-Zn an der Silicagelsäule

Die Gemische Al-Ca und Al-Zn lassen sich durch Elution mit einer Pufferlösung vom pH 5,75 für Ca bzw. pH 5,2 für Zn trennen. Anschließend kann Al mit 1:1 HCl aus der Säule eluiert werden. Die Ergebnisse von je 5 Beleganalysen sind angegeben.

61. I.M. Kolthoff, V.A. Stenger

J.Phys.Chem. 36, 2113-2126 (1932)

I. Die Adsorption von Kationen an Silikagel aus ammoniakalischer Lösung

Die Adsorption von Ca- und Cu-Ionen an Silikagel aus Lösungen nimmt mit steigender  $\text{NH}_3$ -Konzentration bis zu einem Maximum zu, fällt dann jedoch wieder.  $\text{NH}_4^-$ , Na- und K-Ionen verringern die Adsorption von Ca und Cu. Die Adsorption hydratisierter Ca-Ionen ist in ihrem Charakter der Adsorption von Cu-Ammin-komplexen ähnlich. Das Verhältnis  $\text{NH}_3$  : Cu ist bei der Adsorption kleiner als 4.

62 I.M. Kolthoff, V.A. Stenger

J.Phys.Chem. 38, 249-258 (1934)

Adsorption aus ammoniakalischer Lösung

II. Die Adsorption von Alkalihydroxiden an Silikagel in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsalzen

KOH und NaOH werden ungefähr gleich stark adsorbiert. Die Adsorption von  $\text{NH}_4\text{OH}$  verläuft hauptsächlich nach einem ionischen Mechanismus. Da  $\text{NH}_4\text{OH}$  eine schwache Base ist, wird es weniger adsorbiert, als NaOH und KOH in gleichen analyt. Konzentrationen. K-Salze erhöhen die Adsorption von KOH, während  $\text{NH}_4$ -Salz die Adsorption von  $\text{NH}_4\text{OH}$  nicht beeinflussen.

63. I.M. Kolthoff, V.A. Stenger

J.Phys.Chem. 38, 475-486 (1934)

III. Die Adsorption von Cu und Ca an Silikagel aus ammoniakalischer Lösung

$\text{NH}_4\text{OH}$  begünstigt die Adsorption von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bis zu einer Konzentration  $C_{\text{NH}_3} = 0,3n$  durch seine Wirkung als porenvergrößerndes Agens sowie als chem. Zwischenglied bei der Bildung von Ca-Silikat. Die Adsorption von Ca und Cu wird durch Zugabe von viel Ammonsalz stark zurückgedrängt, weil dadurch der pH-Wert der Lösung erniedrigt wird. Cu wird als  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{SiO}_3$  Komplex adsorbiert, der während einiger Zeit die Hälfte seines Ammoniaks verliert.

64. A. Kozawa

J.Inorg.Nucl.Chem. 21, 315-24 (1961)

Ionenaustausch-Adsorption von Zink- und Kupferionen an Silikagel

Die Ionenaustauschadsorption von Zn und Cu wurde in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung untersucht. Die Lösungen enthielten ZnO oder  $\text{ZnCl}_2$  in 2 m  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und 0,05 m  $\text{CuCl}_2$  in 1 m  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Das Gleichgewicht

wurde bei 25°C in ca. 2 Stunden erreicht. Die Aufnahme von Zn nimmt bis pH 7,12 zu und fällt dann wieder ab. Zwischen pH 5,48 und 6,38 beträgt das Molverhältnis  $H^+$  (freigesetzt):  $Zn^{2+}$  (fixiert) ziemlich konstant 3. Der entsprechende Wert für  $Cu^{2+}$  beträgt 4.

Es wird ein Mechanismus für eine Oberflächenkomplexbildung der adsorbierten Metallionen mit den SiOH-Gruppen vorgeschlagen. Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Oberfläche von Silikagel in Bezug auf die Adsorption von Cu und Zn dreizählige Liganden ausbildet.

65. K.G. Krasilnikov, A.V. Kiselev

J.Phys.Chem. (USSR) 18, 527-536 (1944)

Das System  $CaO-SiO_2-H_2O$

Die Adsorption von Calciumoxid an Silikagel

Silikagel nimmt aus wässrigen Lösungen CaO auf. Der erste Schritt ist eine Adsorption, die zur Bildung eines hydratisierten Calcium-Silikats führt. Die Adsorptionsisotherme zeigt einen Bereich, in dem das Gleichgewicht erreicht wird, in dem also als neue Phase  $CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$  vorliegt. Solche mikroheterogenen Systeme können in thermodynamischer Hinsicht als Gleichgewichtssysteme angesehen werden: sie gehorchen der Phasenregel.

66. J. Krtil, V. Kourim, J. Zemanová und H. Pánková

Jaderá Energie 10, 47-51 (1964)

Die Abtrennung von  $^{95}Zr-^{95}Nb$  aus Spaltproduktlösungen durch Sorption an Silicagel

Die Möglichkeit der quantitativen Abtrennung von  $^{95}Zr + ^{95}Nb$  an Silicagel wurde in Abhängigkeit von der  $HNO_3$ -Konzentration und von der Korngröße des Silicagels untersucht. Die Elution von Mikro- und von Makromengen von Zr aus einer Silicagel-Säule wurde verfolgt. Die Sorption anderer langlebiger Spaltpro-

dukte ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{106}\text{Ru}$ ) wurde unter analogen Bedingungen gemessen.

67. A.F. Kuteinikov, V.M. Brodskaya

Zhur.Analit.Khim. 17, 305-10 (1962)

Trennung der Seltenen Erden von den Begleitelementen an einer Silikagelsäule

Die Trennung von Kationen an Silikagel beruht auf hydrolytischen Prozessen. Deswegen läßt sich die Trennung der Seltenen Erden von Th, Zr, Ti, Fe, Al und aufgrund der stärker ausgeprägten basischen Eigenschaften der Seltenen Erden durchführen. Zwischen pH 4,5 und 5,5 ist die Hydrolyse der o.g. Elemente ziemlich stark, während die S.E. praktisch nicht hydrolysiert werden. Durch Erhöhung des pH-Wertes der  $\text{NH}_4\text{Ac}/\text{HAc}$ -Pufferlösung nahm das Volumen der Elutionsflüssigkeit bis zur quantitativen Verdrängung zu.

68. B.L. McConell, R.W. Maatman

J.Miss.Acad.Sci. 8, 169-184 (1962)

Die Wechselwirkung von Cobalt(III)-Komplexen in den Poren von Silikagel

Es wurde das Porenvolumen eines Silikagelpräparates mit sehr hoher spezifischer Oberfläche bestimmt, das mit  $\text{Co(II)}$  und einigen  $\text{Co(III)}$ -Komplexen reagieren kann. Zieht man den Effekt der Oberflächenreaktion in Betracht, so kann man das Porenvolumen, das den Ionen zur Verfügung steht und das mit der Ionengröße des hydratisierten Ions zusammenhängt, leicht abschätzen. Das  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Hydrat ist größer als jeder Komplex mit 3 zweizähligen Liganden und entspricht ungefähr dem hydratisierten  $\text{Co}^{2+}$ -Ion.

69. L.G. Maidanovskaya

Doklady Akad.Nauk. SSSR 111, 634-636 (1956)

Der Einfluß von an Silikagel adsorbiertem Wasserstoff auf die Adsorption von Elektrolyten

Wasserstoff wurde bei 400 bis 500°C an Silikagel adsorbiert, das Gel anschließend abgekühlt und mit Luft in Kontakt gebracht. Nach der Adsorption von LiCl, NaCl, CsCl, RbCl aus 0,05 n Lösung und HgCl<sub>2</sub> aus gesättigter Lösung erhöht sich die Acidität der Lösungen, und aus der pH-Verschiebung wurde die adsorbierte Kationenmenge berechnet. Die Adsorption verlief nach folgender Abstufung: Ba > Ca > K > Na und war an der H-beladenen Oberfläche größer als an der einfachen. Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und AgNO<sub>3</sub> erzeugten zunächst eine Schwärzung auf dem Gel infolge von Metallniederschlägen, die durch die Oxydation des adsorbierten Wasserstoffs entstand. Die Schwärzung war jedoch nur eine Zeitlang beständig.

70. M.R. Mehrotra, N.R. Dhar

Z.anorg.allg.Chem. 155, 298-301 (1926)

Adsorption von Säuren, Basen und Salzen an frisch gefälltem Silikagel

Es wird beschrieben, daß aus K-Silikat bereitetes Silikagel nach ausgiebigem Waschen mit Wasser (2 Monate) nur geringe Mengen anorganischer und organischer Säuren adsorbiert, während Alkalihydroxide in beträchtlichen Mengen aufgenommen werden. Die Beobachtungen führen zu der Annahme von unterschiedlichen Affinitätsstufen, wie sie auch bei MnO<sub>2</sub> beobachtet werden, das sich unter den gegebenen Bedingungen wie H<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> verhält. Schwermetallsalze werden in größeren Mengen aufgenommen als Alkali- und Erdalkalisalze; der adsorbierte Anteil Ag<sup>+</sup> ist größer als der von Cu<sup>2+</sup>.

71. S. Miedtank

Diss. 1962, T.H. Darmstadt

Transport von Salzlösungen durch Silicagelsäulen

Das Verhalten der Lösungen von  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sn(II)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Mo(III)}$ , Molybdat und Wolframat an Silicagelsäulen wurde untersucht (vgl. Ref. 54 und 60).

72. K.G. Miesserov

Doklady Akad.Nauk.SSSR 87, 809-12 (1952)

Die Austauschadsorption von Aluminium an Silikagel

Es wurden Silikagelproben der gleichen analytischen Zusammensetzung 24 Stunden mit  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösungen bekannter Konzentration behandelt. Nach kurzem Waschen mit Wasser wurde das Gel getrocknet und 3 Stunden bei 450 bis 500°C gegläht. Die Behandlung des Gels mit  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  führt zu einer Adsorption von Al und zu einer Erhöhung der Austauschacidität, während die hydrolytische Acidität annähernd unverändert blieb. Die Ergebnisse werden am besten durch die Annahme wiedergegeben, daß jedes Siliciumatom an der Oberfläche des Silikagels zwei freie, endständige OH-Gruppen besitzt. Die Zahl der OH-Gruppen, die aus der spezifischen Oberfläche des Silikagels errechnet wurden, betrug 1100 mval/100 g Gel, wohingegen die maximale Anzahl der aktiven OH-Gruppen, die durch diese Versuche bestimmt wurde, nicht größer als 29 war. Die Aktivität der Silikagel-Präparate war durch die Anzahl der OH-Gruppen-Paare gegeben. Die Adsorption von Al bestand nicht aus einem direkten Austausch von  $\text{H}^+$ -Ionen des Gels durch  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen, sondern vielmehr aus einer Reaktion der OH-Gruppen mit basischen Spezies des Aluminiums in Lösung unter Austritt von Wasser.

73. M. Milone, G. Cetini

Atti acad.sci.Torino.I.Classe sci.fis.mat. e nat. 90, 3-12 (1956)

Chromatographie anorganischer Ionen an basischem Silikagel

Das nach der "Gordon-Methode" <sup>+)</sup> hergestellte Silikagel ist für die Trennung anorganischer Ionen in wässriger Lösung nicht geeignet. Die optimalen Bedingungen zur Herstellung eines geeigneten SiO<sub>2</sub>-Gels werden angegeben. Durch paarweise Trennung von Ionen wurde folgende Reihe erhalten (abnehm. Aff.):

As<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>.

<sup>+) Verteilungschromatographie bei der Aufklärung von Proteinverbindungen.</sup>

A.H. Gordon, J.P. Martin, R.L.M. Syngé

Biochem. 7. 37, 79-86 (1943)

74. M. Milone, G. Cetini, F. Ricca

Second UN Int.Conf.Peacef.Uses A.E. A/Conf. 15/P/1515

Die Beseitigung von Spuren radioaktiver Elemente aus wässrigen Lösungen

Die Geloberfläche von Silikagel ist eine der wichtigsten Faktoren bei Adsorptions- und bei Ionenaustauschvorgängen. Sie hängt von den Herstellungsbedingungen und der Alterung des Präparates ab. Die größte Ausbeute wäre zu erwarten wenn die Radioelemente gleich bei der Bildung des Gels zugesetzt würden. Die Adsorption von Sr-90 und Cs-137 wurde untersucht und der Einfluß des pH-Wertes und der Anwesenheit von Al<sup>3+</sup>-Ionen beschrieben.

75. I.E. Neimark, V.M. Chertov, R. Yu. Sheinfain

Doklady Akad.Nauk SSSR 132, 1356-59 (1960)

Herstellung spezifischer Silikagel-Präparate durch Veränderung ihrer Oberfläche

Der Ersatz von Oberflächen-OH-Gruppen durch organische Gruppen vermindert die Adsorptionskapazität von Silikagel sowohl für polare als auch für nicht polare Moleküle. Es besteht jedoch die Möglichkeit, selektive Adsorptionseffekte durch Veränderungen der Gel-Oberfläche zu überprüfen. Das Einführen von z.B. primären, sekundären oder tertiären Aminen (Aminogruppen) führt zu selektiven Adsorptionseigenschaften für saure Verbindungen. Solche "aminierten" Gel-Präparate adsorbieren selektiv Cu, Zn und Co unter Bildung von den Amminkomplexen ähnlichen Oberflächenverbindungen. Es werden präparative Methoden zur Einführung dieser Aminogruppen angegeben.

76. I.E. Neimark

Khim.Prom. 227 (1958)

Die Herstellung industrieller Mineraladsorbentien mit unterschiedlicher Porenstruktur

Ein Review mit 26 Literaturzitaten.

77. B.P. Nikolskii, O.N. Grigorov

Doklady Akad.Nauk SSSR 50, 325-327 (1945)

Abhängigkeit der Adsorption von Bariumionen an Silikagel vom pH-Wert und der Konzentration der Lösung

Die Adsorption von Ba-Ionen (in Val/kg Silikagel) war bis pH 8 vom pH-Wert unabhängig. Oberhalb pH 8 nahm sie dann bei steigendem pH schnell zu. Die Versuche wurden mit je 2 g Gel und 0,1 n und 0,01 n Ba-Lösungen durchgeführt. Untersucht wurde der pH-Bereich von 2,01 bis 13,27.

78. B.P. Nikolskii, A.M. Trofimov, G.G. Panfilova

Radiokhimiya 1, 283-9 (1959)

Die Adsorption von Zr und Nb an Silikagel

Es wird die Aufbereitung von  $\text{HNO}_3$ -Lösungen durch Adsorption an Silikagel beschrieben, die U und Zr/Nb als seine Spaltprodukte enthalten. Die Ausgangslösung enthielt stabile Zr- und Nb-Isotope in Konzentrationen von 2 mg/l. Der Ausgangsindikator bestand aus gleichen Aktivitätsteilen von Zr-95 und Nb-95 in Oxalsäure. Das Adsorptionsgleichgewicht wurde an den industriellen, feinverteilten Silikagelpräparaten (MSK und MCM) unter konstantem Rühren für Nb in 1-2 Stunden, für Zr in 6-7 Stunden erreicht. Ohne Rühren waren einige Tage erforderlich. Maximale Adsorption wurde aus 0,5 bis 1 n  $\text{HNO}_3$  erhalten. Unter diesen Bedingungen wird auch U fest adsorbiert. Aus 10 n  $\text{HNO}_3$  wird Zr nur schwach, Nb dagegen sehr stark adsorbiert. Elution ist durch verdünnte Oxalsäure möglich.

79. P.G. Nutting

J.Wash.Acad.Sci. 32, 117-122 (1942)

Ionenadsorption in Lösungen an Silikagel und Aluminiumoxid

Der Autor beobachtete, daß bei Zugabe von  $\text{NH}_3$  zu einer wässrigen Suspension von Silikagel der pH-Wert der Lösung zunächst abnahm. Ebenso führte eine sich langsam steigende Zugabe von 0,1 %iger KOH zu einer anfänglichen pH-Depression von 1,5 pH-Einheiten.  $\text{SiO}_2$ -Suspensionen der Konzentration  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  und  $10^{-3}$  g/ml erreichen die pH-Minimumwerte 3,94; 3,65 und 3,44 nach Zugabe von 1,4 3,4 und 12,5 g KOH/g  $\text{SiO}_2$ . Der Neutralpunkt wird in den drei Lösungen nach Zugabe von 1,91, 0,625 und 0,234 g KOH/g  $\text{SiO}_2$  erreicht.

80. Oak Ridge National Lab.Term. Bericht ORNL-3452, 1-25 (1963)

Bearbeitung von Leistungsreaktor-Brennstoff

Unter anderem werden Verteilungskoeffizienten für Pa<sup>233</sup> zwischen Salpetersäure und einigen Silikagel-Präparaten angegeben. Ein in den dortigen Labors hergestelltes Produkt zeigt einen 3-mal größeren  $K_D$ -Wert als das Produkt Vyeor und einen 5-mal größeren als das normale Handelsprodukt. Siehe auch Bericht ORNL-TM-545.

81. M. Okuda, T. Tachibana

Bull.Chem.Soc.Japan 33, 863-64 (1960)

Die Existenz von Säurezentren des Lewis-Typs auf der Oberfläche von SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbindungen

Durch die Untersuchung der Adsorption von Phenylazodiphenylamin und p-Phenylendiamin, die an der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche adsorbiert wurden, konnten Säurezentren nachgewiesen werden. Durch Temperaturerhöhung konnte die Anzahl vergrößert werden.

82. W.A. Patrick, E.H. Barclay

J.Phys.Chem. 29, 1400-1405 (1925)

Das Verhalten von Silikagel gegenüber Alkalien und Salzen in wässriger Lösung

Die Aufnahme von NaOH aus wässriger Lösung durch Silikagel und der nachfolgende Austausch der "adsorbierten" Na<sup>+</sup>-Ionen gegen Ag<sup>+</sup>-, Cu<sup>2+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Ionen wurde in folgenden Schritten untersucht:

- 1.) 5 g Silikagel (8-11 % Wassergehalt) wurden bei Zimmertemperatur mit bekannten Volumina und bekannten Mengen NaOH bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt.
- 2.) Nach kurzem Waschen mit Wasser wurde es in entsprechender Weise je mit AgNO<sub>3</sub> (0,1 m), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,1036 m) und

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (0,178 m)-Lösungen geschüttelt. Die  $\text{Na}^+$ -Adsorption nahm mit steigender Ausgangskonzentration an NaOH zu. Der Austausch der " adsorbierten"  $\text{Na}^+$ -Ionen gegen die Schwermetall-Ionen erfolgte stöchiometrisch.

83. T.B. Pierce, P.F. Peck

Anal.Chim.Acta 26, 557 (1962)

Die Extraktion von Hg durch Dithizon aus Silikagel

Verteilungskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten wurden für die Extraktion von  $\text{Hg}^{2+}$  bestimmt.

Lösung: 0,005 ml aktiver Hg-Lösung in  $\text{HNO}_3$  in 20 ml der wässrigen Phase, die an  $\text{H}^+$  0,499-4,98 m und an  $\text{Cl}^-$  5 M war. Extraktion durch 1,17-6,69  $10^{-3}$  m Dithizon in Chloroform.

84. J. Pitra, J. Sterba

Chem.Listy 57, 389-90 (1963)

Die Verwendung von Silikagel zur Chromatographie

Es wird eine einfache Sichtung von Silikagel durch Gradient-Sedimentation beschrieben. Ihr Prinzip beruht auf einer systematischen Dekantation des Materials in wachsenden Zeitintervallen. Die Vorteile der Methode sind ihre einfache Durchführung, die Homogenität der gewonnenen Fraktionen des Adsorbens und Vermeidung des unangenehmen Staubens bei Arbeiten mit Silikagel.

85. J. Pitra

(Vyz, Kummy Ustav Prirodnich Leciv, Prague) Chem.Listy 56, 495 (1962)

Anwendung von Silikagel in der Chromatographie

Ein zusammenfassender Bericht mit 19 Literaturzitaten.

86. C.J. Plank

J.Phys.Chem. 57, 284-90 (1953)

Die Adsorption von Ionen an Silikagel aus Pufferlösungen

Silikagel adsorbiert  $\text{NH}_4^+$ -Ionen aus  $\text{NH}_4 \text{ Ac}$  und  $(\text{NH}_4)_2 \text{ HPO}_4^-$  Lösungen. Aus  $(\text{NH}_4)_2 \text{ SO}_4$  werden keine Kationen selektiv adsorbiert. Die Untersuchungen wurden auf Alumosilikagele (Crackkatalysatoren) ausgedehnt. Die Ergebnisse zeigen, daß diese Verbindungen polyfunktionelle Kationenaustauscher sind, deren pK-Werte einen weiten Bereich überdecken. In  $(\text{NH}_4)_2 \text{ SO}_4^-$  Lösung wurden Gleichgewichtswerte erhalten, die mit denen eines starksauren organischen Ionenaustauschers übereinstimmen.

87. L.H. Reyerson, R.E. Clark

J.Phys.Chem. 40, 1055-1062 (1936)

Die Adsorption komplexer Ammino-Ionen an Silikagel

Die Adsorption komplexer Ammino-Ionen wurde unter verschiedenen pH-Bedingungen an elektrodialysiertem und undialysiertem Gel gemessen.

88. T.L. Roach, D.M. Himmelblau

J.Inorg.Nucl.Chem. 17, 373-381 (1961)

Die Adsorption von Ca-, Sr- und Thalliumionen aus Salzschmelzen an Silikagel und  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Ein  $\text{KCl-ZnCl}_2$ -Eutektikum (46 Mol %  $\text{KCl}$ ) wurde als "Lösungsmittel" und 20-30 mesh  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. Silikagel als Adsorbens benutzt. Als Leitotope wurden Ca-45, Sr-90 und Tl-204 eingesetzt.

89. H. Runge

Diss. 1959, T.H. Darmstadt

Zur Adsorption von Thorium und Silber an Silicagel

Silicagel wurde mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung geschüttelt und langsam  $\text{NaOH}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{OH}$  zugegeben. Silber wurde in Form einer schwach gelben bzw. farblosen Verbindung fixiert; es war mit Wasser nicht auswaschbar. In einer Elektro-Endosmose-Apparatur wurde die Wanderungsrichtung im elektrischen Feld in Abhängigkeit von der Beladung des Silicagels mit Silber bzw. Thorium bestimmt. Bei einer bestimmten Beladung mit Thoriumionen änderte sich die Wanderungsrichtung, an der Oberfläche des Gels war eine Umladung eingetreten. Bei der Fixierung von Silber an Silicagel konnte eine derartige Umladung nicht beobachtet werden.

90. H. Sallinger

Kolloidchem. Beihefte 25, 360-378 (1927)

Adsorptionsmessungen an Quarz

Die Adsorptionsmessungen wurden bei verschiedenen Konzentrationen folgender Elektrolyte durchgeführt:

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Die Adsorptionswerte für die Hydroxide wurden für 1 Stunde Reaktionsdauer bestimmt, da bei längerer Zeit die Oberfläche des Quarzes angegriffen wird. Der Exponent der Adsorptionsisotherme nimmt mit der Quarzmenge zu. Der n-Wert nimmt in der Reihe Ca, Sr, Ba und Li, Na, K ab. Diese Reihe zeigt die Abhängigkeit des n-Wertes vom Ionenradius der unhydratisierten Ionen.

91. A. Salmony-Karsten

Chem.Ztg. 54, 277-279 (1930)

Silikagel, ein neues, wertvolles Adsorbens

Ein Review, hauptsächlich über Anwendungen in Amerika.

92. G.W. Sears, jr.

Anal.Chem. 28, 1981-82 (1956)

Bestimmung der spezifischen Oberfläche von kolloidalem Silikagel durch Titration mit Natriumhydroxid

Eine schnelle Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Silikagelteilchen kolloidaler Größe besteht in der Titration der Oberfläche mit NaOH in einem Medium einer 20 %igen, wässrigen NaCl-Lösung zwischen pH 4 und pH 9. Bei pH 9 werden 1,26 Hydroxylionen pro  $\text{m}\mu^2$  Oberfläche adsorbiert. Deshalb ist der Titer ein Maß für die totale Oberfläche und kann durch eine empirische Beziehung mit der spezifischen Oberfläche in Verbindung gebracht werden. Die Vorteile der Methode sind ihre Schnelligkeit und die Genauigkeit, mit der die Oberfläche kolloidaler Teilchen bestimmt werden kann.

93. H. Seiler, M. Seiler

Helv.Chim.Acta 43, 1939-41 (1960)

Anorganische Dünnschicht-Chromatographie I

Es wird die chromatographische Trennung von Hg, Cd, Bi, Pb und Cu in der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gruppe, und von Ni, Co, Zn, Mn, Al, Cr, Fe in der  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe untersucht. Gereinigtes  $\text{SiO}_2$ -Gel G(I) 28 g, 2 g  $\text{CaSO}_4$  und 55 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wurden gemischt und auf fünf 20 x 20 cm Glasplatten aufgezogen. Nach dem Trocknen bei R.T. wurden sie über Nacht in einem  $\text{CaCl}_2$ -Exsikkator aufbewahrt. Von jeder der 0,1 m Kationenlösungen wurde ein 0,002 ml Aliquot zu einem Gemisch vereint, von dem dann 0,004 ml aufgetragen wurde. Das Laufmittel war  $\text{BuOH} \cdot 1,5 \text{ n HCl Acetylaceton} \cdot 100 : 2 : 0,5$ .

94. G.W. Smith, L.H. Reyerson

J.Am.Chem.Soc. 52, 2584-2585 (1930)

Die Adsorption von Ammin-Komplexionen an Silikagel

Die Ammin-Komplexe von Cu und Ni werden sehr stark an Silikagel adsorbiert. Reduktion mit Wasserstoff führt zu einem hervorragenden Metallniederschlag auf dem Gel.

95. G.W. Smith

J.Phys.Chem. 43, 637-646 (1939)

Die Adsorption komplexer Ammino-Ionen an Silikagel

Die Adsorption aus reinen Lösungen und Gemischen der Ammin-Komplexe  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  und  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  nahm in der angegebenen Reihenfolge ab. Der Silberkomplex wurde am schnellsten aufgenommen. In Gegenwart leicht adsorbierbarer Stoffe nimmt die Kapazität für diese Komplexe stark ab.

96. G.W. Smith, H.W. Jacobsen

J.Phys.Chem. 60, 1008-1012 (1956)

Adsorptionsbesonderheiten komplexer Metallamine des Zinks, Kupfers, Kobalts, Nickels und Silbers an Silikagel

Es wurden die Adsorptionsisothermen für die Ammin-Äthylendiamin- und Diäthylentriaminkomplexe der oben genannten Metallionen an Silikagel aufgenommen. Die Adsorption der Metallammin-Komplexe nahm in folgender Reihenfolge ab: Zn, Cu, Co, Ni, Ag. Bei den Diäthylentriaminkomplexen nahm die Adsorption mit steigender Komplexbeständigkeit zu. Bei den Äthylendiaminkomplexen wurden die Verbindungen mit der Koordinationszahl 6 stärker fixiert als die mit der Koordinationszahl 4. Es wird eine Interpretation des Adsorptionsprozesses gegeben, die eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der SiOH-Oberfläche und den Liganden vorsieht. Die komplexen Cu-Verbindungen unterliegen während des Adsorptions-

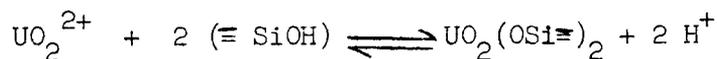
vorganges einer partiellen Dissoziation. Das Verhältnis  $\text{NH}_3:\text{Cu}$  liegt in der adsorbierten Spezies höher als in der Ausgangslösung. Je stabiler ein gegebenes Komplexion ist, um so mehr stimmt das Molverhältnis Zentralatom: Ligand der adsorbierten Verbindung mit dem der Lösung überein.

97. J. Stanton, W. Maatman

J. Colloid. Science 18, 132-146 (1963)

Die Reaktion zwischen dem hydratisierten Uranylion und der Oberfläche von Silikagel

Wenn in einer wässrigen  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung eine monomere kationische Spezies des Urans vorliegt, die mit den Silanolgruppen des Silikagels reagiert, ergeben sich 3 Reaktionsmöglichkeiten: Für die Reaktion:



wurde eine scheinbare Gleichgewichtskonstante  $K$  in 0,01 bis 0,4 m Lösung bei 5 Temperaturen zwischen  $5^\circ\text{C}$  und  $65^\circ\text{C}$  bestimmt. Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergibt folgende thermodynamische Daten:

$$F_{298}^{\circ} = 8,2 \text{ Kcal/Mol}$$

$$H^{\circ} = 3,5 \text{ Kcal/Mol}$$

$$S_{298}^{\circ} = -16 \text{ C}$$

Diese Ergebnisse und die bekannte Struktur von  $\text{UO}_3$  und des hydratisierten  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ions stimmen mit der Annahme überein, daß die Achse des linearen Uranyl-Ions entweder parallel u. dicht an der Oberflächenebene oder sogar in der Ofl. selbst liegt.

98. S.V. Starodubtsev, Sh.A. Ablyayev, E.K. Vasileva, S.E. Ermatov

Tr.2-go (Vtorogo) Vses.Soveshch.po Radiats-Khim.Akad.Nauk SSSR  
otd.Khim.Nauk, Moscow (1960), 689-92

Der Einfluß von  $\gamma$ -Strahlung auf die Adsorptionseigenschaften  
von Silikagel

Proben von käuflichem Silikagel des Typs KSK wurden mit  $\gamma$ -Strahlen ( $50 \times 10^6$  r) beschossen. Anschließend wurden die Adsorptionsisothermen von  $N_2$ ,  $O_2$  und  $H_2$  Benzol und Heptan aufgenommen. Die Temperatur-Bedingungen waren durch die Raumtemperatur und den Siedepunkt von Stickstoff,  $10^{-3}$  und 0,1 mm Hg gegeben. Mit Ausnahme von Benzol trat nach Bestrahlung eine Adsorptionserhöhung ein, die auf die Bildung neuer Adsorptionszentren zurückzuführen ist. Weiterhin wurde eine erhöhte Adsorption von  $(Co(NH_3)_6)Cl_3$  an den bestrahlten Proben aus wässriger Lösung festgestellt.

99. W. Stöber

Beitr.Silikoseforschung, Sonderband 1, 15-29 (1955)

Oberflächenstruktur und Adsorptionseigenschaften von  $SiO_2$

Adsorption und Katalyse sind mögliche Faktoren bei der Silikosebildung. Feine Pulver aus Quarz, Bergkristall, Quarzglas und Aerosil wurden untersucht auf:

1. Qualitativer und quantitativer Nachweis der oberflächenständigen OH-Gruppe
2. Hydroxylgruppen als Sorbentien
3. Andere Wasserstoffbrückenbildner
4. Andere polare Sorbentien

100. I.G. Farbenindustrie AG.

Erfinder F. Stöwener

DRP. 469,470 3. Juni 1924

Brit. 271,564

DRP. 469,653 3. März 1927

Das Adsorbens Silikagel

101. D.N. Strazhesko, G.F. Yankovskaya

Ukrain.Khim.Zhur. 25, 471-476 (1959)

Die Adsorption von Elektrolyten an Silikagel, untersucht mit radioaktiven Indikatoren

HJ,  $H_2SO_4$  und  $H_3PO_4$  werden von Silikagel nicht adsorbiert, selbst wenn sie bei der Gelbfärbung zugegen sind. Sr, Ca, Ag und Na werden in geringem Maße adsorbiert. Aus basischen Lösungen werden sie nach einem Ionenaustauschmechanismus aufgenommen. Die Elution ist mit verdünnter HCl oder NaCl möglich.

102. Z. Sulcek, J. Michal, J. Dolezal

Coll.Czech.Chem.Comm. 24, 1815-21 (1959)

Schnellmethoden in der Analyse von Metallen und mineralischen Rohstoffen VIII Bestimmung kleiner Uranmengen in mineralischen Rohstoffen

Es wurde eine Schnellmethode zur Abtrennung kleiner Uranmengen auf der Silikagelsäule ausgearbeitet. Lösungen, die nur 0,5 mgU in 50 ml enthielten, wurde mit  $NH_4OH$  versetzt und auf eine Silikagelsäule aufgegeben, die diese kleinen Mengen Diuranat selbst in kolloidaler Form festhält. Die Elution wurde mit HCl durchgeführt. Erst nach 5 Minütiger Einwirkung auf das Adsorbat wurde mit langsamer Geschwindigkeit eluiert. Die Begleitelemente wurden mittels EDTA und Tartrat getrennt. Die Endbestimmung wurde auf polarographischem Wege durchgeführt.

103. Z. Sulcek, J. Michal, J. Dolezal

Collection Czech.Chem.Communs. 25, 283-4 (1960)

Die Abtrennung von Beryllium an Silikagel

Die Abtrennung des Be von Fe oder Al ist an einer Silikagelsäule in einer Pufferlösung möglich. Das adsorbierte Be wird anschließend mit HCl 1:1 eluiert und mit Morin bestimmt. In Anwesenheit anderer Elemente wird EDTA als Maskierungsmittel angewandt.

104. Z. Sulcek, J. Dolezal, J. Michal

Coll.Czech Chem Comm. 26, 246-54 (1961) (in deutsch)

Schnelle analytische Methoden zur Bestimmung von Metallen und anorganischen Materialien.

XII. Bestimmung von Berylliumspuren in Mineralwässern und Mineralien

Beryllium wird an einer Silikagelsäule aus schwach sauren, neutralen oder alkalischen Lösungen adsorbiert. Die Elution kann mit HCl (1:1) durchgeführt werden. Die Bestimmung des Be erfolgt fluorometrisch mit Morin. Die Begleitelemente können als Tartrato- oder EDTA-Komplexemaskiert werden. Die Methode wird nicht beeinträchtigt durch einen 600-fachen Überschuß an  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  und  $\text{La}^{3+}$  oder durch einen 1000-fachen Überschuß an  $\text{WO}_4^{2-}$  und  $\text{MoO}_4^{2-}$  oder einen 12000-fachen Überschuß  $\text{Fe}^{3+}$ .

105. Z. Sulcek, J. Michal, J. Dolezal

Chemist-Analyst. 50, 13-14 (1961)

Empfindliche fluorometrische Nachweismethode und eine halb-quantitative Bestimmungsmethode für Uran

An einer Silikagelsäule adsorbierte  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen fluoreszieren intensiv im UV. Intensitätsmessungen der Fluoreszenz erlauben

einen schnellen Nachweis und eine halbquantitative Uranbestimmung in anorganischen Materialien. Der Analysen-Lösung wird EDTA und, wenn notwendig, Tartrat als Maskierungsmittel zugesetzt. Nach Zusatz von Ammoniak wird die Lösung aufgegeben. Das Uran wird in einer schmalen Zone gleich am Säulenkopf fixiert.

106. Z. Sulcek, J. Dolezal, J. Michal, V. Sychra

Talanta 10, 3-11 (1963)

Schnelle analytische Methoden zur Bestimmung von Metallen und anorganischen Materialien

XIII. Die Bestimmung von Zinn in metallischem Antimon

Zinn(IV) wird aus einem Zitronensäuremedium von pH 5,5 an einer Silikagelsäule quantitativ festgehalten. Sb(III) und Sb(V) laufen durch die Säule ohne Wechselwirkung. Störungen durch andere Metalle können durch EDTA ausgeschlossen werden. Das Zinn kann mit HCl (1:1), verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:3) oder 1 m HCl + 3 m NH<sub>4</sub>Cl quantitativ eluiert werden. Die Sn-Bestimmung erfolgte polarographisch. Noch 5 x 10<sup>-4</sup> % Sn können auf diese Weise in Antimon bestimmt werden.

107. Yu. M. Tolmachev

Bericht AEC-tr-4208, Seite 57-63  
Übersetzung aus: Works of the V.G. Khlopin Radium Institute, Vol. VI (auf englisch)

Die Adsorption von Uranylsalzen an festen Adsorbentien

Die Adsorption an Uranylsalzen aus wässrigen Lösungen an aktiviertem Silikagel verläuft reversibel gemäß dem klassischen Gesetz von Freundlich. Aus Uranylнитratlösung wird nur das Uranylion adsorbiert.

108. R. Tsuchida, M. Kobayashi, A. Nakamura

J.Chem.Soc.Japan 56, 1339-1345 (1935)

Die asymmetrische Adsorption von Komplexsalzen an Quarz

Die Untersuchungen wurden in der Weise durchgeführt, daß man den racemischen Lösungen der Komplexsalze d- bzw. l- Quarz zusetzte. Der d-Quarzstaub adsorbierte leicht  $l\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3$ ,  $d\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Br}_2$ ,  $d\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,  $d\text{-}[\text{Co}(\text{ox})_3]\text{K}_3$ ,  $d\text{-}[\text{Co}(\text{dg})\text{NH}_3]\text{Cl}$  und  $d\text{-}[\text{Co}_2\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\}_3]\text{Cl}$ . Dabei bedeutet en = Äthylendiamin und dg = Dimethylglyoxim.

109. F. Umland, K. Kirchner

Z.anorg.allg.Chem. 280, 211-222 (1955)

Die Chromatographie von Elektrolyten an Kieselgel

Aus der Form der Adsorptionsisothermen von  $\text{CuCl}_2$  an einigen technischen Na-haltigen Kieselgelpräparaten sowie aus pH-Änderungen im Adsorptionsmilieu wird geschlossen, daß neben einem Kationenaustausch auch eine Adsorption unter Bildung von Oberflächenverbindungen erfolgt, die der Fällung von Hydroxiden und basischen Salzen ähnelt. Dabei liegt aber der pH-Endwert des Adsorptionsmilieus unter dem einer reinen  $\text{CuCl}_2$ -Lösung gleicher Konzentration.

An sehr reinen Gel-Präparaten findet ein geringer Austausch von Kationen gegen  $\text{H}^+$ -Ionen des Gels und von Anionen gegen  $\text{OH}^-$ -Ionen statt. Es wird vermutet, daß diesem Austausch eine ganz allgemeine Bedeutung bei Umsetzungen von Elektrolyt-Lösungen mit Festkörpern oder bei Fällungsreaktionen zukommt.

110. E.K. Vasileva, S.V. Starodubtsev

Tr.Tashkentsk.Konf.po Mirnomu Ispol'z.

At.Energii, Akad.Nauk. Uz. SSR 1, 277-280 (1961)

Der Einfluß von  $\gamma$ -Strahlen auf die Adsorption von Komplexen  
Co-Verbindungen an Silikagel

Die Adsorption von Co-Komplexen, hauptsächlich von  $(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , nahm unter  $\gamma$ -Bestrahlung ( $40 \cdot 10^6 \text{r}$ ) wie im Normalfalle bei steigender Ausgangskonzentration zu. Die während der Bestrahlung adsorbierten Verbindungen haben jedoch eine andere Zusammensetzung als die auf konventionelle Weise adsorbierten. Der gleiche Effekt wurde beobachtet, wenn die Bestrahlung erst nach erfolgter Adsorption durchgeführt wurde. Die Ursache für dieses Verhalten wird in einem neuen Ionen-gleichgewicht gesehen, das sich während der Bestrahlung einstellt.

111. F. Vydra, V. Marková

Talanta 10, 339-346 (1963)

Die Adsorption von Ferroin an Silikagel und ihre analytische  
Anwendung

Es wird die Adsorption von Ferroin an Silikagel untersucht. Die Autoren fanden, daß pH-Wert, Volumen, Ionenstärke, Elutionsgeschwindigkeit, Teilchengröße und Porendurchmesser des Silikagels, sowie die Anwesenheit von EDTA und Citronensäure die Adsorption beeinflussen. Es wurden daraufhin Analysenmethoden entwickelt, um Spuren von Fe in Ni, Cr, Mo und W zu bestimmen. Außerdem wird die Möglichkeit weiterer Anwendungen von Silikagel zur Trennung von Metallionen diskutiert.

112. F. Vydra, V. Markova

Talanta 9, 449-453 (1962)

Analytische Anwendung der Adsorption von Metallkomplexen des  
1.10 Phenanthrolins und verwandter Verbindungen an Silikagel

Die Sorption des Eisen-1.10 -Phenanthrolin-Komplexes und ähnlicher kationischer Verbindungen an Silikagel kann dazu verwendet werden, die kolorimetrische Spurenbestimmung einiger Metalle empfindlicher zu machen. Die beste Korngröße des Silikagels für die Adsorptionsversuche ist die Fraktion von 0,2 bis 0,3 mm. Für die Adsorption von  $\gamma$ -Beträgen ist eine Säulenlänge von 5 cm ausreichend. Zwischen pH 2 und 9 findet quantitative Adsorption statt.

113. Waltenberger - Razniewska

Prace Inst. Hutniczych. 12, No. 2, 107-111 (1960)

Trennung von Zirkonium von Hafnium durch Chromatographie an  
Silikagel

Durch Anwendung der Kieselgel-Chromatographie zur Trennung Zr/Hf konnte die Hansen-Methode bestätigt werden. Doch konnte die Ausbeute der gereinigten Fraktion von 27 auf 85 % gesteigert werden. Drei verschiedene Silikagel-Präparate wurden verglichen. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Produkt erhalten, das in Anwesenheit eines Überschusses von  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  bereitet wurde.

114. V. Yatirajam, J. Gupta

J.Sci.Ind.Res.(India) 19 B 270-1 (1960)

Chromatografische Trennung der Oxychloride von Zirkonium und  
Hafnium an Silikagel

Eine natürliche Mischung der hydratisierten Oxychloride von Zr und Hf, die beim Alkaliaufschluß von Indischem Zirkon an-

fallen, konnte nach anschließender Kristallisation aus HCl direkt zur Trennung in einer alkoholischen HCl-Lösung benutzt werden.

115. Ying Fu

J.Chinese Chem.Soc. 10, 103-112 (1943)

Der Einfluß von Neutralsalz auf die Adsorption von Alkalien an Silikagel

Die Adsorption von Na und K aus NaOH und KOH-Lösungen an Silikagel, das nach der Methode von Bartell und Fu (CA.23;3612) bereitet wurde, wurde in Anwesenheit folgender Neutralsalze untersucht: NaCl, NaClO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, K und LiCl. Die Adsorptionsgleichung nach Freundlich ist in allen Fällen erfüllt. Bei Anwesenheit der Neutralsalze verschwindet ein erhöhter Anteil OH<sup>-</sup>-Ionen aus der Lösung. Die Affinität sinkt gemäß  $Li^+ > Na^+ > K^+$ . Sie ist unabhängig vom verwendeten Anion. Es wird eine Erklärung vorgeschlagen, die auf einer hydrolytischen Adsorption der Neutralsalze beruht.

Autorenverzeichnis

Ablyayev, Sh.A.	98
Ahrland, S.	1, 2, 3
Akermann, K.	4
Aleskovskii, V.B.	17, 26
Anonym	8, 80
Arnfeld	5
Bailey, G.C.	42
Baker, B.L.	13, 14
Barclay, E.H.	82
Barnes, E.E.	7
Bartell, F.E.	6
Benton, D.P.	9
Berestneva, Z.	10
Berthon	11, 12
Bhattacharyya, P.B.	33
Blanco, R.E.	13
Breccia, A.	16
Brodskaya, V.M.	67
Boehm, H.P.	15
Bulatov, M.I.	17
Cetini, G.	18, 19, 20, 21, 73, 74
Chertov, V.M.	75
Clark, A.	42
Clark, R.E.	87
Dehler, F.C.	23
Dinger, K.	24
Dhar, N.R.	70
Dolezal, J.	102, 103, 104, 105, 106
Dollimore, D.	25
Dushina, A.P.	26
Elton, G.A.H.	9
Ermatov, S.E.	98

Frank, Z.A.	22
French, C.M.	27, 28
Frydlender, J.H.	29
Gambino, O.	21
Ganguly, A.K.	30
Getrost, H.	32, 54, 57, 60
Ghosh, J.C.	33
Gordon, N.E.	34
Greenburg, S.A.	35
Grenthe, I.	2, 3
Gromov, V.V.	36
Gupta, J.	114
Gunnar, K.	37, 38
Hansen, R.S.	37, 38, 39
Heal, G.R.	25
Heston, W.M. jr.	40
Himmelblau, D.M.	88
Hofmann, G.	41, 55
Holm, V.C.F.	42
Howard, J.P.	27, 28
Iler, R.K.	40
Jacobs, A.	38
Jacobsen, H.W.	96
Jebsen-Marwedel, H.	24
Kargin, V.A.	10, 44
Karraker, D.G.	45
Krasilnikov, K.G.	65
Katzenmayer, W.	46, 56
Kautsky, H.	47
Kirchner, K.	109
Kishi, H.	48, 49, 50, 51, 52
Kobayashi, M.	108
Kohlschütter, H.W.	54, 55, 56, 57, 58, 59, 60
Kolthoff, I.M.	61, 62, 63
Kozak, Z.	4
Kozawa, A.	64

Maatman, R.W.	68, 97
Maidanovskaya, L.G.	69
Marková, V.	111, 112
McConnel, B.L.	68
Mehrotra, M.R.	70
Michal, J.	102, 103, 104, 105, 106
Miedtank, S.	54, 60, 71
Nakamura, A.	108
Neimark, I.E.	75, 76
Nikolskii, B.P.	77, 78
Noren, B.	2, 3
Nutting, P.G.	81
Okuda, M.	81
Panfilova, G.G.	78
Pánková, H.	66
Parker, S.G.	45
Patrick, W.A.	82
Peck, P.F.	83
Pierce, T.B.	83
Pitra, J.	84, 85
Plank, C.J.	86
Reyerson, L.H.	87, 94
Ricca, F.	18, 19, 20, 21, 74
Roach, T.L.	88
Runge, H.	89
Sallinger, H.	90
Salmony-Karsten, A.	91
Sears, G.W. jr.	40, 92
Schneider, M.	15
Seiler, H.	93
Seiler, M.	93
Sheinfain, R. Yu.	75
Simmons, C.R.	38
Simon, R.H.	7
Spaletti, F.	16
Spitsyn, V.J.	36

Stanton, J.	97
Starodubtsev, S.V.	98, 110
Stenger, V.A.	61, 62, 63
Sterba, J.	84
Stöber, W.	99
Stöwener, F.	100
Strazhesko, D.N.	101
Sulcek, Z.	102, 103, 104, 105, 106
Sychra, V.	106
Tachibana, T.	81
Tolmachev, Yu.M.	107
Trofimov, A.M.	78
Tsuchida, R.	108
Umland, F.	109
Vasileva, E.K.	98, 110
Vydra, F.	111, 112
Waltenberger-Razniewska	113
Weßlau, H.	47
Wiater, D.	4
Wilson, T.H.	13, 14
Yankovskaya, G.F.	101
Yatirajam, V.	114
Ying Fu	6, 115
Zemanova, J.	66

Stichwortverzeichnis

Adsorptionsenergie	9
Aluminium	15,18,32,54,57,59,60,67,71,72,73,93
Ammonium	6,11,44,62,70,86,87,90
Antimon	73,106
Arsen	73
Barium	2,10,21,57,69,73,77,90
Beryllium	59,71,103,104
Blei	18,48,49,50,51,52,53,73,93
Cadmium	12,18,73,93
Calcium	2,33,35,36,44,57,59,60,61,63,65,69,71,73,88,90,101
Cäsium	13,14,21,66,69,74
Cer	66
Chlorid	46,56
Chrom	93,111
Einfluß von Bestrahlung	36,98,110
Eisen(II)	47,57,111
Eisen(III)	18,41,47,55,57,59,67,73,82,93
Ferroin	111,112
Gadolinium	2
Hafnium	37,38,39,113,114
Isoelektrischer Punkt	79
Kalium	6,11,21,34,44,62,69,70,90,115
Kapazitätsbestimmung	30,31
Kobalt	18,68,73,75,93,96,98,108,110
Kupfer	12,18,19,20,32,46,57,61,63,64,69,70,73,75,82,93,94,95,96,109
Lithium	6,11,69,90
Magnesium	32,57,73
Mangan	57,73,93
Molybdän	71,111

Natrium	2,6,11,44,62,69,70,82,90,101,115
Nickel	12,18,32,57,73,93,94,95,96,111
Niob	2,8,16,45,66,78
Oberfläche	25,40,92,99
OH-Ionen	40
pH-Bestimmung	7,42,43,79,81,86
Plutonium	2,3,22
Protaktinium	80
Quecksilber	18,69,73,83,93
Rubidium	21,69
Ruthenium	66
Seltene Erden	2,27,66,67
Silber	18,19,44,46,69,70,73,82,89,95,96,101
Sole	41,46,55,56
Spaltprodukte	1,2,3,16,66
Strontium	16,21,66,73,74,88,90,101
Thallium	88
Thorium	32,46,47,56,59,67,89,91
Titan	67
Übersichtsartikel	5,26,29,58,59,76,85
Uran	2,71,97,102,105,107
Wasserstoff	69
Wismut	93
Wolfram	71,111
Yttrium	16,21
Zink	12,18,32,57,60,64,73,75,93,96
Zinn	71,73
Zirkonium	2,8,16,37,38,39,45,66,67,78,113,114