

KFK-216

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Mai 1964

KFK 216

Institut für Radiochemie

Untersuchungen über den Anionenaustausch
an Eisenhydroxid

Ludwig Lindner

13. Nov 1964



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Mai 1964

K F K 216

Institut für Radiochemie

Untersuchungen über den Anionenaustausch
an Eisenhydroxid

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
Zentralbücherei

13. Nov. 1964

von
Ludwig Lindner

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

<u>Inhalt</u>	<u>Seite</u>
I. Allgemeiner Teil	
1. Einleitung	1
2. Bisherige Untersuchungen über den Ionenaustausch am Eisenhydroxid	4
3. Problemstellung	6
II. Experimenteller Teil	
4. Pseudomorphes Eisenhydroxid	8
4.1. Herstellung	9
5. Arbeitsmethodik	9
5.1. bei baton-Versuchen	10
5.2. bei Säulenversuchen	11
5.3. bei Auswaschversuchen	11
6. Charakterisierung des Eisenhydroxids	11
6.1. Bestimmung des isoelektrischen Punktes	12
6.1.1. durch baton-Versuche	12
6.1.2. durch Säulenversuche	14
6.2. Titrationskurve	17
7. Das Verhalten von Chlorid gegenüber Eisenhydroxid	16
7.1. Untersuchungen im baton-Versuch	18
7.1.1. Zeitabhängigkeit der Anlagerung von Chlorid an Eisenhydroxid	18
7.1.2. Anlagerung aus HCl-Lösung	20
7.1.3. Anlagerung von Chlorid bei Gegen- wart von Natriumionen	21
7.1.4. Anlagerung von Chlorid bei Gegen- wart von Nitrationen	22
7.1.5. Konzentrationsabhängigkeit der Anlagerung von Chlorid und Nitrat	23
7.2. Auswaschversuche	24
7.2.1. in Abhängigkeit vom Durchfluß- volumen	24
7.2.2. in Abhängigkeit von der Nitrat- konzentration	26

8.	Das Verhalten von Jodid gegenüber Eisenhydroxid	26
8.1.	Auswaschversuche	26
8.1.1.	Verschiedene Nitratkonzentrationen der Waschlösung	27
8.1.2.	Verschiedene Anionen in der Waschlösung	28
8.2.	Säulenversuche	29
8.2.1.	pH-Abhängigkeit des Jodidaustausches	29
8.2.2.	Abhängigkeit des Jodidaustausches von der Neutralsalzkonzentration	31
9.	Das Verhalten von Pertechnetat gegenüber Eisenhydroxid	33
10.	Das Verhalten von Tellurit gegenüber Eisenhydroxid	35
10.1.	Vorbereitung der Lösungen und Meßtechnik	35
10.2.	pH-Abhängigkeit	37
10.3.	Zeitabhängigkeit	38
10.4.	Konzentrationsabhängigkeit	41
11.	Das Verhalten von Tellurat gegenüber Eisennhydroxid	41
11.1.	Vorbereitung der Lösungen und Meßtechnik	41
11.2.	pH-Abhängigkeit	42
11.3.	Zeitabhängigkeit	43
11.4.	Konzentrationsabhängigkeit	45
12.	Das Verhalten von Molybdat gegenüber Eisenhydroxid	45
12.1.	pH-Abhängigkeit	47
12.2.	Zeitabhängigkeit	48
12.3.	Konzentrationsabhängigkeit	52
12.4.	Ablosung von Molybdat in Abhängigkeit vom pH-Wert	53
12.5.	Isotopenaustausch	54
12.6.	Ionenaustausch	56
12.6.1.	Konzentrationsabhängigkeit	56
12.6.2.	Zeitabhängigkeit	59
12.7.	Quantitative Untersuchung des Fixierungsvorganges	64
13.	Trennung von Molybdat und Pertechnetat an einer Eisenhydroxidsäule	74

III.	Zusammenfassung	78
IV.	Literatur	79
V.	Anhang	84

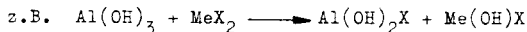
I. Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Die Fähigkeit von Festkörpern, aus Lösungen Elektrolyte aufzunehmen, ist seit langem bekannt und Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen (21,31,102). Wird eine Substanz aus einer Lösung aufgenommen, ohne daß dafür eine andere Substanz an die Lösung abgegeben wird, so bezeichnet man diesen Vorgang als Adsorption. Im Gegensatz dazu spricht man von Ionenaustausch, wenn für jedes Äquivalent, das der Festkörper aus der Lösung aufnimmt, ein Äquivalent eines anderen Ions gleichen Vorzeichens abgegeben wird (33).

Die Adsorption eines gelösten Stoffes an einem Festkörper kann auf chemischer oder physikalischer Bindung beruhen. Eine rein physikalische Adsorption ist durch van der Waalssche Kräfte bedingt; eine Chemisorption kann verschiedene Ursachen haben:

- a) Ionen werden an entgegengesetzt geladenen Stellen des Adsorbens festgehalten, z.B. Nitrationen an der Oberfläche eines AgCl-Kristalls. Die Stärke der Adsorption wird dabei durch die Löslichkeit der gebildeten Oberflächenverbindung bedingt.
- b) Führt dieser Vorgang zur Ausbildung einer neuen festen Phase an der Oberfläche des Festkörpers, so spricht man von Fällungsadsorption, z.B. Bromidionen reagieren an der Oberfläche eines AgCl-Kristalls unter Bildung von AgBr.
- c) Durch die basischen Eigenschaften des Adsorbens erleiden gelöste Ionen eine Hydrolyse; die Hydrolyseprodukte bleiben an der Oberfläche haften ("Hydrolytische Adsorption", ein Sonderfall der Fällungsadsorption),



Nur in den seltensten Fällen läßt sich die Adsorption eines gelösten Stoffes einem Mechanismus allein zuordnen. Häufig ist es sogar unmöglich, zwischen Adsorption und Ionenaustausch eindeutig zu unterscheiden. Aus diesem Grunde sagen viele Autoren über die Vorgänge, die zur Fixierung von Ionen an anorganischen Festkörpern führen, nichts aus und bezeichnen den Vorgang allgemein als Adsorption.

Ionenaustauschvorgänge wurden zwar bei anorganischen Substanzen, den Zeolithen, zuerst beobachtet (24), aber erst in neuerer Zeit werden auch für andere schwerlösliche Verbindungen aus den Systemen Metalloxid/Wasser und schwerlösliche Salze Ionenaustauschvorgänge beschrieben (80).

Das Interesse an anorganischen Austauschern ist bedingt durch einige Eigenschaften, die sie gegenüber organischen Austauschern auszeichnen: Anorganische Austauscher (4,67) sind gegen Strahlenschäden und hohe Temperaturen weniger empfindlich als organische Austauscher (12,17,67). Gegenüber einigen Ionen zeigen sie z.T. stark ausgeprägte Selektivitäten (52). Aufgrund dieser Vorzüge wurden anorganische Ionenaustauscher auf einigen Gebieten, wie z.B. der Trennung von Spaltproduktgemischen, erfolgreich eingesetzt (94).

Das Verhalten von schwerlöslichen Aquoxiden als anorganische Ionenaustauscher wurde von Kraus und Mitarbeitern (52), Amphlett und Mitarbeitern (5) und Merz (64) an den Aquoxiden von Zr, Ti, Sn und Th gezeigt.

Fällt man ein Aquoxid aus wässriger Lösung, so entsteht ein kondensiertes Netzwerk, in dem die einzelnen Metallkationen von Sauerstoff, Hydroxylgruppen und Wassermolekülen umgeben sind. Im Idealfall sollten die Liganden so angeordnet sein, daß das Zentralatom ladungsmaßig und koordinativ gesättigt ist. Diese Bedingung ist nur für einen bestimmten pH-Wert erfüllt. Dieser pH-Wert ist abhängig vom Zentralatom - er liegt um so höher, je stärker basisch das Oxid ist (s. Tab. 1.a.) - und wird bei ein- und demselben Aquoxid durch die Art der Herstellung beeinflusst (81,82). Im allgemeinen wird er als isoelektrischer Punkt (IEP), zuweilen auch als isozonischer Punkt (52) oder Nullpunkt der Beladung (zero point of charge = zpc) (72,73) bezeichnet.

Wird das Aquoxid bei einem pH-Wert gebildet, der kleiner als der IEP ist, so wird die Oberfläche positiv geladen. Ist der pH-Wert größer als der IEP, so wird die Oberfläche negativ geladen. Auch durch Einbringen eines festen Aquoxides in eine Lösung wird die Oberflächenladung entsprechend dem pH-Wert ausgebildet.

Nach den Vorstellungen von Kraus und Mitarbeitern (52) reagieren bei $\text{pH} < \text{IEP}$ H^+ -Ionen mit OH-Gruppen des Festkörpers unter Bildung von Wasser, das an der Oberfläche verbleibt. Salmon (78) formuliert diesen Vorgang folgendermaßen:



Tabelle 1.a. Isoelektrische Punkte verschiedener Aquoxide

Grundsubstanz	Herstellung und Trocknungstemperatur	IEP	Bestimmung	Literatur
WO_3	GPr	0,43	EPh	96
SnO_2	GPr	4,5	EPh	42
	GPr, 850 °C, 2h	5,5		
	Nat, 120 °C	7,3		
	GPr	4,8	Ads	52
TiO_2	GPr	6,0	EPh	42
	GPr, 1000 °C, 2h	4,7		
	Nat, 120 °C	4,8		
ZrO_2	Nat	4	EOs	95
	GPr	6,7	Ads	52
$\gamma-AlOOH$	GPr, 245 °C	8,8	EPh	81
	GPr, 265 °C	7,6		
	GPr, 275 °C	6,5		
$\alpha-nl(OH)_3$	GPr, 345 °C	4,9		
$\gamma-nl(OH)_3$	GPr, 330 °C	7,5		
	GPr, 360 °C	5,4		
Al_2O_3	Nat, 1000 °C, 2h	8,4	EPh	42
	GPr	6,94	EPh	92
	Nat	9,45	Str	65
Fe_2O_3	s. Tabelle 7.1.a.			
Cr_2O_3	GPr	7,03	EPh	91

GPr : Gefälltes Präparat

Nat : Natürliches Präparat

EPh : Elektrophorese

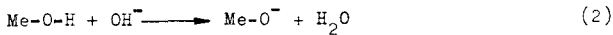
EOs : Elektroosmose

Str : Strömungspotentialmessung

Ads : Adsorption von potentialbestimmenden Ionen

Dabei wird nichts darüber ausgesagt, ob die positive Ladung dem Zentralatom oder dem Liganden zugeordnet ist.

Für $\text{pH} > \text{IEP}$ findet dagegen eine Reaktion der Hydroxylgruppen des Festkörpers mit OH^- -Ionen der Lösung statt, wodurch eine negative Oberflächenladung gebildet wird. In Analogie zur Gleichung (1) läßt sich der Vorgang wie folgt formulieren:



Die durch die Reaktionen (1) und (2) ausgebildeten Oberflächenladungen werden kompensiert durch entsprechend geladene Gegenionen, die durch andere Ionen gleichen Vorzeichens ausgetauscht werden können.

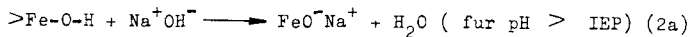
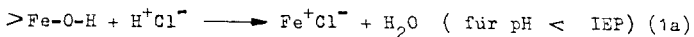
Daher können Aquoxide als Anionenaustauscher für $\text{pH} < \text{IEP}$, als Kationenaustauscher für $\text{pH} > \text{IEP}$ wirken. Der isoelektrische Punkt selbst ist dadurch gekennzeichnet, daß bei diesem pH -Wert keine ionenaustauschenden Eigenschaften vorliegen oder daß die Substanz in gleichem Maße als Kationen- oder Anionenaustauscher wirkt und damit eine Ionenpaaradsorption möglich ist (34,52,78,97).

2. Bisherige Untersuchungen über den Ionenaustausch am Eisenhydroxid

In neuerer Zeit werden auch Eisenhydroxidpräparaten ionenaustauschende Eigenschaften zugeschrieben (59), die durch eine positive bzw. negative Aufladung der Oberfläche bedingt sind.

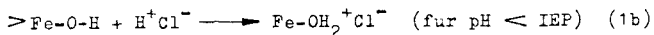
Während früher die Anlagerung von Ionen, wie Fe^{3+} , FeO^+ als Ursache der Oberflächenladung angesehen wurde (25, 54), betrachtet man heute die Adsorption bzw. Desorption von H^+ - bzw. OH^- -Ionen als potentialbestimmenden Vorgang.

Johansen und Buchanan (42) nehmen am Eisenhydroxid in Analogie zu anderen Aquoxiden (70,71) eine Oberflächendissoziation der Hydroxylgruppen gemäß:



an. Es entstehen Oberflächenverbindungen, die wegen ihres Salzcharakters starker dissoziiert sind als die ursprünglichen Hydroxylgruppen; die Oberfläche erhält dadurch eine positive bzw. negative Ladung, der entsprechenden Gegenionen in einer Doppelschicht zugeordnet sind.

Parks und de Bruyn (73) formulieren den Vorgang, der zur Ausbildung einer positiven Aufladung der Oberfläche führt, als Adsorption von H^+ -Ionen:



Für die Ausbildung der negativen Oberfläche wird der Mechanismus nach (2a) angenommen.

Die Anlagerung von Ionen aus der Lösung an Eisenhydroxid kann dabei durch die Tendenz der Oberflächenatome erklärt werden, ihre maximale Koordinationszahl zu erreichen. Sauerstoffatome werden koordinativ abgesättigt durch Anlagerung eines Protons, Eisenatome durch Anlagerung von OH^- -Ionen oder Wassermolekülen. Analytisch kann zwischen diesen beiden Reaktionsmöglichkeiten nach (1a) und (1b) nicht unterschieden werden.

Aufgrund analytischer Verfahren schreiben auch andere Autoren in neuerer Zeit dem Eisenhydroxid ionenaustauschende Eigenschaften zu, während in den älteren Arbeiten die Versuche im Hinblick auf eine physikalische Adsorption oder Chemisorption diskutiert wurden. Diese Arbeiten enthalten jedoch häufig Ergebnisse, welche die Bedeutung der OH-Gruppen für das Verhalten von Ionen am Eisenhydroxid zeigen.

Die pH-Abhängigkeit der Anlagerung an Eisenhydroxid wurde bei verschiedenen Ionen, wie z.B. ^{212}Pb (ThB) und ^{212}Bi (ThC) (19), Cobalt (58), Barium (57), Oxalat (98), Phosphat (6,18,44), Sulfat (56,98) beobachtet. Dey und Ghosh (22) untersuchten die Adsorption verschiedener Ionen in alkalischer, neutraler und saurer Lösung. Sie fanden bevorzugte Kationenadsorption im alkalischen Bereich, bevorzugte Anionenadsorption im sauren Bereich. Die Ergebnisse werden erklärt durch den Einfluß des pH-Wertes auf die Aufnahme- bzw. Abgabefähigkeit des Eisenhydroxids für H^+ -Ionen. Ähnlich fanden Ishibashi und Mitarbeiter (38) bei der Mitfallung von Spaltprodukten, daß Kationen bei hohem pH-Wert mitfallen, Anionen und Ru dagegen bei niedrigem pH-Wert. Auch Puschkarev (76) untersuchte die Anlagerung von Radionukliden an Eisenhydroxid und beobachtete, daß ^{137}Cs im Gebiet $2 < pH < 10$ praktisch nicht angelagert wird, während die Maximalwerte der Adsorption für ^{106}Ru bei $pH = 6,0$, für ^{144}Ce bei $pH = 6,5$ und für ^{89}Sr bei $pH = 9,0$ gefunden wurden.

Die Bedeutung der OH-Gruppen für den Fixierungsvorgang folgt auch aus der Änderung der Adsorptionseffekte bei Aggregationsvorgängen. Eine Abnahme der adsorbierten Mengen beobachteten Sen (84) für Arsenat, Stollenwerck und v. Wrangel (89) für Phosphat beim Altern des Eisenhydroxids. Die Phosphatfixierung nimmt mit zunehmender Glühtemperatur ab (87) und wird

gleich Null, wenn Eisenhydroxid bis zur Weißglut erhitzt wird.(43).

Kurbatov und Mitarbeiter (59) betrachten Eisenhydroxid als Ionenaustauscher, da sie die Adsorption von Sr, Ba, Ra und Co-Ionen mit dem Massenwirkungsgesetz erklären können. Kolarik und Kourim (51) untersuchten den gegenseitigen Austausch von H^+ - und Y(III)-Ionen im Eisenhydroxidniederschlag und interpretierten das Austauschgleichgewicht ebenfalls mit Hilfe des MWG. Dieselben Autoren (50) konnten nachweisen, daß Sr durch Austausch gegen H^+ -Ionen am Eisenhydroxid gebunden wird und daß die Sr-Ionen durch Ammoniumionen desorbiert werden können. Die Anlagerung von Sr durch Austausch gegen H^+ -Ionen wird auch von Egorov und Mitarbeitern (23) beschrieben. Die Reaktionen von Eisenhydroxid mit Phosphat, Molybdat und Citrat sehen Johansen und Buchanan (41) aufgrund von Stromungspotentialmessungen als einen Ionenaustausch an.

Die Anlagerung von Chlorid an Eisenhydroxidsol wurde von einigen Autoren beobachtet (62,79,100), jedoch erst Yadava und Chatterji (101) beobachteten eine Freigabe des gebundenen Chlorids durch Zusatz von KJO_3, K_2SO_4 und K-Citrat. Einen Austausch von Chlorid durch Nitrat beschreibt auch Albrethsen (3).

Zhabrova und Egorov (102) diskutieren einige Arbeiten über die Adsorption und den Ionenaustausch am Eisenhydroxid und geben eine Zusammenstellung der möglichen Primärreaktionen.

3. Problemstellung

In der Literatur sind eine Reihe von Arbeiten bekannt geworden, in denen Trennungen von Ionen mit Eisenhydroxid beschrieben wurden. Daneben wird besonders in der Radiochemie Eisenhydroxid seit langem für Reinigungsfällungen angewendet. Bei vielen Arbeiten standen jedoch rein praktische Erwägungen im Vordergrund und über Reaktionsmechanismen wurde nur wenig ausgesagt.

Mit Hilfe physikalischer und chemischer Methoden konnten einige Autoren zeigen, daß am Eisenhydroxid ein Ionenaustausch möglich ist; direkte Nachweise gemäß der Definition wurden jedoch nur in Einzelfällen geführt (101,102).

Im Rahmen dieser Arbeit sollte durch weitere direkte und indirekte Versuche eine kritische Prüfung des Ionenaustausches am Eisenhydroxid durchgeführt werden. Für die Untersuchung waren einwertige Anionen (z.B. Chlorid)

rid, Nitrat, Jodid, Pertechmetat) und mehrwertige Anionen (z.B. Molybdat, Tellurat, Tellurit, Phosphat), die schwerlösliche Salze mit Fe(III) bilden, vorgesehen.

Um Aussagen über die Art der Wechselwirkungen zwischen Eisenhydroxid und Anionen in Lösung zu machen, war es zunächst notwendig, durch einige Vorversuche die Bedingungen zu ermitteln, unter denen eine optimale Anlagerung der Anionen erfolgt. Dazu waren Untersuchungen als Funktion einiger Parameter (pH-Wert, Zeit, Temperatur, Konzentration und Anwesenheit von Lösungspartnern) erforderlich. Zu diesem Zweck sollten vorwiegend Schüttelversuche (batch-Versuche) durchgeführt werden, da hierbei eine Gleichgewichtseinstellung erreicht werden kann. Die Ergebnisse sollten auch schon Hinweise auf die Art des Verhaltens der Anionen gegenüber Eisenhydroxid geben.

Direkte Nachweise für Ionenaustauschvorgänge bzw. Gegenbeweise sollten schließlich durch Austauschversuche und quantitative Untersuchungen der Fixierungsvorgänge erbracht werden.

Neben den Fragen über den Mechanismus der Fixierung von Anionen an Eisenhydroxid sollten aufgrund der erhaltenen Ergebnisse Trennvorschriften für Te/J und Mo/Tc angegeben werden können. Für medizinische Zwecke ist es z.B. interessant, ^{132}J von seinem Mutternuklid ^{132}Te schnell und einfach abzutrennen (88).

Zur Durchführung der vorgesehenen Versuche ist die Anwendung radioaktiver Indikatoren besonders zweckmäßig:

1. Eine einfache und schnelle Arbeitsmethodik ist für die Versuche Voraussetzung.
2. Mit Hilfe der Radionuklide können selbst kleinste Konzentrationen noch sicher gemessen werden.
3. Austauschversuche sind für eindeutige Aussagen erforderlich. Sie lassen sich nur mit Radioindikatoren durchführen.

II. Experimenteller Teil

4. Pseudomorphes Eisenhydroxid

Für die Herstellung von Eisenhydroxidpräparaten sind folgende Wege möglich:

- a. Eisenhydroxid wird aus Fe(III)-salz-Lösungen durch Zusatz von Lauge gefällt. Es entsteht ein plastisches Gel.
- b. Festes Fe(III)-salz wird in eine Lauge eingetragen. Es entstehen sprode Pseudomorphen, deren Habitus durch die Kristallform des Ausgangsproduktes gegeben ist.

Bei der Fällung des Eisenhydroxids kann man annehmen, daß im Primärakt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gebildet wird. Durch Kondensation entstehen hieraus nonermolekulare Produkte mit weniger OH-Gruppen. Diese Kondensation schreitet durch Alterung oder Erhitzen über wasserärmere Zwischenprodukte fort, bis wasserfreies $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vorliegt. Nach Glemser ist deshalb Eisenhydroxid als ein "kondensiertes Hydroxid" zu bezeichnen (27). Die Existenz von OH-Gruppen in gefälltem sowie in gefälltem und gegluhtem Eisenhydroxid konnte von Glemser und Rieck (28) durch Ultrarotabsorptionsmessungen gezeigt werden.

Bei den Reaktionen nach a. und b. erhält man Präparate der gleichen chemischen Zusammensetzung. Die Beschaffenheit des Endproduktes nach b. wird durch Art und Kristallgröße des eingesetzten Eisensalzes und durch die Konzentration und Art der Lauge bestimmt. Durch Umsetzung von wasserfreiem Fe(III)-sulfat mit etwa 6 %igem Ammoniak erhält man besonders stabile, scharfe Pseudomorphen. Die Reaktion erfolgt über einen $\text{SO}_4^{2-}/\text{OH}^-$ -Austausch, dem sich Aggregationsvorgänge anschließen. Die Eisenatome behalten dabei ihre Lage nicht genau bei, sie werden durch Sekundärvorgänge um 200 bis 600 Å verschoben (60); die pseudokristalline Substanz ist daher rontgenamorph. Beim Erhitzen erhält man ungestörtes, kristallisiertes $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Dieses "pseudomorphe Eisenhydroxid" bietet gegenüber gefälltem Eisenhydroxid einige Vorteile, so daß solche Präparate in dieser Arbeit verwendet wurden:

1. Derartige Präparate sind in Trennsäulen vorzuziehen. Die Korngröße der Substanz läßt sich in einfacher Weise reproduzieren. Durch die Größe ihrer Teilchen wird eine höhere Durchfließgeschwindigkeit erreicht als bei gefälltem Eisenhydroxid.

2. Zur Herstellung eines pseudomorphen Eisenhydroxids sind weniger Schritte erforderlich als für gefällte Präparate mit vergleichbaren chromatografischen Eigenschaften (45).
3. Der Verteilungszustand innerhalb der Pseudomorphosen ändert sich bei Raumtemperatur nur langsam (46).
4. Der Wassergehalt des pseudomorphen Eisenhydroxids läßt sich innerhalb bestimmter Grenzen reversibel einstellen (48).
5. Durch die Art der Herstellung der Präparate und der Versuchsausführung war ein Festhalten von Elektrolyten durch Mitfällung ausgeschlossen.

4.1. Herstellung des pseudomorphen Eisenhydroxids (11)

Die Herstellung erfolgt in zwei Teilschritten:

1. Herstellung von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

50 g FeSO_4 p.a. wurden in einen Kjeldankolben gegeben, 50 ml Wasser und 50 ml H_2SO_4 conc. zugesetzt. Das Gemisch wurde dann 3 h zum Sieden erhitzt (etwa 320 °C). Nach dem Erkalten wurde die Schwefelsäure abdekantiert und das wasserfreie Fe(III)-sulfat mit Methanolsäurefrei gewaschen. Nach Trocknen mit Äther wurde es über Phosphorpentoxid aufbewahrt.

2. Umsetzung zum pseudomorphen Eisenhydroxid

Je 35 g des wasserfreien Fe(III)-sulfates wurden in 1,0 l 6 %ige Ammoniaklösung eingerührt. Die Umsetzung fand stets in einer Zeit von zwei Stunden statt. Anschließend wurde abdekantiert und mit Wasser gewaschen, bis Waschwasser und Bodenkörper sulfatfrei waren. Das Präparat wurde für Schüttelversuche mit Aceton und Äther getrocknet bzw. für Säulenversuche unter Wasser aufbewahrt.

5. Arbeitsmethodik

Die verwendeten Chemikalien waren vom Reinheitsgrad p.a. oder reinst.

Beim Ansetzen der Lösungen wurde nach Möglichkeit ein Zusatz von puffernden Substanzen vermieden, da Eisenhydroxid durch zahlreiche Pufferlösungen gelöst wird. Die Vorgänge sind ohne Pufferzusatz einfacher zu verfolgen.

Die für die Untersuchung interessierenden Zerfallsdaten der verwendeten Radionuklide wurden der einschlägigen Literatur (69,83) entnommen und sind im Anhang Tabelle V.a. zusammengestellt.

Die Aktivitätsmessungen erfolgten mit Flüssigkeitszählrohren vom Typ FHZ 44, Durchflußzählrohren vom Typ FHZ 45, Methandurchflußzählrohren vom Typ FH 407 und Bohrloch-Szintillationssonden (NaJ (Tl) - 30 x 20 mm) in Verbindung mit Meßgeräten der Firma Fricke und Hoepfner.

Die pH-Messungen wurden mit Elektroden der Firmen Ingold (Glaselektrode Typ 201, Kalomelektrode Typ 303) bzw. Schott u. Gen. (Einstabkette Typ HA, MikroEinstabkette Typ U) in Verbindung mit Meßgeräten der Firmen Knick (Typ pH 26, pH 35) und Radiometer (Typ PHM 22) durchgeführt.

Für die kolorimetrischen Eisenbestimmungen stand ein Zeiss-Spektralphotometer Typ PMQ II zur Verfügung.

Um die Versuchsergebnisse in einfacher Weise miteinander vergleichen zu können, wurden einheitliche Versuchsbedingungen festgelegt; Abweichungen werden besonders erwähnt.

5.1. Arbeitsmethodik bei batch-Versuchen

Zur Bestimmung der Verteilung von Ionen zwischen einem Festkörper und einer Lösung muß bei Schüttelversuchen ein Verhältnis Festkörper/Lösungsvolumen festgelegt werden, um vergleichbare Werte zu erhalten.

Bei diesen Versuchen wurden stets 25 ml einer Lösung, die das interessierende Ion mit radioaktivem Indikator enthielt, mit 50 mg pseudomorphem Eisenhydroxid bekannten Glühverlustes geschüttelt. Nach der gewählten Schütteldauer wurde über eine Hahnsche Nutsche abgesaugt und mit einer indifferenten Lösung (Lösung desselben pH-Wertes, Wasser bzw. Aceton) nachgewaschen. Das Eisenhydroxid wurde dann in 5 ml HCl conc. gelöst und mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. In einem Flüssigkeitszählrohr wurden die Aktivitäten in der Ausgangslösung (A_o), im Filtrat (A_{Fi}) und im aufgelösten Eisenhydroxid (A_{EH}) bestimmt. Der am Eisenhydroxid verbliebene Anteil der Ausgangslösung des indizierten Ions ergab sich dann nach:

$$\frac{A_o - A_{Fi}}{A_o} \quad \text{oder} \quad \frac{A_{EH}}{A_{EH} + A_{Fi}}$$

Eine Dichtekorrektur für die Messung der "Eisenhydroxidphase" erwies sich in keinem Falle als notwendig.

5.2. Arbeitsmethodik bei Säulenversuchen

In Rohre aus Pyrexglas (Innendurchmesser 11 - 13 mm) wurde pseudomorphes Eisenhydroxid eingeschlämmt. Die Säulen wurden mit Lösungen bestimmten pH-Wertes und bestimmter Elektrolytkonzentration gewaschen, bis der pH-Wert der ablaufenden Lösung dem der aufgegebenen Lösung entsprach.

Es wurde dann eine Lösung möglichst kleinen Volumens, die das interessierende Radionuklid - mit oder ohne isotopen Trager- enthielt, auf die Säule aufgegeben. Der pH-Wert der indizierten Lösung entsprach möglichst genau dem pH-Wert der Säule.

Anschließend wurde die Säule mit der Transportlösung weiter gewaschen und das Eluat in Fraktionen gesammelt. Aliquote Teile der Fraktionen wurden im Bohrloch-Szintillationszähler gemessen.

5.3. Arbeitsmethodik bei Auswaschversuchen

Je 50 mg Eisenhydroxid bekannten Glühverlustes wurden mit 25 ml einer Lösung, die ein radioaktiv markiertes Ion enthielt, unter optimalen Bedingungen (pH-Wert, Zeit, Konzentration) geschüttelt. Nach der erforderlichen Schüttelzeit wurde über einen Schnellauftrichter abfiltriert und mit Aceton nachgespült. Anschließend wurde das trockene, beladene Eisenhydroxid mit Lösungen bestimmten pH-Wertes und bestimmter Elektrolytkonzentration in 25 ml-Fraktionen gewaschen. Vom Eluat wurde jeweils ein aliquoter Teil im Flüssigkeitszählrohr gemessen.

6. Charakterisierung des Eisenhydroxids

Die Anwendbarkeit des pseudomorphen Eisenhydroxids für Trennungen ist ohne Schädigung nur im Bereich $2,5 < \text{pH} < 11$ möglich. Bei $\text{pH} < 2,5$ wird Eisenhydroxid gelöst, bei $\text{pH} > 11$ beobachtet man bei längeren Kontaktzeiten Peptisation. Nach kurzer Behandlung mit Lösungen höheren pH-Wertes und Auswaschen mit Wasser kann die Substanz jedoch erneut eingesetzt werden (49). Gegenüber gesättigten Lösungen von NaCl, NaJ, LiCl, Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 ist Eisenhydroxid selbst bei langen Kontaktzeiten beständig (86).

Zur Beschreibung von Eisenhydroxidpräparaten wird häufig der Glühverlust (imfolgenden als GV abgekurzt) angegeben; er macht nur eine Aussage über die Menge des enthaltenen Wassers, jedoch nicht über die Art der Bindung

an der Gerüstsubstanz (chemisch gebundenes und/oder bewegliches Wasser). Der Gluhverlust der in dieser Arbeit verwendeten Präparate lag zwischen 15 und 22 %, das entspricht 1,6 bis 2.5 Mole H_2O /Mol Fe_2O_3 . Der beobachtete Gluhverlust wird in allen Fällen angegeben, da mit abnehmendem Gluhverlust auch die Zahl der angelagerten Anionen pro g Fe_2O_3 abnimmt (43,84,87,89).

6.1. Bestimmung des isoelektrischen Punktes

Der isoelektrische Punkt von Eisenhydroxid- und Eisenoxidpräparaten wurde von zahlreichen Autoren mit Hilfe physikalischer und chemischer Methoden bestimmt (Tab. 6.1.a.). Die Bedeutung des isoelektrischen Punktes (IEP) für den Ionenaustausch am Eisenhydroxid wurde jedoch erst in neueren Arbeiten erkannt.

Zur Bestimmung des IEP beim pseudomorphen Eisenhydroxid wurden Adsorptionsmessungen benutzt.

6.1.1. Bestimmung des isoelektrischen Punktes durch batch-Versuche

Wie in Abschnitt 1. gezeigt wurde, findet am isoelektrischen Punkt der Übergang von einer positiv zu einer negativ geladenen Oberfläche statt. Nimmt man mit Parks und de Bruyn (75) die Adsorption bzw. Desorption von H^+ -Ionen als potentialbestimmenden Vorgang an, so gibt es für die Ladungsverteilung an der Oberfläche zwei Möglichkeiten, die sich experimentell nicht unterscheiden lassen:

- a. Es findet keine Adsorption oder Desorption von H^+ -Ionen statt.
- b. Die gleiche Zahl H^+ -Ionen werden adsorbiert, wie an anderer Stelle der Gerüstsubstanz desorbiert werden.

Schüttelt man ein Eisenhydroxidpräparat mit einer ungepufferten Lösung, die seinem isoelektrischen Punkt entspricht, so sollte keine pH-Veränderung stattfinden, während in jedem anderen Falle eine pH-Verschiebung in Richtung auf den IEP zu beobachten sein muß. Trägt man als Ergebnis einer solchen Versuchsreihe die pH-Werte der Lösung vor dem Schütteln (pH_{anf}) gegen die entsprechenden pH-Werte nach dem Schütteln auf (pH_{end}), so erhält man den isoelektrischen Punkt durch den Schnitt der erhaltenen Kurve mit $pH_{anf} = pH_{end}$. In einem rechtwinkligen, kartesischen Koordinatensystem ist dies bei gleicher, linearer Achsenteilung die 45° -Linie.

Tabelle 6.1.a. Isoelektrische Punkte von Eisenhydroxid- und Eisenoxidpräparaten

Präparat	Herstellung	Bestimmung	IEP	Literatur
Sol	Hydrolyse von FeCl_3 . Dialyse des Nd. 5d bei 90°C	EPh	8,6	32
Sol ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	aus $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit NH_4OH . Nd. mit Wasserf bei $150\text{--}160^\circ\text{C}$ im Autoklaven erhitzt.	EPh	8,3	93
Fällung	mit NH_4OH aus $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ -Lsg dgl., bei 850°C , 2h getrocknet	EPh EPh	8,0 6,5	42
Naturl.	bei 120°C getrocknet	EPh	6,7	42
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hydrolyse von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ bei 105°C 18d	Ads. NS KNO_3 Sed	8,5 9,1	2,72 73 72
$\alpha\text{-FeOOH}$	aus $\text{Fe}(\text{HCO}_2)_2$ -Lsg. mit versch. Methoden. Präp. direkt verwendet od. nach Trocknung bei 60 und 100°C	EPh	5,0 bis 7,2	82
$\gamma\text{-FeOOH}$	aus FeSO_4 -Lsg. bei versch. Verdünnungen. Präp. direkt verwendet od. nach Trocknung bei 60 und 100°C	EPh	5,3 bis 7,3	82
EH ps	durch Eintragen von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in $3,5 \text{ m NH}_4\text{OH}$ direkt verwendet Trocknung bei 60°C Trocknung bei 100°C	EPh	8,5 6,0 4,3	82
Fällung		EPh	7,1	77
EH ps	s. Kap. 5.2.	Ads, NS NaCl NaNO_3	7,1 bis 7,2	vorliegende Arbeit

- EH ps : Pseudomorphes Eisenhydroxid
Nd : Niederschlag
EPh : Elektrophorese
Ads : Adsorption von potentialbestimmenden Ionen
NS : Neutralsalz
Sed : Sedimentationsgeschwindigkeit

Der IEP wurde nach diesem Verfahren mit Lösungen, deren Neutralsalzkonzentration $0,2 \text{ m NaNO}_3$ bzw. 10^{-3} m NaCl betrug bestimmt:

Je 25 ml von Lösungen mit verschiedenem pH-Wert, aber gleicher Ionenstärke, wurden mit 50 mg Eisenhydroxid (GV = 18 %) auf einer Schüttelmaschine 30 Min. geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren wurde "pH_{end}" der Lösungen gemessen. Um Fehler durch Adsorption von H⁺-Ionen an den Glaswänden und den Einfluß der Atmosphäre (CO₂) auszuschalten, wurden in allen Fällen Blindversuche durchgeführt. Als "pH_{anf}" wurde der pH-Wert der Lösungen nach dem Schütteln bei diesen Blindversuchen eingesetzt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Abb. 6.1.1.a. und 6.1.1.b. grafisch dargestellt. Unabhängig von der Neutralsalzkonzentration ergab sich in beiden Fällen IEP = 7,1 bis 7,2. Mit einem Präparat vom Glühverlust 21 % wurde in einem entsprechenden Versuch mit Lösungen ohne Neutralsalzzusatz IEP = 7,1 gefunden.

6.1.2. Bestimmung des isoelektrischen Punktes durch Säulenversuche

Beim Durchfließen von ungepufferten Lösungen durch eine Eisenhydroxidsäule kann man die Beobachtung machen, daß beachtliche Lösungsvolumina durch die Säule fließen müssen, bis der pH-Wert der abfließenden Lösung dem der aufgegebenen Lösung gleich ist. Gibt man auf eine Eisenhydroxidsäule eine Lösung mit $\text{pH} \geq \text{IEP}$ auf, so wird der pH-Wert im Eluat in Richtung auf den IEP verschoben, weil H⁺-Ionen adsorbiert bzw. desorbiert werden. Die Adsorption bzw. Desorption von H⁺-Ionen ist jedoch nur solange möglich, bis der IEP erreicht ist. Bei weiterem Durchlauf wird schließlich im Eluat der pH-Wert der aufgegebenen Lösung erreicht.

Durch Aufnahme solcher "pH-Kurven" kann der IEP bestimmt werden:

500 mg Eisenhydroxid (GV = 18 %) wurden mit destilliertem Wasser (pH ~ 5,5) in ein kleines Säulenrohr eingeschlammt und anschließend mit a.) $0,2 \text{ m NaNO}_3$ (pH = 3,5) bzw. b.) $0,2 \text{ m NaCl}$ (pH = 12) durchgespült. Während des Durchlaufs der Lösung wurde der pH-Wert im Eluat mit einer MikroEinstabkette verfolgt.

In den Abb. 6.1.2.a. und b. sind die gemessenen pH-Werte in Abhängigkeit von der durchgeflossenen Lösungsmenge aufgetragen. Bei saurer Aufgabelösung (Abb. 6.1.2.a.) macht sich der IEP durch ein Verweilen bei pH = 7,12 bemerkbar. Der Abfall des pH-Wertes erfolgte sehr langsam, nach 100 ml be-

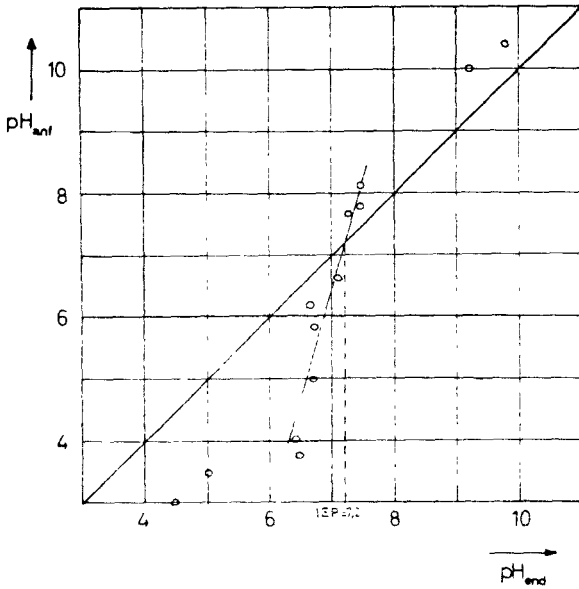


Abb. 6.1.1.a.

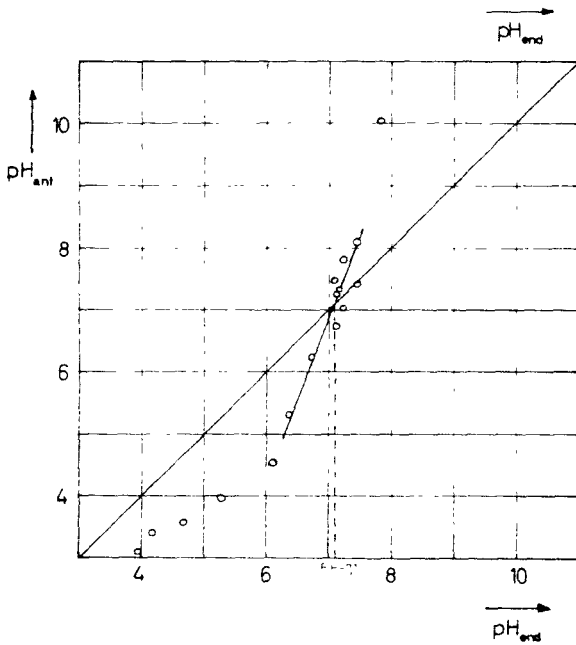


Abb. 6.1.1.b.

Abb. 6.1.1.a. und b. Bestimmung des isoelektrischen Punktes durch Schüttelversuche

a. 0,2 m NaNO_3 b. 10^{-3} m NaCl

trug der pH-Wert der abfließenden Lösung $\text{pH} = 7,05$. Bei alkalischer Aufgabelösung (Abb. 6.1.2.b.) wird der IEP durch den Wendepunkt der Kurve angezeigt. Die Kurvenform ist dadurch bedingt, daß die Säule vor dem Versuch unter dest. Wasser ($\text{pH} \sim 5,5$) stand, der IEP also aus saurem Gebiet erreicht wurde.

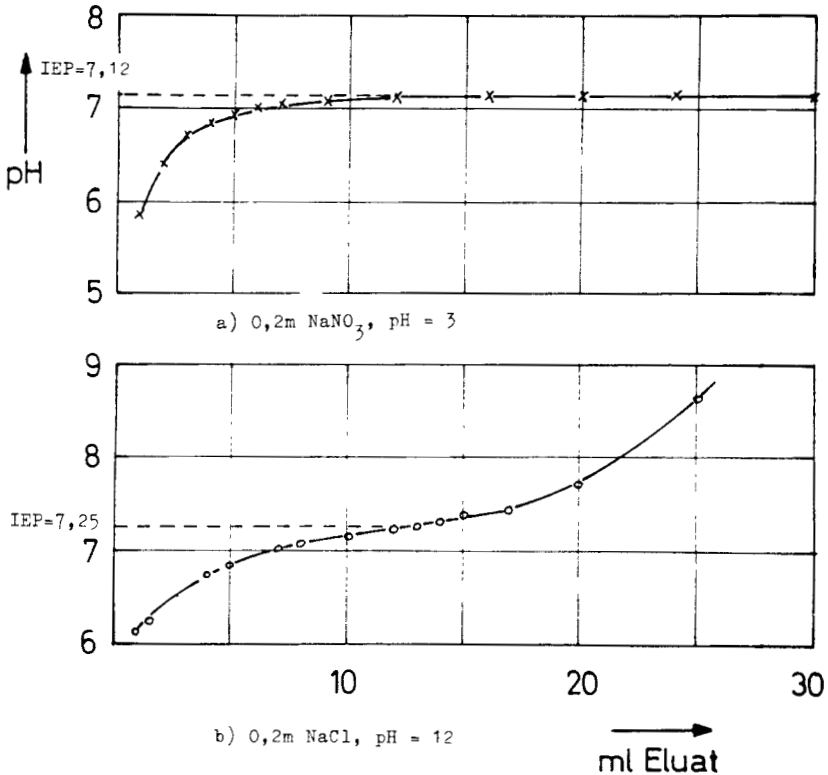


Abb. 6.1.2.a. und b. Bestimmung des isoelektrischen Punktes durch Säulenversuche

6.2. Titrationkurve des pseudomorphen Eisenhydroxids

Die Kapazität eines Ionenaustauschers wird durch die Zahl der austauschbaren Gegenionen bestimmt. Sie ist abhängig von der Art und Konzentration der Gegenionen und vom pH-Wert der Lösung und berücksichtigt nicht eine mögliche Salzaufnahme durch Ionenpaaradsorption.

Das Eisenhydroxid wird nach dem Mechanismus von Parks und de Bruyn (vgl. Abschnitt 2.) durch Adsorption von H^+ -Ionen und Gegenionen (z.B. Cl^-) zum Anionenaustauscher bzw. durch Abgabe von H^+ -Ionen und Ersatz durch Kationen (z.B. Na^+) zum Kationenaustauscher. Das Eisenhydroxid liegt dann in der Cl^- bzw. Na^+ -Form vor. Die Kapazität des Eisenhydroxids kann man bestimmen, indem man die adsorbierten H^+ -Ionen (die den austauschbaren Chloridionen entsprechen) bzw. die desorbierten H^+ -Ionen (die den ausgetauschten Natriumionen entsprechen) bestimmt.

Zu diesem Zweck wird eine gewogene Menge Eisenhydroxid mit Lösungen konstanter Gesamtionenstärke, aber unterschiedlichen pH-Wertes bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Aus den gemessenen pH-Verschiebungen ergibt sich die Zahl der adsorbierten bzw. desorbierten H^+ -Ionen/ g Fe_2O_3 und damit die Zahl an austauschbaren Cl^- bzw. Na^+ -Ionen.

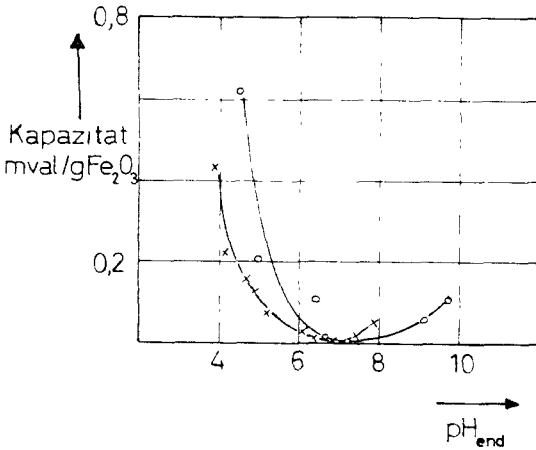


Abb. 6.2.a. Titrationkurve des pseudomorphen Eisenhydroxids
x 10^{-3} m NaCl o 0,2 m NaCl

Ein entsprechender Versuch wurde bereits in Abschnitt 6.1.1. zur Bestimmung des IEP beschrieben. Durch Umrechnung der Meßwerte aus den Abb. 6.1.1.a. und b. ergab sich die Abb. 6.2.a.. Dabei ist die Kapazität in Abhängigkeit von pH_{end} aufgetragen. Man erkennt, daß bei 10^{-3} m NaCl die Sättigungskapazität noch nicht erreicht ist. Die für das pseudomorphe Eisenhydroxid gefundenen Kapazitäten liegen in der gleichen Größenordnung wie bei anderen Aquoxiden (52).

7. Das Verhalten von Chlorid gegenüber Eisenhydroxid

Für alle weiteren Versuche war es wichtig, das Verhalten von Chlorid und Nitrat gegenüber Eisenhydroxid zu kennen, da diese Anionen bei der pH-Wert-Einstellung zu den meisten Lösungen zugegeben werden müssen.

Aus den Titrationskurven (s. Abb. 6.2.a.) ergibt sich schon die pH-Abhängigkeit für die Anlagerung von Chlorid und Nitrat an Eisenhydroxid; dabei ist jedoch eine denkbare Ionenpaaradsorption nicht berücksichtigt. Die Kurven zeigen, daß beide Ionen bei niedrigen pH-Werten am stärksten angelagert werden.

Für die folgenden Versuche war $\text{pH}_{\text{anf}} = 3$ zweckmäßig; eine stärker saure Ausgangslösung ist ungünstig, da sich dann die Löslichkeit des Eisenhydroxids bemerkbar macht.

7.1. Untersuchungen im batch-Versuch

Zunächst wurde das Verhalten von Chlorid gegenüber Eisenhydroxid untersucht. Als radioaktiver Indikator wurde ^{36}Cl verwendet, das als HCl bezogen wurde (spez. Aktivität : 689 $\mu\text{Ci/g Cl}$).

In einer salzsauren, wässrigen Lösung sind nur H^+ , OH^- und Cl^- -Ionen enthalten, deren Konzentrationsveränderungen sich beim Schüttelversuch in einfacher Weise verfolgen lassen.

7.1.1. Zeitabhängigkeit der Anlagerung von Chlorid an Eisenhydroxid

Die Versuche wurden mit 10^{-3} m HCl (^{36}Cl) nach der Vorschrift in Abschnitt 6.1. mit Eisenhydroxid vom Glühverlust $\text{GV} = 15,3\%$ durchgeführt.

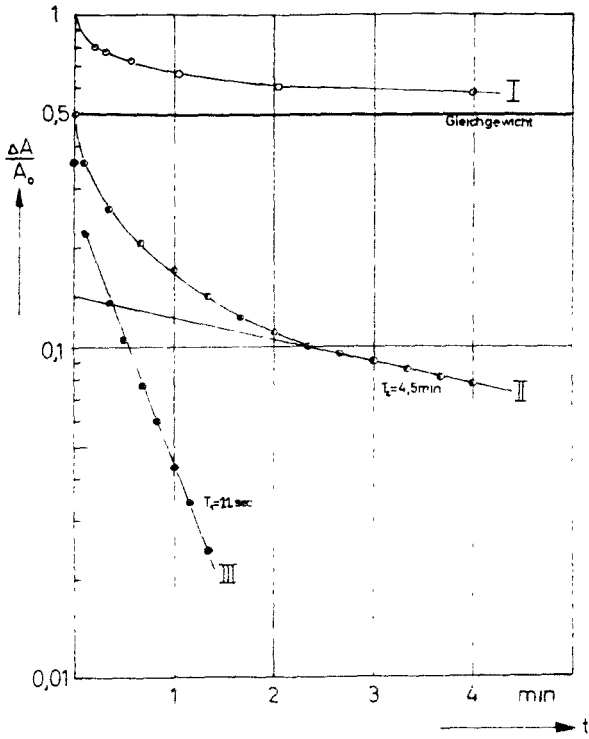


Abb. 7.1.1.a. Zeitabhängigkeit der Anlagerung von Chlorid an Eisenhydroxid

Das Ergebnis der Versuchreihe ist in Abb. 7.1.1.a. Kurve I dargestellt, wobei auf der Abszisse die Schutzzeit + halbe Filtrationszeit, auf der Ordinate der Ausdruck

$$\frac{\Delta A}{A_0} = \frac{A_0 - A_{EH}}{A_0} \quad \text{aufgetragen ist.}$$

A_0 : Anfangsaktivität in der Lösung

A_{EH} : Aktivität am Eisenhydroxid

Aus der Abbildung erkennt man, daß die Anlagerung von Chlorid an Eisenhydroxid sehr schnell erfolgt; schon nach wenigen Minuten wird der Gleichgewichtszustand erreicht. Daher wurde bei allen folgenden Versuchen mit Chlorid eine Schüttelzeit von 30 Min. eingehalten.

Die Halbwertszeit für die Anlagerung von Chlorid an Eisenhydroxid kann man erhalten, wenn man Kurve I in Abb. 7.1.1.a. grafisch zerlegt:

Die Werte der Gleichgewichtskurve $\frac{\Delta A}{A_0} = 0,5$ werden von der Kurve I abgezogen. Die damit erhaltene Kurve II kann man in einen langsam verlaufenden Vorgang und einen schnell verlaufenden Vorgang (Kurve III) mit der Halbwertszeit $T_1 = 22$ sec. zerlegen. Die erhaltenen Werte werden im Zusammenhang mit den Ergebnissen anderer Zeitabhängigkeiten im Abschnitt 12.6.2. diskutiert.

7.1.2. Anlagerung aus HCl-Lösung

Schüttelt man eine wässrige HCl-Lösung mit Eisenhydroxid, so muß gleichzeitig mit der Anlagerung der Chloridionen aus Gründen der Elektroneutralität eine äquivalente Anzahl von H^+ -Ionen angelagert oder eine entsprechende Menge an OH^- -Ionen an die Lösung abgegeben werden. Diese Übereinstimmung konnte durch folgenden Versuch gezeigt werden:

10^{-3} m HCl (^{36}Cl) wurde 30 Min. mit Eisenhydroxid (GV = 21,5 %) geschüttelt. Die Chloridverteilung ergab sich aus den Aktivitätsmessungen; die Zunahme der Lösung an OH^- -Ionen bzw. Abnahme an H^+ -Ionen wurde a.) aus den pH-Werten vor und nach dem Schütteln, b.) durch Titration der Ausgangslösungen und Filtrate mit n/100 NaOH (Indikator Neutralrot/Methylenblau, Umschlag bei pH = 7,0) bestimmt.

Als Mittelwerte aus drei Versuchen wurden erhalten:

Chloridabnahme aus der Lösung	$4,9 \cdot 10^{-4}$ mMol/ml Lösung
Zunahme der Lösung an OH^- -Ionen oder Abnahme an H^+ -Ionen	$5,1 \cdot 10^{-4}$ mMol/ml Lösung (pH-Werte) $6,0 \cdot 10^{-4}$ mMol/ml Lösung (Titration)
Fe-Konzentration in der Lösung	$< 0,4 \cdot 10^{-4}$ mMol/ml Lösung (kolorimetrische Bestimmung, vgl. Abschnitt 12.0.)

7.1.3. Anlagerung von Chlorid bei Gegenwart von Natriumionen

Um zu prüfen, ob neben der Adsorption von HCl auch eine Neutralsalzadsorption stattfindet, wurden batch-Versuche mit Neutralsalz NaCl (^{24}Na) durchgeführt.

Eine Lösung, die $2,5 \cdot 10^{-3}$ m NaCl und 10^{-3} m HNO_3 war, wurde mit Eisenhydroxid (GV = 21,6 %) geschüttelt. Um Adsorptionseffekte am Glas korrigieren zu können, wurden gleichzeitig unter denselben Bedingungen Blindproben ohne Eisenhydroxid geschüttelt. Die weitere Verarbeitung erfolgte genauso wie bei den Proben mit Eisenhydroxid.

Nach Abfiltrieren über einen Schnellaufrichter wurde mit 25 ml 10^{-3} m HNO_3 nachgewaschen und die Aktivitäten in der Ausgangslösung (A_o), im Filtrat (A_{Fi}), im Waschwasser (A_{ww}) und in der "Eisenhydroxidphase" (A_{EH}) gemessen. Die 68 %-Standardabweichungen (σ_{68}) wurden bestimmt.

Es ergaben sich folgende Aktivitäten als Mittelwerte aus drei Versuchen:

	mit EH	ohne EH	
A_o	10 090	10 060	
A_{Fi}	9 870	9 830	
A_{ww}	602	625	$\sigma_{68} = 15$
A_{EH}	275	237	$\sigma_{68} = 10$

Aus diesen Werten kann man ersehen, daß das Waschwasser im Rahmen der Meßgenauigkeit nur Reste der Ausgangslösung entfernt; am Eisenhydroxid sind maximal nur 0,4 % des gesamten Na verblieben. Durch Titration wurde gefunden, daß in den gleichen Proben 26 % der Anionen Chlorid und Nitrat aus der Lösung entfernt wurden. Die am Eisenhydroxid verbliebene Menge Na ist zu vernachlässigen, der Anteil der Neutralsalzadsorption ist klein gegenüber der angelagerten Chloridmenge als HCl.

Dieser Effekt ist verständlich, da in diesem pH-Gebiet Eisenhydroxid eine positive Oberflächenladung trägt, die die Annäherung von Kationen erschwert. Das Resultat steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von V.N. Krestinskaya (53), die die Beobachtung machte, daß beim Koagulieren von positiv geladenem Eisenhydroxidsol keine Kationen adsorbiert werden.

7.1.4. Anlagerung von Chlorid bei Gegenwart von Nitrat

Um den Einfluß von Nitrationen auf die Anlagerung von Chlorid zu untersuchen, wurde folgende Versuchsreihe durchgeführt:

^{36}Cl -markierte Chloridlösungen wurden mit HNO_3 auf $\text{pH} = 3$ eingestellt. Je 25 ml der Lösungen unterschiedlicher Chloridkonzentrationen wurden 30 Min. mit 50 mg Eisenhydroxid ($\text{GV} = 21,6\%$) geschüttelt. Mit allen Proben wurden gleichzeitig Blindversuche zur Bestimmung von pH_{anf} durchgeführt.

Aus den pH -Werten vor und nach dem Schütteln wurde die Abnahme an H^+ -Ionen in der Lösung in mMol/ml berechnet. Die Ergebnisse und die Aktivitätsverteilungen (%) sind aus der Tab. 7.1.4.a. zu ersehen.

Tabelle 7.1.4.a. Anlagerung von Chlorid bei Gegenwart von Nitrat

Gesamtionenstärke vor dem Versuch : 10^{-3}m

Anfangs-pH-Wert : $\text{pH}_{\text{anf}} = 3,0 \pm 0,1$ (Für die Berechnungen wurde der jeweils gemessene pH-Wert verwendet.)

Chloridkonzentration der Ausgangslösung (Mol/l)	Aktivitätsverteilung (% am EH)	Chloridabnahme in der Lösung (mMol Cl/ml) Akt.-Mess.	H^+ -Abnahme in der Lösung (mMol H^+ /ml) pH-Messung	Abnahme an $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ in der Lösung (mMol/ml) Akt.-Mess.
10^{-4}m	59,3	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$5,64 \cdot 10^{-4}$	$5,65 \cdot 10^{-4}$
$2 \cdot 10^{-4}\text{m}$	51,2	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$5,43 \cdot 10^{-4}$	$6,03 \cdot 10^{-4}$
	49,6	$1 \cdot 10^{-4}$	$5,86 \cdot 10^{-4}$	$7,34 \cdot 10^{-4}$
$4,1 \cdot 10^{-4}\text{m}$	49,2	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$5,43 \cdot 10^{-4}$	$4,92 \cdot 10^{-4}$
10^{-3}m	45,4	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$5,72 \cdot 10^{-4}$	$5,10 \cdot 10^{-4}$
	49,1	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,12 \cdot 10^{-4}$	$4,38 \cdot 10^{-4}$
		Mittelwerte:	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$

Ein Vergleich der Spalten 3 und 4 ergibt, daß die geforderte Elektroneutralität nicht erreicht wird, wenn man annimmt, daß die Anwesenheit von Nitrat die Anlagerung von Chlorid nicht beeinflusst.

Die Abnahme an H^+ -Ionen in der Lösung ist in allen Fällen etwa gleich groß (s. Spalte 4), es müssen also auch gleiche Mengen Anionen an das Eisenhydroxid angelagert worden sein. Dabei fällt auf, daß die Aktivitätsverteilungen (Spalte 2) um einen Mittelwert streuen. Dies läßt den Schluß zu, daß sich Nitrat ebenso wie Chlorid verhält. Die Aktivitätsverteilungen (Spalte 2) geben dann eine Aussage über die Menge an Nitrat + Chlorid, die am Eisenhydroxid angelagert worden ist. Aus diesen Werten und den Ausgangskonzentrationen an Chlorid + Nitrat (berechnet aus pH_{anf}) ergeben sich die Werte in Spalte 5. Die Mittelwerte der Spalten 4 bzw. 5 stimmen gut überein, Chlorid und Nitrat verhalten sich dem Eisenhydroxid gegenüber gleich.

7.1.5. Konzentrationsabhängigkeit der Anlagerung von Chlorid und Nitrat an Eisenhydroxid

Die Konzentrationsabhängigkeit wurde im Schüttelversuch mit Lösungen vom gleichen Ausgangs-pH-Wert ($pH = 3$) untersucht. Der Glühverlust des Eisenhydroxids betrug $GV = 21,6 \%$.

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist in Abb. 7.1.5.a. im doppeltlogarithmischen Maßstab dargestellt, wobei auf beiden Achsen Gleichgewichtswerte aufgetragen sind. Wegen des analogen Verhaltens von Chlorid und Nitrat mußte die Gesamtkonzentration berücksichtigt werden. Die Werte ergaben sich wie im vorigen Abschnitt aus Aktivitätsmessungen mit ^{36}Cl und aus den pH-Verschiebungen. Man erkennt auch hier eine gute Übereinstimmung zwischen den angelagerten H^+ -Ionen (berechnet aus den pH-Werten) und den angelagerten Ionen Chlorid und Nitrat (bestimmt aus Aktivitätsmessungen).

Die in der grafischen Darstellung erhaltene Gerade kann man mit Hilfe der Freundlichschen Adsorptionsisothermen beschreiben; ein ähnliches Ergebnis erhielten auch schon Lottermoser und Maffia (62) bei der Untersuchung der Adsorption von Chloridionen an Eisenhydroxidsol.

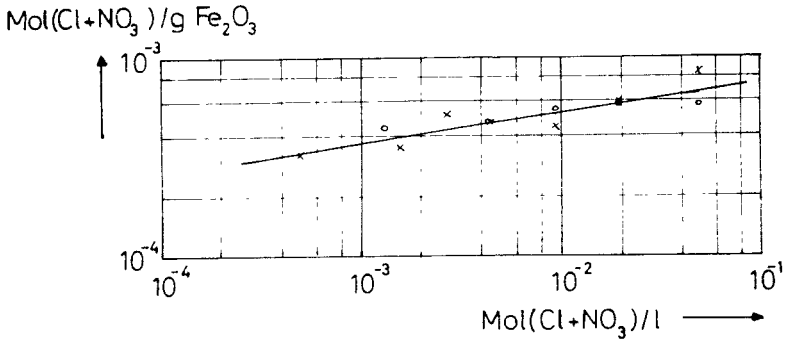


Abb. 7.1.5.a. Adsorptionsisotherme für Chlorid und Nitrat
x mit ³⁶Cl bestimmt o aus pH-Verschiebungen berechnet

7.2. Auswaschversuche

Bei gleichem Verhalten von Chlorid und Nitrat gegenüber Eisenhydroxid sollte es möglich sein, angelagertes Chlorid durch mehrfaches Auswaschen vollständig durch Nitrat zu ersetzen. Der Austausch sollte um so schneller erfolgen, je höher die Nitratkonzentration ist.

Die Durchführung der Auswaschversuche erfolgte gemäß Abschnitt 5.3.

7.2.1. Abhängigkeit vom Durchflußvolumen

2 · 10⁻⁴ m HCl wurde mit HNO₃ auf pH = 3 gebracht. Eisenhydroxid (GV = 21,6 %) wurde mit dieser Lösung geschüttelt, abfiltriert, mit 25 ml Aceton getrocknet und dann fraktionsweise mit 25 ml 10^{-3,7} m HNO₃ gewaschen (dieser pH-Wert entsprach dem pH-Wert nach dem Beladen). Die Nutzraten in den einzelnen Fraktionen wurden bestimmt.

In Abb. 7.2.1.a. ist das Ergebnis als Summenkurve dargestellt. Es zeigt sich, daß Chlorid vollständig durch Nitrat verdrängt werden kann.

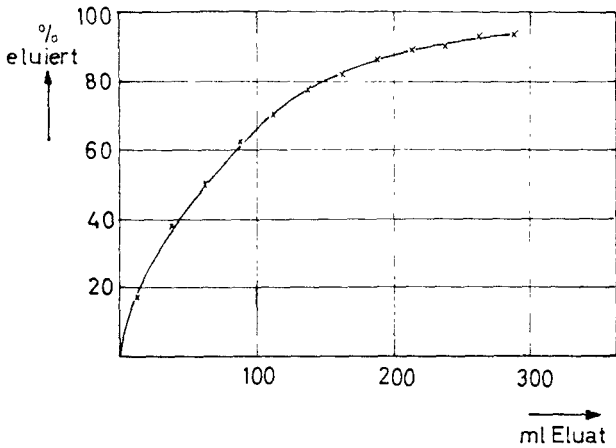


Abb. 7.2.1.a. Auswaschen von Chlorid mit $10^{-3,7}$ m HNO_3 in Abhängigkeit vom Durchflußvolumen

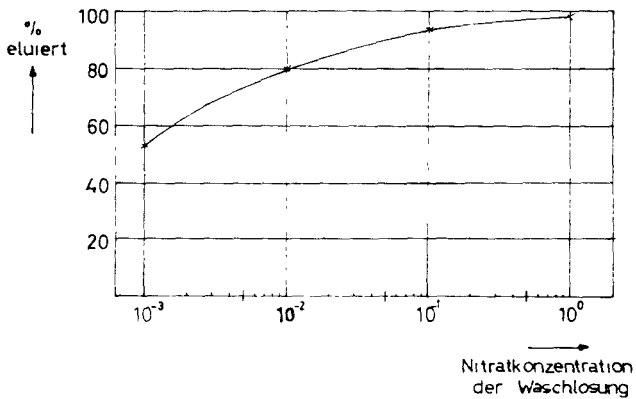


Abb. 7.2.2.a. Auswaschen von Chlorid in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration der Wäschesung bei $\text{pH} = 3$

7.2.2. Abhängigkeit von der Nitratkonzentration

Vier Proben von Eisenhydroxid (GV = 21,6 %) wurden mit einer $2,5 \cdot 10^{-3}$ m NaCl (^{36}Cl)-Lösung in 10^{-3} m HNO_3 geschüttelt. Anschließend wurde abfiltriert, mit 25 ml Aceton getrocknet und mit je 25 ml von Lösungen verschiedener Nitratkonzentrationen (alle pH = 3) gewaschen.

In Abb. 7.2.2.a. sind die ausgewaschenen Aktivitätsanteile in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration der Waschlösung aufgetragen. Es zeigt sich, daß Chlorid um so starker ausgewaschen wird, je höher die Nitratkonzentration ist. Messungen der pH-Werte vor und nach dem Waschen ergaben, daß die pH-Verschiebungen um so größer waren, je höher die Nitratkonzentration war. Dieser Befund läßt sich dadurch deuten, daß bei hohem Nitratgehalt der Waschlösung neben dem Austausch gegen Chlorid zusätzlich Nitrat am Eisennhydroxid angelagert wird.

Diese Versuche beweisen einen Ionenaustausch von Chloridionen mit Nitrationen am Eisenhydroxid, den auch schon Albrethsen (3) vermutete, ohne ihn jedoch nachzuweisen.

8. Das Verhalten von Jodid gegenüber Eisenhydroxid

In Abschnitt 7 wurde gezeigt, daß Chlorid und Nitrat in gleichem Maße am Eisenhydroxid festgehalten werden und daß sie gegeneinander quantitativ ausgetauscht werden können.

Es ergab sich nun die Frage, ob diese Erkenntnisse auch auf Jodid übertragbar sind. Zur Klärung wurden Auswasch- und Säulenversuche mit ^{131}J als radioaktivem Indikator durchgeführt.

8.1. Auswaschversuche

Je 50 mg Eisennhydroxid (GV = 15,0 %) wurden mit 25 ml einer NaJ-Lösung ($2 \cdot 10^{-4}$ m NaJ (^{131}J), 10^{-3} m HNO_3) 30 Min. geschüttelt, anschließend über einen Schnellauftrichter abfiltriert. Die pH-Werte in den Filtraten betragen 3,7 bis 3,9, bedingt durch die etwas unterschiedlichen pH-Werte der Ausgangslösungen. Das Eisenhydroxid wurde dann stets mit der gleichen Lösung vom pH = 3,7 in 25 ml-Fractionen gewaschen, von denen jeweils ein aliquoter Teil im Flüssigkeitszählrohr gemessen wurde. Die Aktivität des

ersten Waschwassers (A_{ww1}), die wegen Flüssigkeitsresten aus der Schüttellösung stets etwas zu hoch war, ergab sich aus den Aktivitäten in der Ausgangslösung (A_0), in den Waschwässern (A_{wwr}) und im aufgelösten Eisenhydroxid (A_{EH}) wie folgt:

$$A_{ww1} = A_0 - \sum_{r=2}^r A_{wwr} - A_{EH}$$

8.1.1. Verschiedene Nitratkonzentration der Waschlösung

Wenn Jodid und Nitrat sich gegenüber dem Eisenhydroxid analog verhalten, sollte es möglich sein, angelagertes Jodid durch mehrfaches Auswaschen vollständig durch Nitrat zu ersetzen. Der Austausch sollte um so schneller erfolgen, je höher die Nitratkonzentration der Waschlösung ist.

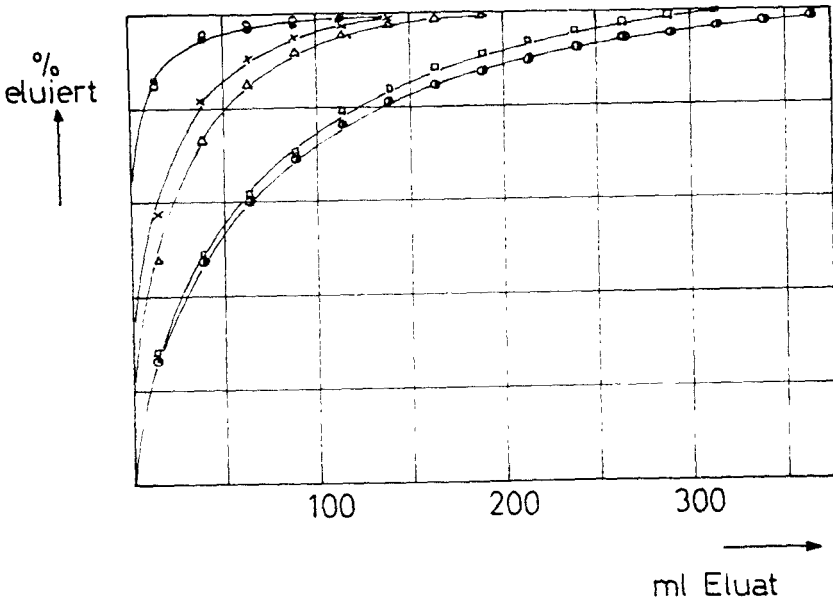


Abb. 8.1.1.a. Auswaschen von Jodid in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration und dem durchgeflossenen Volumen

- $2 \cdot 10^{-1} \text{ m}$ pH = 3,7
- $2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ pH = 3,7
- × $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ pH = 3,7
- △ $1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ pH = 3,0
- $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ pH = 4,0
- $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ pH = 4,0

In Abb. 8.1.1.a. sind Auswaschkurven bei verschiedenen Nitratkonzentrationen der Waschlösung dargestellt. Man erkennt, daß mit zunehmender Nitratkonzentration Jodid schneller verdrängt wird, es findet also ein Austausch von Jodid durch Nitrat statt, der zu einem vollständigen Austausch führen kann.

8.1.2. Verschiedene Anionen in der Waschlösung

Wenn Nitrat, Chlorid und Jodid sich gegenüber Eisenhydroxid gleich verhalten, so müssen beim Auswaschen von angelagertem Jodid durch Lösungen von Chlorid, Nitrat und Jodid gleicher Konzentration und gleichen pH-Wertes identische Kurven erhalten werden.

Derartige Auswaschversuche wurden mit $2 \cdot 10^{-4}$ m HCl, HNO_3 bzw. HJ und $2 \cdot 10^{-2}$ m Cl^- , NO_3^- bzw. J^- bei pH = 3,7 durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind als Summenkurven in der Abb. 8.1.2.a. dargestellt.

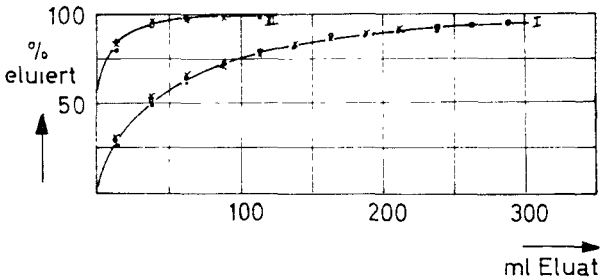


Abb. 8.1.2.a. Auswaschen von Jodid durch verschiedene Anionen

○ Jodid × Chlorid ● Nitrat
I $2 \cdot 10^{-4}$ m II $2 \cdot 10^{-2}$ m

Die entsprechenden Kurven fallen zusammen, das Verhalten von Jodid gegenüber Eisenhydroxid ist dem von Nitrat und Chlorid gleich.

6.2. Säulenversuche

Die bisher beschriebenen Austauschversuche mit Chlorid, Nitrat und Jodid wurden bei $\text{pH} = 3$ bzw. $\text{pH} = 3,7$ durchgeführt, da die Effekte in diesem Gebiet gut zu untersuchen sind. Bei pH -Werten, die näher am isoelektrischen Punkt liegen, ist das Schüttel- und Auswaschverfahren jedoch nur wenig geeignet, da in diesem Bereich die Wechselwirkungen zwischen Eisenhydroxid und Jodid nur schwach sind.

Die pH -Abhängigkeit des Austausches kann man besser im Säulenversuch beobachten:

Vor dem Versuch stellt man den gewünschten pH -Wert auf der Säule ein, indem man mit der entsprechenden Lösung solange wäscht, bis der pH -Wert der abfließenden Lösung dem der aufgegebenen Lösung gleich ist. Man gibt dann das interessierende Ion auf die Säule auf und beobachtet sein Erscheinen im Eluat.

Mit diesem Verfahren lassen sich auch noch schwache Wechselwirkungen feststellen, wenn man eine genügend lange Säule verwendet. Daneben besteht gegenüber dem Schüttel- und Auswaschverfahren noch der Vorteil, daß der pH -Wert während des Vorganges konstant bleibt.

Nach dieser Methode, die ausführlich in Abschnitt 5.2. beschrieben ist, wurden Versuche bei verschiedenen pH -Werten und verschiedenen KJ bzw. NaNO_3 -Konzentrationen durchgeführt. Auf die Säulen, deren Dimensionen bei den entsprechenden Abbildungen angegeben sind, wurden jeweils 0,1 ml ^{131}J -Lösung (0,2 μCi , tragerfrei) und danach auf dieselben Säulen 0,1 ml ^{137}Cs -Lösung (0,2 μCi , tragerfrei) zum Vergleich aufgegeben. Die pH -Werte der Radionuklidlösungen entsprachen dabei möglichst genau dem pH -Wert, auf den die Säule eingestellt war. Die Aktivitäten in den einzelnen Fraktionen des Eluats wurden mit einem Bohrloch-Szintillationszähler bestimmt.

6.2.1. pH -Abhängigkeit des Jodidaustausches

Mehrere Eisenhydroxidsäulen wurden mit Lösungen verschiedener pH -Werte bei gleicher Gesamtionenstärke (0,5 m KJ) eingestellt und die aktiven Lösungen aufgegeben.

In den Abb. 8.2.1.a. bis e. sind die gemessenen Impulsraten gegen die durchgeflossene Menge aufgetragen.

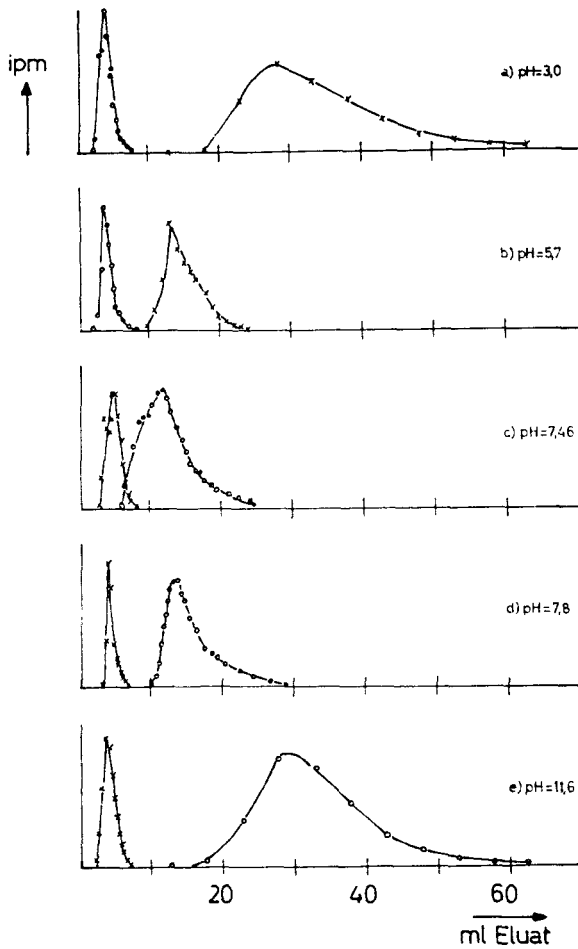


Abb. 8.2.1.a. bis e. Transport von $^{131}\text{J}^-$ und $^{137}\text{Cs}^+$ durch eine Eisenhydroxidsäule bei verschiedenen pH-Werten, Gesamtionenstärke 0,05 m KJ

Säulendimensionen:	Säulenlänge	Durchmesser	Säulenvolumen
a.	l = 33 mm	$\phi = 11,5$ mm	v = 3,4 ml
b.	l = 38 mm	$\phi = 10,7$ mm	v = 3,4 ml
c.	l = 33 mm	$\phi = 11,7$ mm	v = 3,5 ml
d.	l = 33 mm	$\phi = 11,7$ mm	v = 3,5 ml
e.	l = 29 mm	$\phi = 13,0$ mm	v = 3,8 ml

x $^{131}\text{J}^-$ o $^{137}\text{Cs}^+$

Die Kurven zeigen deutlich, daß sich die Radionuklide für $\text{pH} \approx \text{IEP}$ unterschiedlich verhalten. Für $\text{pH} < \text{IEP}$ wandert ^{137}Cs ohne Wechselwirkungen durch die Säule, während ^{131}J um so später im Eluat erscheint, je weiter der pH -Wert auf der Säule vom IEP entfernt ist. Für $\text{pH} > \text{IEP}$ liegen die Verhältnisse umgekehrt: ^{131}J wandert ohne Wechselwirkungen durch die Säule, während ^{137}Cs mit zunehmendem pH -Wert später im Eluat erscheint.

Diese Ergebnisse gestatten zusätzlich eine Abschätzung der Lage des IEP: bei einer Säule, die auf den IEP eingestellt ist, müssen die Elutionsmaxima von ^{131}J und ^{137}Cs zusammenfallen, da Kationen und Anionen gleich schnell wandern. Aus den Abb. 8.2.1.a. bis e. ersieht man, daß $\text{pH} = 7,46$ dieser Bedingung am nächsten kommt. Da ^{137}Cs später im Eluat erscheint als ^{131}J , muß der IEP etwas kleiner als 7,46 sein. Dieser Befund ist eine Bestätigung für die Ergebnisse, die im Abschnitt 6.1. erhalten wurden.

8.2.2. Abhängigkeit des Jodidaustausches von der Neutralsalzkonzentration

Eisenhydroxidsäulen wurden mit Lösungen verschiedenen pH -wertes (mit HNO_3 bzw. NaOH ohne Neutralsalzzusatz) eingestellt und die Elutionskurven wie beschrieben aufgenommen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Abb. 8.2.2.a. bis c. dargestellt. Beim Vergleich mit den entsprechenden Kurven bei Neutralsalzzusatz (s. Abschnitt 8.2.1.) ergibt sich:

$\text{pH} = 3$ ^{137}Cs wandert mit der Front unabhängig von der
Neutralsalzkonzentration
 ^{131}J wird ohne Neutralsalzzusatz stark verzögert.

$\text{pH} = 11$ ^{131}J wandert mit der Front unabhängig von der
Neutralsalzkonzentration
 ^{137}Cs wird ohne Neutralsalzzusatz stark verzögert.

Es ergibt sich also ein starker Einfluß der Neutralsalzkonzentration auf die Wanderungsgeschwindigkeiten von Cs^+ und J^- durch die Eisenhydroxidsäule. In Übereinstimmung damit fanden Armstrong und Baker (7) im Gebiet $6,0 < \text{pH} < 12,0$ eine deutliche Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten für Cs von der NaCl -Konzentration der Lösung.

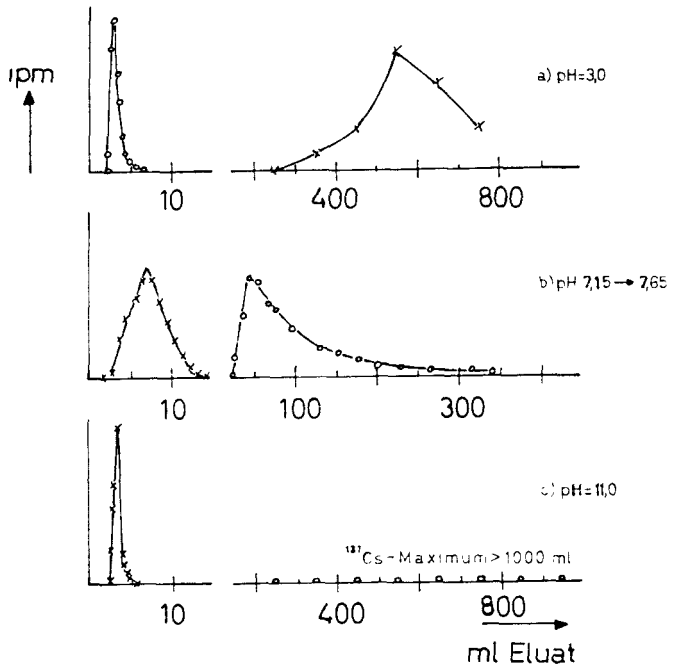


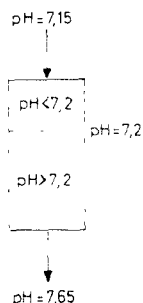
Abb. 8.2.2.a. bis c. Transport von $^{131}\text{J}^-$ und $^{137}\text{Cs}^+$ durch eine Eisenhydroxidsäule bei verschiedenen pH-Werten ohne Neutralsalzzusatz

Säulendimensionen:	Säulenlänge	Durchmesser	Säulenvolumen
a.	l = 32 mm	Ø = 11,5 mm	v = 3,3 ml
b.	l = 36 mm	Ø = 11,5 mm	v = 3,7 ml
c.	l = 27 mm	Ø = 13,0 mm	v = 3,6 ml
	x ^{131}J	o ^{137}Cs	

Bei pH ~ 7 ohne Neutralsalzzusatz ist die Einstellung der Säule auf einen konstanten pH-Wert in endlicher Zeit nicht möglich, da die Ionenkonzentration in diesem Bereich äußerst gering ist. Bei einem pH-Wert der Aufgabelösung von pH = 7,15 wurde das Einstellen der Säule nach 10 l Durchfluß abgebrochen. Der pH-Wert der abfließenden Lösung betrug dann 7,65 (die Säule war vorher auf einen alkalischen pH-Wert eingestellt).

Unter diesen Bedingungen wurde das Maximum für ^{131}J nach zwei Säulenvolumina, das Maximum für ^{137}Cs nach 13 Säulenvolumina beobachtet (s. Abb. 8.2.2.b.). Die Elutionsmaxima liegen bei diesem Versuch näher zusammen als bei $\text{pH} = 3$ und $\text{pH} = 11$, da der pH -Wert auf der Säule näher beim IEP liegt. Es fällt jedoch auf, daß beide Ionen verzögert eluiert werden.

Die Ursache hierfür kann die von verschiedenen Autoren (34,52,76, 97) beschriebene Neutralsalzaufnahme am IEP oder das pH -Gefälle innerhalb der Säule sein:



In oberem Gebiet ist $\text{pH} < \text{IEP}$, so daß hier Anionen in ihrer Wanderungsgeschwindigkeit verzögert werden.

In unterem Gebiet ist $\text{pH} > \text{IEP}$, so daß hier Kationen in ihrer Wanderungsgeschwindigkeit verzögert werden.

Die Kurven in Abb. 8.2.2.a. und c. zeigen, daß für $\text{pH} > \text{IEP}$ die Anlagerung von Anionen, für $\text{pH} < \text{IEP}$ die Anlagerung von Kationen vollkommen zu vernachlässigen ist (vgl. auch Abschnitt 7.1.3.). Beim Eisenhydroxid erfolgt der Übergang vom Anionen- zum Kationenaustauscher nicht allmählich, sondern spontan, da ^{131}J und ^{137}Cs in der Gegend des IEP selbst ohne Neutralsalzzusatz nur wenig verzögert werden (s. Abb. 8.2.2.b.).

9. Das Verhalten von Pertechnetat gegenüber Eisenhydroxid

Es war interessant zu prüfen, ob sich das einwertige Pertechnetat ähnlich wie Chlorid, Nitrat und Jodid verhält.

Von den Tc-Isotopen ist $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($T = 6,05 \text{ h}$) über das Mutternuklid ^{99}Mo ($T = 67 \text{ h}$) leicht zugänglich; seine γ -Strahlung ist gut meßbar. Aufgrund der Herstellungsbedingungen (Bestrahlung von MoO_3) liegt das gebildete Tc als Pertechnetat vor (26). Es läßt sich durch Hexon (Methylisobutylketon) vom Molybden abtrennen (26).

Die Untersuchungen wurden wie beim Jodid im Säulenversuch durchgeführt. Auf Säulen, die auf den gewünschten pH -Wert eingestellt waren, wurden

0,2 bis 0,5 ml ^{99m}Tc -Lösung aufgegeben (ca. 2 μCi), die in bezug auf Neutralsalzkonzentration und pH-Wert den auf der Säule eingestellten Bedingungen angepaßt waren. Aliquote Teile der einzelnen Fraktionen wurden im Bohrloch-Szintillationszähler gemessen und der Abfall beobachtet.

Es zeigten sich die gleichen Effekte wie bei Chlorid, Nitrat und Jodid. Abb. 9.a. zeigt, daß Pertechnetat um so schneller durch die Säule transportiert wird, je höher die Neutralsalzkonzentration ist. Messungen über 10 Halbwertszeiten ergaben ausgehend von 20 000 bzw. 50 000 Ipm einen reinen ^{99m}Tc -Abfall.

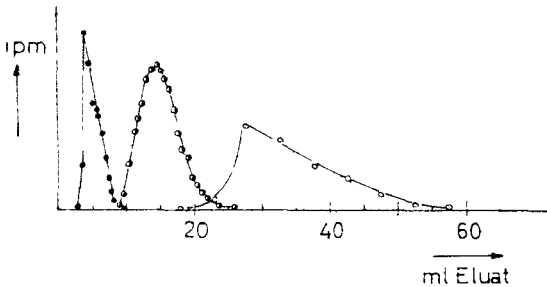


Abb. 9.a. Transport von TcO_4^- durch eine Eisenhydroxidsäule bei $\text{pH} = 3$ und verschiedenen Nitratkonzentrationen

Säulendimensionen: $l = 33 \text{ mm}$ $\varnothing = 11,5 \text{ mm}$ $v = 3,4 \text{ ml}$
1 m NaNO_3 0,2 m NaNO_3 0,05 m NaNO_3

Analog zum Jodid wurde gefunden, daß TcO_4^- für $\text{pH} > \text{IEP}$ unabhängig von der Neutralsalzkonzentration mit der Front durch die Säule transportiert wird.

Aus der Erkenntnis, daß Chlorid, Jodid, Nitrat und Pertechnetat sich dem Eisenhydroxid gegenüber praktisch gleich verhalten und leicht gegeneinander austauschen, kann man schließen, daß diese Anionen in einer elektrischen Doppelschicht am Eisenhydroxid angelagert sind. Der gegenseitige Austausch ist dann nur ein statistischer Platzwechsellvorgang, wobei praktisch nur elektrische Wechselwirkungskräfte, jedoch weniger chemische Eigenschaften von Bedeutung sind. Das bedeutet jedoch, daß die Anlagerung von H^+ -Ionen wahrscheinlicher ist als die Oberflächendissoziation von Hydroxylgruppen (vgl. Abschnitt 2.).

10. Das Verhalten von Tellurit gegenüber Eisenhydroxid

10.1. Vorbereitung der Lösungen und Meßtechnik

Für die Untersuchungen wurde ein Te-Isotopengemisch verwendet, das durch Bestrahlung von TeO_2 im Reaktor ($\Phi = 2,9 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$, Bestrahlungszeit 127 h) erhalten wurde. Nach einer Abklingzeit von 5 Monaten wurde die Probe in NaOH gelöst. Zu diesem Zeitpunkt waren noch folgende Te-Isotope vorhanden:

Isotop	T	$C_{1/g} \text{ TeO}_2$	E_{Emax} (MeV)	E_{γ} (MeV)	
$^{121\text{m}}\text{Te}$	150 d	$2,2 \cdot 10^{-4}$	-	0,08 (100 +) 0,21 (10 +) 1,13 (5 +)	e_{K}/γ 0,072
^{121}Te	17 d	$2,2 \cdot 10^{-4}$	-	0,57 (100 +) 0,51 (15 +) 0,07 (2 +)	e/γ 0,009 e/γ 0,018
$^{123\text{m}}\text{Te}$	104 d	$1,1 \cdot 10^{-4}$	-	0,09 0,16	e_{K}/γ 0,18
$^{125\text{m}}\text{Te}$	58 d	$6,9 \cdot 10^{-4}$	-	0,11 0,04	e_{K}/γ 160 e_{K}/γ 12
$^{127\text{m}}\text{Te}$	105 d	$6,2 \cdot 10^{-5}$	-	0,67 (1,7+) ...	
^{127}Te	9,4 h	$6,2 \cdot 10^{-5}$	0,70 (99%)	0,42 (0,6 %) ...	
$^{129\text{m}}\text{Te}$	41 d	$9,7 \cdot 10^{-6}$	-	0,11 (95+)	e/γ groß
^{129}Te	74 m	$9,7 \cdot 10^{-6}$	1,45 (71%) 0,99 (15%) ...	0,48 (10+) 1,12 (1+) ...	

+ Relative Häufigkeiten

Die Messungen wurden im Flüssigkeitszählrohr durchgeführt, dessen Flächenbelegung etwa 30 mg/cm^2 beträgt. Unter diesen Bedingungen können nur β -Strahler mit $E_{\beta\text{max}} > 0,15 \text{ MeV}$ und Konversionselektronen höherer Energie gemessen werden. Danach sind in erster Linie folgende Te-Isotope für die

Messung im Flüssigkeitszählrohr von Bedeutung: $^{127m+127}\text{Te}$, $^{129m+129}\text{Te}$, $^{121m+121}\text{Te}$.

Beim Isomerenübergang $^{127m}\text{Te} \rightarrow ^{127}\text{Te}$ beobachtete Williams (99) in 1 n NaOH eine Oxydation zum Tellurat zu $25 \pm 5 \%$, in 1 n HCl fand dagegen keine Oxydation statt. Auch bei $^{129m}\text{Te} \rightarrow ^{129}\text{Te}$ wurde bei verschiedenen pH-Werten eine Oxydation der Tochter ^{129}Te gefunden, wobei die Tendenz zum oxydativen Isomerenübergang mit dem pH-Wert zunimmt.

Es war daher wichtig, in der verwendeten Lösung den Anteil an aktivem Tellurat festzustellen. Dazu wurde ein Teil der Lösung auf pH = 12,4 gebracht und die Lösung eine Woche stehengelassen, um die Nachbildung von ^{127}Te abzuwarten.

Nach dieser Zeit wurde eine Tellurit/Tellurat-Trennung durchgeführt, die auf dem Löslichkeitsminimum von TeO_2 bei pH ~ 4 beruht. (29,39). Bei diesem pH-Wert beträgt die Löslichkeit für TeO_2 $0,3 \cdot 10^{-4}$ Mole $\text{TeO}_2/1$ (39), für Tellurat $> 0,1$ Mole Tellurat/l.

25 ml der Telluritlösung ($5 \cdot 10^{-2}$ m) wurden mit 4 ml $5 \cdot 10^{-2}$ m Telluratlösung versetzt und mit HNO_3 auf 50 ml vor pH = 4 gebracht. Das gefällte TeO_2 wurde abzentrifugiert und nach zweimaligem Waschen mit $10^{-3,5}$ m HNO_3 mit NaOH zu 50 ml gelöst. Die Messung der Aktivitäten in der TeO_2 -Phase (A_4) und in der Telluratphase (A_6) erfolgte unmittelbar nach der Trennung (Index 0) und 70 n später (Index 70) in einem Flüssigkeitszählrohr. Während dieser 70 h ist das ^{127}Te in der Te(IV)-Phase nahezu vollständig nachgebildet und in der Te(VI)-Phase zerfallen.

Die Verteilung ergab sich nach folgender Gleichung:

$$\frac{A_6(o) - A_6(70)}{A_6(o) + A_4(o)} = \text{Anteil Tellurat}$$

Danach befanden sich etwa 4 % der Gesamtaktivität in der Telluratphase.

Bei den hier durchgeführten Versuchen war pH = 12,4 der höchste pH-Wert. Nach den Ergebnissen von Williams ist daher zu erwarten, daß für pH $< 12,4$ der oxydative Isomerenübergang $< 4 \%$ ist. Das Te-Isotopengemisch konnte daher als radioaktiver Indikator für Tellurit eingesetzt werden.

10.2. pH-Abhängigkeit

Um den Einfluß des pH-Wertes auf die Anlagerung von Tellurit zu untersuchen, war eine kleine Telluritkonzentration erforderlich, um die Bildung von schwerlöslichem TeO_2 (Löslichkeit bei $3 < \text{pH} < 7, < 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m TeO}_2$ (39)) auszuschalten. Daher wurden Telluritlösungen verschiedenen pH-Wertes aus den aktiven Lösungen ohne weiteren Trägerzusatz hergestellt, ihre Konzentrationen betragen dann $2,5$ bzw. $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$.

Mit den so erhaltenen Telluritlösungen wurden dann Schüttelversuche mit Eisenhydroxid (GV = 21,0 %) durchgeführt. Die Schüttelzeit betrug 2 h bei $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ bzw. 3 h bei $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ Tellurit.

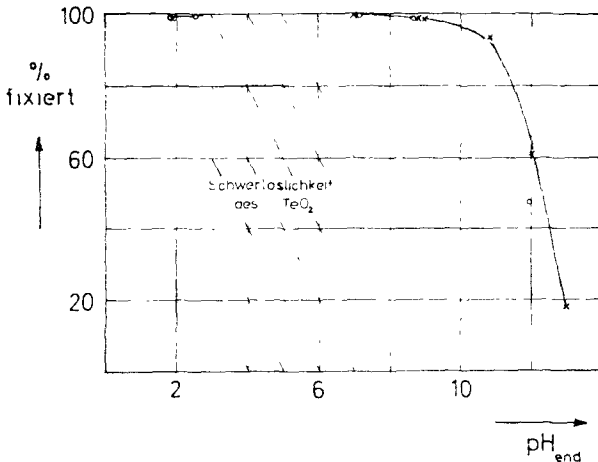


Abb. 10.2.a. pH-Abhängigkeit der Anlagerung von Tellurit an Eisenhydroxid
x $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ Tellurit 2 h Schüttelzeit
o $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ Tellurit 3 h Schüttelzeit

Die Ergebnisse der Versuche sind in Abb. 10.2.a. dargestellt. Man erkennt, daß eine vollständige Fixierung im Gebiet $3 < \text{pH} < 7$ erfolgt. Dieser Bereich fällt mit dem Gebiet der Schwerlöslichkeit des TeO_2 zusammen. Man könnte vermuten, daß beim Schüttelvorgang eine Bildung von festem TeO_2 erfolgte, das auf dem Eisenhydroxid niedergeschlagen wurde. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurden entsprechende Proben ohne Eisenhydroxid geschüttelt und dann über ein Membranfilter abgesaugt. In diesen Fällen ($5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$,

pH = 1,8; 2,6; 7,2; 8,8) wurde aber die Aktivität praktisch vollständig im Filtrat gefunden.

Die Fixierung von Tellurit bei pH > IEP, die auch von anderen Autoren bei der Mitfallung von Tellurit beschrieben wurde (75,90), steht im Gegensatz zu den Beobachtungen mit einwertigen Anionen; es zeigt sich jedoch, daß die Aufnahme des Tellurits durch Eisenhydroxid mit zunehmendem pH-Wert und damit mit einer zunehmend negativ geladenen Oberfläche abnimmt.

10.3. Zeitabhängigkeit

Im Gebiet $2 < \text{pH} < 9$ ist Tellurit nach 1 bis 3 Stunden praktisch zu 100 % am Eisenhydroxid fixiert, wie die Versuche im vorigen Abschnitt zeigten. Dagegen wurde für pH > 9 in dieser Zeit keine vollständige Anlagerung erreicht.

Dieser pH-Bereich ist geeignet, um den Einfluß von pH-Wert und Telluritkonzentration auf die Kinetik des Fixierungsvorganges zu untersuchen.

Dazu wurden Schüttelversuche mit Lösungen verschiedener Telluritkonzentrationen und verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 10.3.a. dargestellt.

Man erkennt, daß mit den Lösungen c und c das Gleichgewicht nach etwa 4 h erreicht ist, der pH-Wert hat also auf die Kinetik des Vorganges nur wenig Einfluß. Dagegen ist der Einfluß der Konzentration beträchtlich; mit Lösung a wird selbst nach 24 h noch kein Gleichgewichtszustand erreicht.

In Analogie zur Kinetik der Calciumanlagerung (s. Abschnitt 7.1.1.) können auch hier Halbwertszeiten bestimmt werden, wenn man

$$\frac{AA}{A_0} = \frac{A_0 - A_{\text{GE}}}{A_0} \quad \text{in Abhängigkeit von } t \text{ aufträgt und die sich ergebende}$$

komplexe Kurve zerlegt:

a.) $5 \cdot 10^{-4}$ M Tellurit, pH = 10,3 (Abb. 10.3.b)

Als Gleichgewichtswert wurde der nach 24 h gemessene Wert $AA/A_0 = 0,39$ verwendet. Dieser Wert wurde von den Punkten der Kurve I abgezogen und die erhaltene Kurve II in zwei Geraden mit den Halbwertszeiten

$T_1 = 17$ min und $T_2 = 4,0$ min zerlegt.

- b.) $5 \cdot 10^{-2}$ m Tellurit, pH = 10,0 (Abb. 10.3.c.)
 Entsprechend ergab sich hier $T_1 = 20$ m. Eine zweite Halbwertszeit konnte nicht bestimmt werden.
- c.) $5 \cdot 10^{-2}$ m Tellurit, pH = 12,4
 Analog zu b.) ergab sich $T_1 = 28$ m, eine zweite Halbwertszeit konnte nicht bestimmt werden.

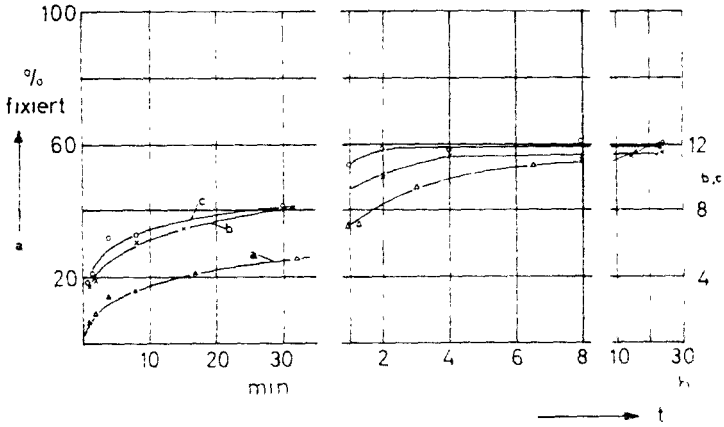


Abb. 10.3.a. Zeitabhängigkeit der Anlagerung von Tellurit an Eisenhydroxid
 $5 \cdot 10^{-4}$ m Tellurit pH = 12,3 (a)
 $5 \cdot 10^{-2}$ m Tellurit pH = 10,0 (b)
 $5 \cdot 10^{-2}$ m Tellurit pH = 12,4 (c)

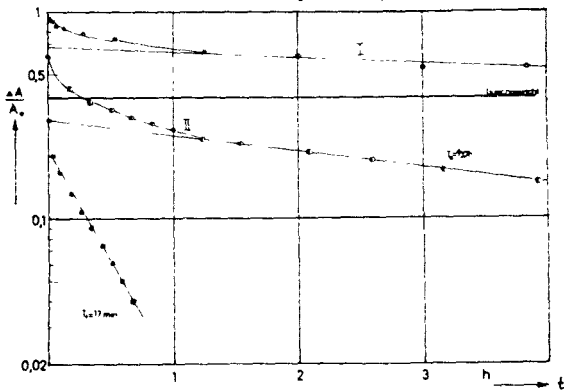


Abb. 10.3.b. Zeitabhängigkeit der Anlagerung von Tellurit an Eisenhydroxid
 $5 \cdot 10^{-4}$ m Tellurit pH = 12,3

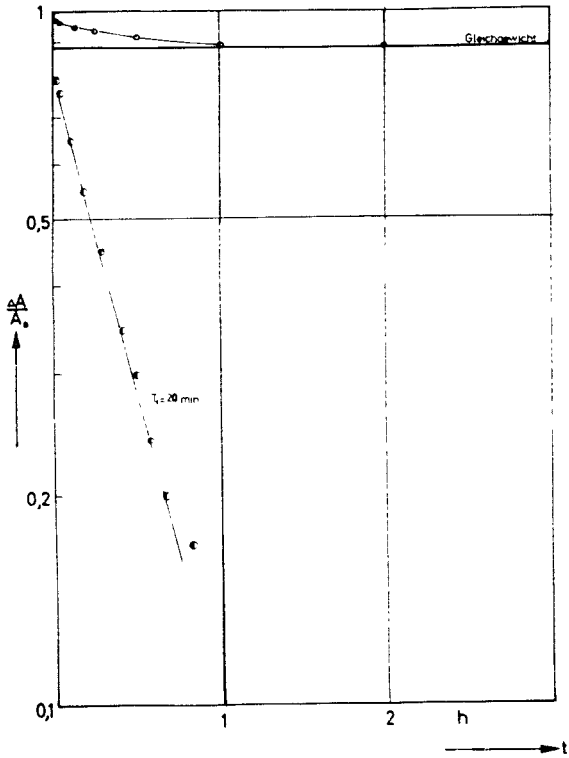


Abb. 10.3.c. Zeitabhängigkeit der Anlagerung von Tellurit an Eisenhydroxid
 $5 \cdot 10^{-2}$ m Tellurit pH = 10,0

10.4. Konzentrationsabhängigkeit

Zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit wurde mit Telluritlösungen verschiedener Konzentrationen bei $\text{pH} = 10,3$ im Schüttelversuch eine Adsorptionsisotherme aufgenommen (Schüttelzeit 21,5 h).

Die Ergebnisse sind in Abb. 10.4.a. im doppeltlogarithmischen Maßstab dargestellt. Es ergibt sich eine Gerade, die mit Hilfe der Freundlichschen Adsorptionsisothermen beschrieben werden kann.

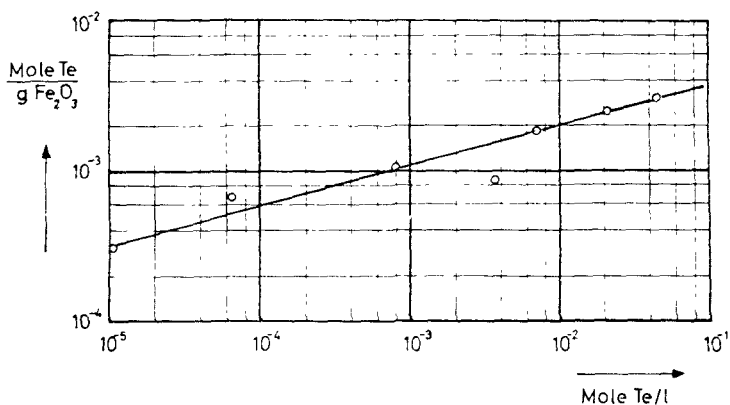


Abb. 10.4.a. Adsorptionsisotherme für Tellurit und Eisenhydroxid bei $\text{pH} = 10,3$

11. Das Verhalten von Tellurit gegenüber Eisenhydroxid

11.1. Vorbereitung der Lösungen und Meßtechnik

Für die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Tellurit und Eisenhydroxid ist das im Abschnitt 10. verwendete Te-Isotopengemisch nicht geeignet, da nach dem Isomerenübergang im gesamten pH-Bereich der vierwertige Zustand des Te sehr viel häufiger ist als der sechswertige (99).

Zur Untersuchung wurde daher ¹³²Te verwendet, das als Tellurit bezogen wurde. Daher war eine Oxydation zum Tellurat erforderlich, die auf folgende Weise durchgeführt wurde (36):

800 mg TeO_2 wurden in 4 ml HNO_3 conc. und in 10 ml Wasser suspendiert und im Abzug zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe der ^{132}Te -Lösung erfolgte ein portionsweiser Zusatz einer 5 %igen KMnO_4 -Lösung, bis TeO_2 gelöst war und eine bleibende MnO_2 -Fällung auftrat. Um eine möglichst vollständige Oxydation zum Tellurat zu erreichen, war ein Erhitzen über weitere 50 Min. erforderlich. Der MnO_2 -Niederschlag wurde dann mit wenig 30 %igem H_2O_2 aufgelöst, die Lösung bis zum ersten Ausscheiden von Kristallen eingedampft und nach Zusatz von 3 ml HNO_3 conc. einige Stunden stehengelassen. Die ausgeschiedene Tellurssäure wurde von der überstehenden Lösung getrennt, dreimal mit HNO_3 conc. gewaschen, schließlich in NaOH gelöst und bei $\text{pH} = 4$ auf 50 ml gebracht, um sie von nicht oxydiertem TeO_2 abzutrennen. Nach den Daten von Issa und Awad (39) sind unter diesen Bedingungen nur 0,25 mg TeO_2 in Lösung, das sind 0,3 % des eingesetzten TeO_2 . Die TeO_2 -Fällung wurde abzentrifugiert und die erhaltene aktive Lösung mit gereinigter Tellurssäure versetzt. Die Gehaltsbestimmung erfolgte gravimetrisch durch Reduktion zum Te.

^{132}Te bildet ^{132}J nach, das mit 2,3 h Halbwertszeit zerfällt. Um eindeutige und vergleichbare Meßwerte zu erhalten, wurde die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts abgewartet, d.h. die Messungen erfolgten nach etwa 24 h. Den salzsauren Eisenhydroxidphasen wurde KBrO_3 zugesetzt, um das z.T. als Jod gebildete ^{132}J (14) zu einer nicht flüchtigen Form zu oxydieren.

11.2. pH-Abhängigkeit

Um den Einfluß des pH-Wertes auf die Anlagerung von Tellurat an Eisenhydroxid zu untersuchen, wurden 50 mg Eisenhydroxid ($\text{GV} = 21,5\%$) mit 25 ml $2,6 \cdot 10^{-3}$ m Tellurat über 4 h geschüttelt.

Das Ergebnis dieses Versuches zeigt (Abb. 11.2.a.), daß für $\text{pH} < \text{IEP}$ Tellurat bei dieser Konzentration nicht vollständig angelagert wird im Gegensatz zu Tellurit. Ebenso wie beim Tellurit wird auch für $\text{pH} > \text{IEP}$ eine starke Anlagerung von Tellurat beobachtet, wobei das Maximum bei etwa $\text{pH} = 8$ liegt. Dieses Resultat stimmt überein mit Ergebnissen von Plotnikov (75), der eine vollständige Mitfällung von Tellurat bei $\text{pH} = 9,4$ bis 9,7 beobachtete (für $\approx 6 \cdot 10^{-2}$ Mole $\text{Te/g Fe}_2\text{O}_3$).

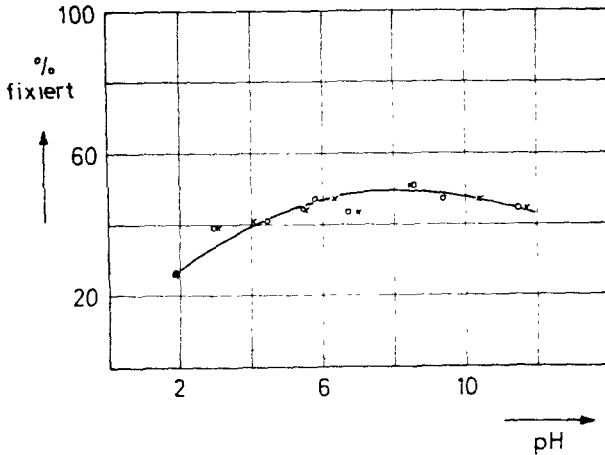


Abb. 11.2.a. pH-Abhängigkeit der Anlagerung von Tellurat an Eisenhydroxid
x pH-Wert vor dem Versuch
o pH-Wert nach dem Versuch

11.3. Zeitabhängigkeit

Für die Schüttelversuche wurde eine Lösung vom pH = 7,2 und einer Telluratkonzentration von $3,8 \cdot 10^{-3}$ m verwendet. Der Gluhverlust des Eisenhydroxids betrug $GV = 21,5 \%$.

Die Fixierung des Tellurates (s. Abb. 11.3.a.) führt ebenso wie die des Tellurits (vgl. Abb. 10.3.a.) erst nach Stunden zu einem Gleichgewicht. Zur Bestimmung der Halbwertszeit für den Fixierungsvorgang wurde wie in Abschnitt 10.3. $\Delta A/A_0$ gegen t aufgetragen (s. Abb. 11.3.b). Die Messungen erfolgten hier nicht bis zum Erreichen des Gleichgewichts. Deshalb wurde durch die letzten Punkte eine Gerade gelegt und mit Hilfe der grafischen Kurvenanalyse $T_1 = 8$ m bestimmt.

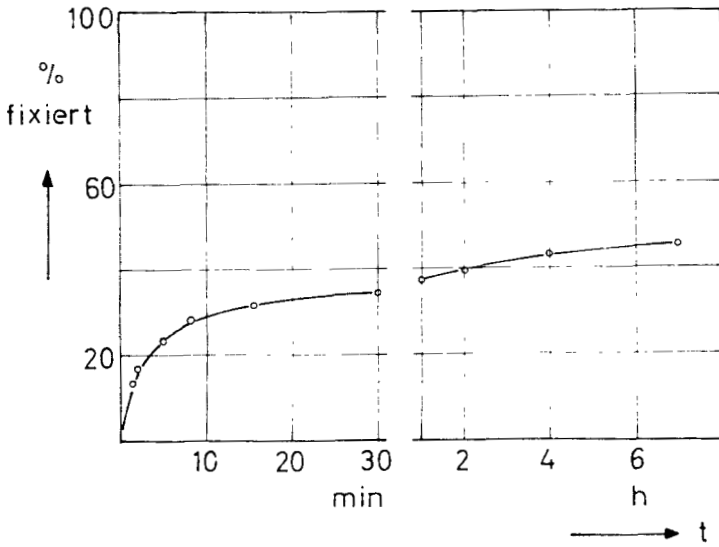


Abb. 11.3.a.

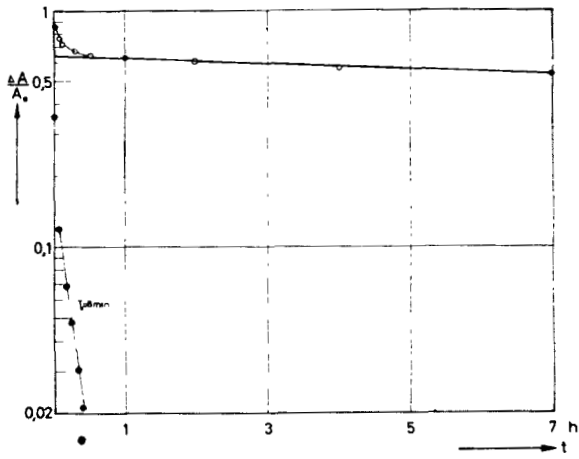


Abb. 11.3.b.

Abb. 11.3.a. und b. Zeitabhängigkeit der Anlagerung von Tellurat an Eisenhydroxid ($5,6 \cdot 10^{-3}$ m, pH = 7,2)

11.4. Konzentrationsabhängigkeit

Lösungen verschiedener Telluratkonzentrationen wurden mit Eisenhydroxid (GV = 21,5 %) 5,3 h lang geschüttelt. Die Anfangs-pH-Werte betragen 7,2 und änderten sich durch den Schüttelvorgang nicht merklich.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe ergaben bei Auftragung der Gleichgewichtswerte im doppelt-logarithmischen Maßstab (s. Abb. 11.4.a.) eine Gerade, die einer Freundlichschen Adsorptionsisothermen entspricht.

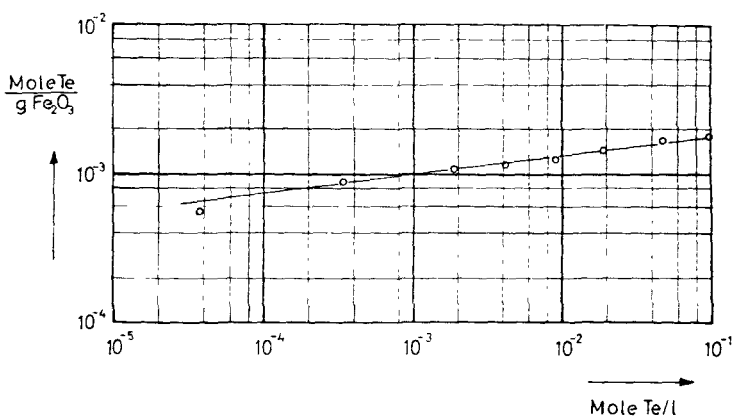


Abb. 11.4.a. Konzentrationsabhängigkeit der Fixierung von Tellurat an Eisenhydroxid (pH = 7,2)

12. Das Verhalten von Molybdat gegenüber Eisenhydroxid

Als Beispiel eines polyvalenten anions war es interessant, das Verhalten von Molybdat gegenüber Eisenhydroxid zu untersuchen.

Bei Molybdatlösungen ist zu beachten, daß in der Lösung eine Aggregation zu hochmolekularen Spezies möglich ist, die durch einige Parameter, wie pH-Wert, Molybdatkonzentration und vermutlich durch das Alter der Lösung bestimmt wird (63). Außerdem ist die Fremdionkonzentration und die Temperatur von Einfluß (16).

Aufgrund dieser Abhängigkeit ist es nicht möglich, ein einheitliches Molekulargewicht anzugeben. Deshalb werden Konzentrationsangaben für Molybdatlösungen stets auf MoO_3 bzw. MoO_4^{2-} bezogen.

Für $\text{pH} \gtrsim 7$ liegen in der Lösung einfache Molybdate vor; für $\text{pH} \lesssim 7$ ist die Konstitution der Ionen unter den verschiedenen Bedingungen nicht eindeutig geklärt. Zahlreiche Autoren nehmen Hexamolybdate im pH-Gebiet $2 < \text{pH} < 5$ aufgrund von Diffusionsmessungen (40), Dialysmessungen (13), Gefrierpunktserniedrigungen (15) und pH-Titrations (63) an. Für $c < 0,0003 \text{ m}$ liegen jedoch über den ganzen pH-Bereich monomere Molybdate vor (16).

Für diese Versuche wurde ^{99}Mo als Leitisotop benutzt. Nach der Bestrahlung wurde MoO_3 in NaOH gelöst, mit weiterem Molybdat versetzt und auf den gewünschten pH-Wert eingestellt.

Bei zahlreichen Versuchen konnte Fe, das dann kolorimetrisch mit α, α' -Dipyridyl bestimmt wurde, nachgewiesen werden.

Aliquote Teile der Lösungen wurden mit Hydroxylamin versetzt, um Fe(III) zum Fe(II) zu reduzieren. Nach Zusatz von Standardacetatpuffer (pH = 4,6) und α, α' -Dipyridyl wurde die Lösung 30 Min. stengelassen und dann die Extinktion im Zeiss-Spektrophotometer gegen Wasser gemessen.

Bei Blindversuchen ergab es sich, daß die Genauigkeit der Eisenbestimmung durch die Anwesenheit von Molybdat in der Probelösung nicht beeinflusst wird.

12.1. pH-Abhängigkeit

MoO_3 wurde in NaOH gelöst und daraus durch Zusatz von HNO_3 10^{-2} m Molybdatlösungen verschiedener pH-Werte hergestellt. Jeweils 25 ml der Lösungen wurden mit 50 mg Eisenhydroxid (GV = 21,9 %) über 19,5 h geschüttelt und die Verteilungen aus den Nutzraten der Gleichgewichtslösung und der Eisenhydroxidphase bestimmt.

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe ist in Abb. 12.1.a. dargestellt.

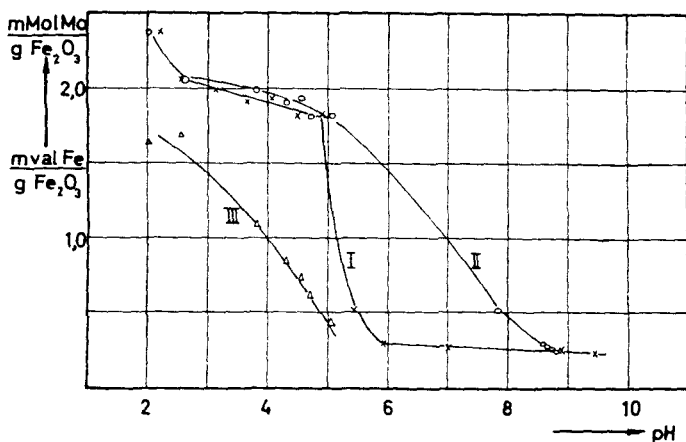


Abb. 12.1.a. pH-Abhängigkeit der Anlagerung von Molybdat an Eisenhydroxid
 Kurve I angelagertes Molybdat gegen pH_{anf}
 Kurve II angelagertes Molybdat gegen pH_{end}
 Kurve III gelöstes Eisen gegen pH_{end}

Analog zu den anderen untersuchten Anionen nimmt auch bei Molybdat mit zunehmendem pH-Wert die angelagerte Menge ab, jedoch wird auch noch bei $\text{pH} > \text{IEP}$ eindeutig Molybdat festgehalten. Bemerkenswert ist die geringere Neigung der Kurven I und II im Gebiet $3 < \text{pH} < 5$, in dem Hexamolybdate in der Lösung vorliegen. Mit der Umwandlung zu einfachen Molybdaten nimmt die angelagerte Molybdatmenge dann sehr schnell ab und ist für $\text{pH} > 8$ sehr klein. Ähnliche Ergebnisse erhielten auch Ishibashi und Mitarbeiter (37), sowie Novikov (68), der die Mitfallung von Molybdat bei $\text{pH} < 7,5$ zur Abtrennung von Re ausnutzte.

In Kurve III ist die Eisenmenge aufgetragen, die nach dem Versuch in der Schüttellösung gefunden wurde. Um sicher zu sein, daß Molybdat die Ursache für die Auflösung von Eisenhydroxid ist, wurde mit 10^{-3} m HNO_3 ohne Molybdat ein entsprechender Schüttelversuch durchgeführt. Die gelöste Fe-Menge betrug hierbei $< 0,02$ mMol Fe/g Fe_2O_3 , d.h. $< 4 \cdot 10^{-5}$ Mol Fe/l Lsg. (vgl. auch Abschnitt 12.7.).

12.2. Zeitabhängigkeit

Die Kinetik des Fixierungsvorganges wurde im Schüttelversuch bei verschiedenen Mo-Konzentrationen und verschiedenen Temperaturen untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 12.2.a. dargestellt.

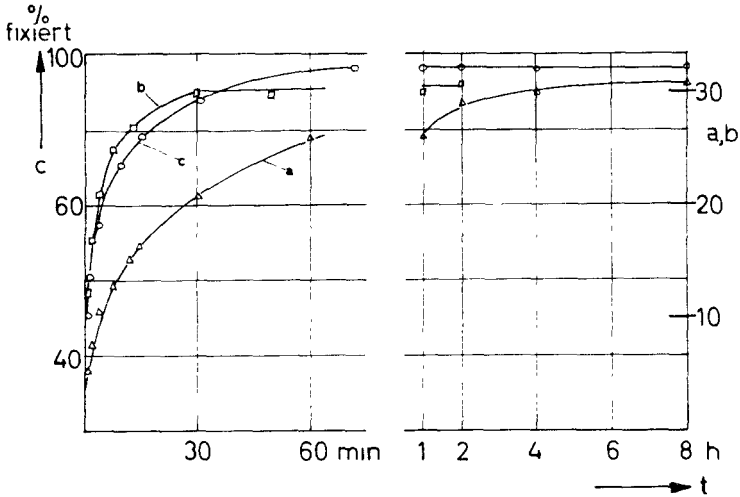


Abb. 12.2.a. Zeitabhängigkeit der Anlagerung von Molybdat an Eisenhydroxid
a.) 10^{-2} m Mo, pH = 3,0, 20 °C
b.) 10^{-2} m Mo, pH = 3,0, 80 °C
c.) 10^{-3} m Mo, pH = 3,0, 20 °C

Man erkennt, daß bei b.) und c.) nach einer Stunde das Gleichgewicht praktisch erreicht ist, während bei a.) erst mehrstündiges Schütteln zum Gleichgewicht führt.

Ebenso wie bei Tellurit (s. Abschnitt 10.3) wurden Halbwertszeiten für die Fixierung bestimmt:

- a.) $T_1 = 25 \text{ m}$ - $T_{Fe} = 5 \text{ h}$ (Abb.12.2.b.)
- b.) $T_1 = 2,1 \text{ m}$ - $T_{Fe} = 9,5 \text{ m}$ (Abb.12.2.c.)
- c.) $T_1 = 2,5 \text{ m}$ $T_2 = 25 \text{ m}$ - (Abb.12.2.d.)

Die Resultate werden in Zusammenhang mit denen anderer Zeitabhängigkeiten im Abschnitt 12.6.2. diskutiert.

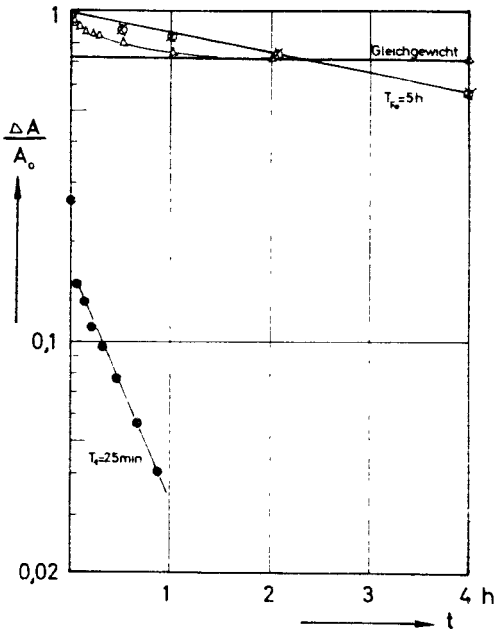


Abb. 12.2.b. Zeitabhängigkeit der Anlagerung von Molybdat an Eisenhydroxid
 10^{-2} m Mo , $\text{pH} = 3,0$, 20°C

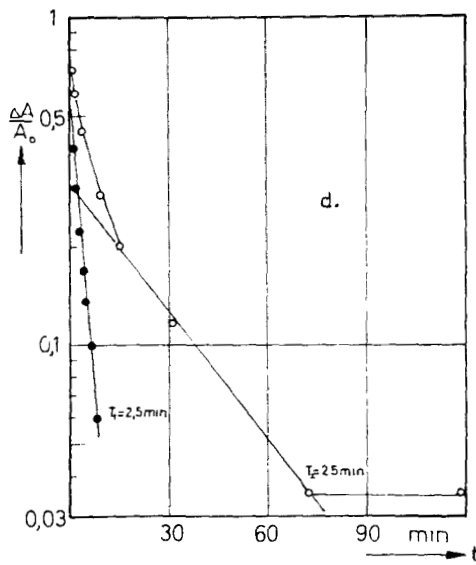
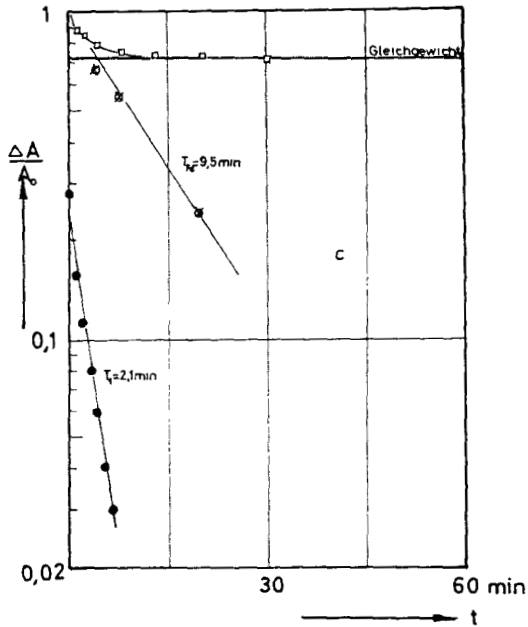


Abb. 12.2. c. und d. Zeitabhängigkeit der Anlagerung von Molybdat an Eisenhydroxid

c. 10^{-2} m Mo, pH = 3,0, 80 °C

d. 10^{-3} m Mo, pH = 3,0, 20 °C

T_{Fe} bedeutet die Halbwertszeit für die Auflösung des Eisenhydroxids. Um die T_{Fe} -Werte zu erhalten wurde auf der Ordinate

$$\frac{\Delta Fe}{Fe_{gl}} = \frac{Fe_{gl} - Fe_t}{Fe_{gl}} \quad \text{aufgetragen.}$$

Fe_{gl} : Gelöstes Eisen im Gleichgewicht

Fe_t : Gelöstes Eisen zur Zeit t

Der Quotient $\frac{\Delta Fe}{Fe_{gl}}$ ist also ein Maß dafür, wieviel Fe zur Zeit t noch bis zum Erreichen des Gleichgewichtes gelöst werden kann.

Aus der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur kann man die Aktivierungsenergie für den Gesamtvorgang der Fixierung bestimmen:

Nach Arrhenius ist $k = k_0 \cdot e^{-\frac{A}{R \cdot T}}$

oder $\lg k = \lg k_0 - \frac{A}{R \cdot T} \cdot \lg e$

Setzt man die Wertepaare

a.) $t = 20^\circ C$, $T_1 = 25$ m, $T = 293^\circ K$

b.) $t = 80^\circ C$, $T_1' = 2,1$ m, $T' = 353^\circ K$

in die Gleichung ein, so erhält man:

$$\begin{aligned} A &= \frac{R}{\lg e} \cdot \frac{\lg k - \lg k'}{1/T' - 1/T} \\ &= \frac{R}{\lg e} \cdot \frac{\lg \frac{T_1'}{T} - \frac{1}{T'} - \frac{1}{T}}{1/T' - 1/T} \cdot T \cdot T' \quad R = 1,986 \text{ cal/Grad.Mol} \\ A &= 8,5 \cdot 10^3 \text{ cal/Mol} \end{aligned}$$

Dieser Wert ist von derselben Größenordnung wie für organische Austauschere. Boyd und Soldano (10) erhielten für den stark basischen Anionenaustauscher Dowex 2 (mit 6 % Divinylbenzol) Aktivierungsenergien von 6 000 bis 8 800 cal /Mol für die Anionen BrO_3^- , Br^- , Cl^- , J^- , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

12.3. Konzentrationsabhängigkeit

Eisenhydroxid wurde mit Molybdatlösungen verschiedener Konzentration, jedoch gleichem Anfangs-pH-Wert ($\text{pH} = 3$) 20 h geschüttelt. Im Falle I (Kurve I in Abb. 12.3.a.) wurden die Lösungen mit HNO_3 auf $\text{pH} = 3$ gebracht, im Falle II (Kurve II in Abb. 12.3.a.) wurde K-Biphtalat-Puffer zum Einstellen der Lösungen verwendet. Man erkennt, daß ohne Pufferzusatz (I) mehr Molybdat fixiert wird als bei Anwesenheit von Biphtalat (II).

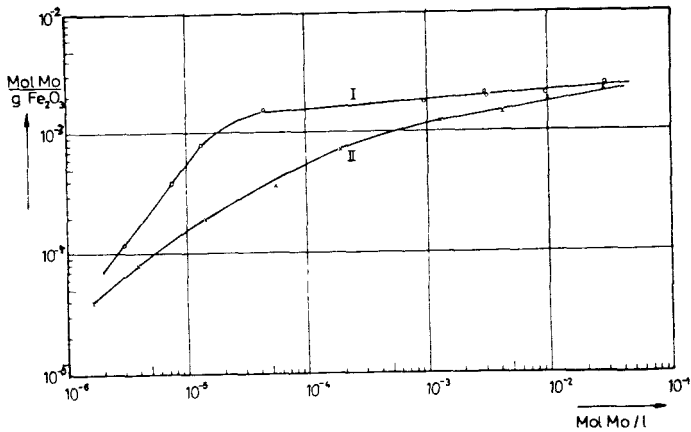


Abb. 12.3.a. Konzentrationsabhängigkeit der Anlagerung von Molybdat an Eisenhydroxid ($\text{pH}_{\text{anf}} = 3,0$)
I Lösungen mit HNO_3 eingestellt
II Lösungen mit K-Biphtalat eingestellt

Die Abnahme der angelagerten Menge an Molybdat bei Anwesenheit von Biphtalat ist dadurch zu erklären, daß auch Biphtalat am Eisenhydroxid angelagert wird. Bei niedrigen Molybdatkonzentrationen werden immer noch genügend "freie Plätze" an der Oberfläche für Molybdatationen vorhanden sein, so daß hier die Anwesenheit von Biphtalat ohne Einfluß ist, beide Kurven laufen daher zusammen. Bei hohen Molybdatkonzentrationen ist das Angebot an Molybdat aus der Lösung so groß, daß Biphtalat vom Eisenhydroxid verdrängt wird, daher laufen hier ebenfalls die Kurven I und II zusammen.

In einem mittleren Konzentrationsbereich überlagern sich beide Effekte. Hier ist die Molybdatkonzentration zu groß, so daß auf den freien Plätzen nicht alle Molybdationen angelagert werden können, andererseits jedoch zu klein, um einen entsprechenden Anteil an Biphthalat zu verdrängen.

Die Sättigungsbeladung beträgt etwa $2,5 \cdot 10^{-3}$ Mol Mo/g Fe_2O_3 oder 0,4 mMol Mo/ mMol Fe_2O_3 .

12.4. Ablösung von Molybdat in Abhängigkeit vom pH-Wert

50 mg Eisenhydroxid (GV = 21,5 %) wurden mit 25 ml 10^{-2} m Molybdatlösung 24 h lang geschüttelt, mit einer Hahnschen Nutsche von der Lösung getrennt und mit 10^{-3} m HNO_3 nachgewaschen. Aus der Aktivitätsabnahme in den Schüttellösungen ergab sich eine Beladung von 1,9 mMol Mo/ g Fe_2O_3 .

Einzelne Proben des beladenen Eisenhydroxids wurden dann 22 h mit Lösungen verschiedenen pH-Wertes geschüttelt, danach abgesaugt und mit 10^{-3} m HNO_3 gewaschen. Aus den Nutzraten in der Eisenhydroxidphase und im Filtrat ergab sich die Verteilung des Molybdates.

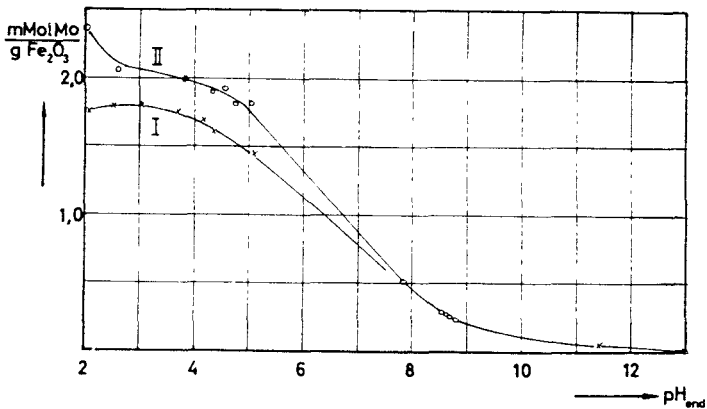


Abb. 12.4.a. Ablösung von Molybdat in Abhängigkeit vom pH-Wert
Kurve I Ablösung von Molybdat
Kurve II Fixierung von Molybdat (aus Abb. 12.1.a.)

In Abb. 12.4.a. (Kurve I) ist der nach 22 h nicht abgelöste Rest an Molybdat in Abhängigkeit vom Gleichgewichts-pH-Wert (pH_{end}) aufgetragen. In das Diagramm ist gleichzeitig aus Abb. 12.1.a. die Kurve für die Fixierung von Molybdat an Eisenhydroxid in Abhängigkeit von pH_{end} (Kurve II) eingezeichnet.

Man erkennt, daß im sauren Bereich nur wenig Molybdat abgelöst wird; die abgelöste Menge nimmt mit steigendem pH-Wert zu. Erst in sehr stark alkalischen Gebiet ($\text{pH} > 13$) wird eine vollständige Ablösung erreicht.

Ein Vergleich der Kurven I und II zeigt, daß beim Fixierungsvorgang etwa dieselbe Molybdatmenge am Eisenhydroxid verbleibt wie bei der Desorption bei gleichem pH-Wert. Im sauren Bereich verläuft Kurve I tiefer als Kurve II, was durch die kleinere Gesamtmolybdatkonzentration bei I ($0,3 \cdot 10^{-3}$ m) im Vergleich zu II ($1 \cdot 10^{-2}$ m) bedingt ist.

Eisen konnte nur in den Lösungen mit $\text{pH} = 2,0$ und $2,5$ nachgewiesen werden, da in diesem Bereich Eisenhydroxid bereits durch Saure gelöst wird.

12.5. Isotopenaustausch

Je 50 mg Eisenhydroxid (GV = 21,5 %) wurden mit 25 ml 10^{-2} m Molybdatlösung (^{99}Mo) vom $\text{pH} = 4,2$ 16 h lang geschüttelt, von der überstehenden Lösung getrennt und mit 10^{-4} m HNO_3 nachgewaschen. Der pH-Wert der Lösung nach dem Schütteln betrug $\text{pH} = 4,6$.

Anschließend wurde das beladene Eisenhydroxid mit inaktiver 10^{-2} m Molybdatlösung von $\text{pH} = 4,2$ verschieden lange Zeiten geschüttelt. Aus den Nutzraten von Filtrat und Eisenhydroxidphase ergab sich die Verteilung des Molybdates.

Das Ergebnis dieses Versuches ist analog zu Abschnitt 12.2. als

$$\frac{\Delta A}{A_0} = \frac{A_{0,EH} - A_{Fi}}{A_{0,EH}} \quad \text{in Abhängigkeit von } t \text{ dargestellt.}$$

(s. Abb. 12.5.a.)

$A_{0,EH}$: Anfangsaktivität am Eisenhydroxid

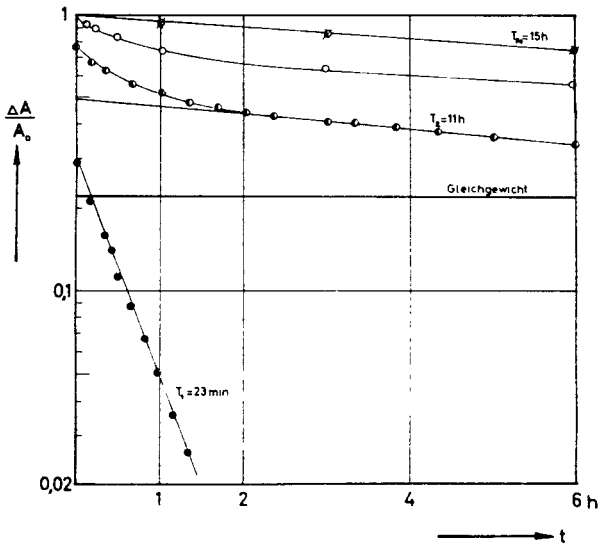


Abb. 12.5.a. Austausch zwischen Molybdat am Eisenhydroxid und Molybdat in Lösung

Zur Kurvenanalyse ist die Kenntnis des Gleichgewichtszustandes erforderlich. Dieser ist dann erreicht, wenn die spezifischen Aktivitäten am Eisenhydroxid und in der Lösung gleich sind. Im Versuch war die Molybdatkonzentration in der Lösung 10^{-2} Mol Mo/l und am Eisenhydroxid $2,86 \cdot 10^{-3}$ Mol Mo (^{99}Mo)/2g EH. Der Prozentsatz x an aktivem Molybdat im Filtrat im Gleichgewicht errechnet sich dann nach der Beziehung:

$$\frac{x}{10^{-2}} = \frac{100 - x}{2,86 \cdot 10^{-3}} \quad \text{zu } 77,8 \%$$

Dann ist im Gleichgewicht $\frac{\Delta A}{A_0} = 0,222$

Außerdem wurde in den Filtraten Eisen bestimmt und in Abb.12.5.a.

$\frac{\Delta \text{Fe}}{\text{Fe}_{\text{gl}}}$ (vgl. Abschnitt 12.2.) gegen t aufgetragen.

Als Gleichgewichtswert Fe_{gl} wurde der nach 46 h gefundene Fe-Gehalt eingesetzt, er betrug $0,39$ mMol Fe/ g Fe_2O_3 . Dieser Wert steht mit Ergebnissen in Übereinstimmung, die sich bei der Untersuchung der pH-Abhängigkeit ergeben haben (vgl. Abschnitt 12.1.a.)

Aus Abb. 12.5.a. kann man folgende Halbwertszeiten ablesen:

$$T_1 = 23 \text{ m} \quad T_2 = 11 \text{ h} \quad T_{\text{Fe}} = 15 \text{ h}$$

Bei einem entsprechenden Versuch, bei dem der Austausch von inaktivem Molybdat am Eisenhydroxid gegen aktives Molybdat in Lösung untersucht wurde, ergaben sich die folgenden Halbwertszeiten:

$$T_1 = 15 \text{ m} \quad T_2 = 9,3 \text{ h} \quad T_{\text{Fe}} = 10 \text{ h} \quad ,$$

welche zusammen mit Werten anderer Zeitabhängigkeiten in Abschnitt 12.6.2. diskutiert werden.

12.6. Ionenaustausch

Um die Frage zu klären, wie stark Molybdat im Vergleich zu anderen Anionen am Eisenhydroxid festgehalten wird, eignen sich Austauschversuche, wie z.B. die Beladung von Eisenhydroxid mit einem indizierten Anion und späteren Austausch durch ein anderes, nicht indiziertes Anion.

Hierzu wurden jeweils 2 g Eisenhydroxid (GV = 16 %) mit je 1 000 ml einer Lösung, die $4 \cdot 10^{-3}$ m Mo (^{99}Mo , pH = 3) bzw. $4 \cdot 10^{-3}$ m PO_4 (^{32}P , pH = 3,5) war, über Nacht geschüttelt, abfiltriert und mit Aceton und Äther getrocknet.

Das auf diese Weise beladene Eisenhydroxid wurde dann zu Untersuchungen der Konzentrations- und Zeitabhängigkeit des Ionenaustausches eingesetzt.

12.6.1. Konzentrationsabhängigkeit

Je 40 mg der Präparate wurden nach 15-stündigem Schütteln mit 20 ml von Lösungen verschiedener Ionen und verschiedener Konzentrationen abfiltriert, das Eisenhydroxid in 5 ml HCl conc. gelöst und auf 40 ml verdünnt. Aus den Nutzraten des Filtrates und der Eisenhydroxidphase ergab sich die Verteilung des Molybdates bzw. Phosphates.

Die Versuchsergebnisse sind in den Abb. 12.6.1.a. und 12.6.1.b. in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration des aus der Lösung austauschenden Anions aufgetragen. Aus den Kurvenverläufen erkennt man die Austauschwahrscheinlichkeiten:

Eisenhydroxid beladen mit:

Molybdat:

- x Molybdat
- o Arsenat
- Δ Phosphat
- Arsenit
- ◇ Chromat
- ⊙ Tellurat
- * Sulfat
- Acetat
- + Nitrat, Chlorid

Phosphat:

- Δ Phosphat
- Arsenat
- x Molybdat
- Arsenit
- ⊙ Tellurat
- ◇ Chromat
- * Sulfat und
- Acetat
- + Nitrat, Chlorid

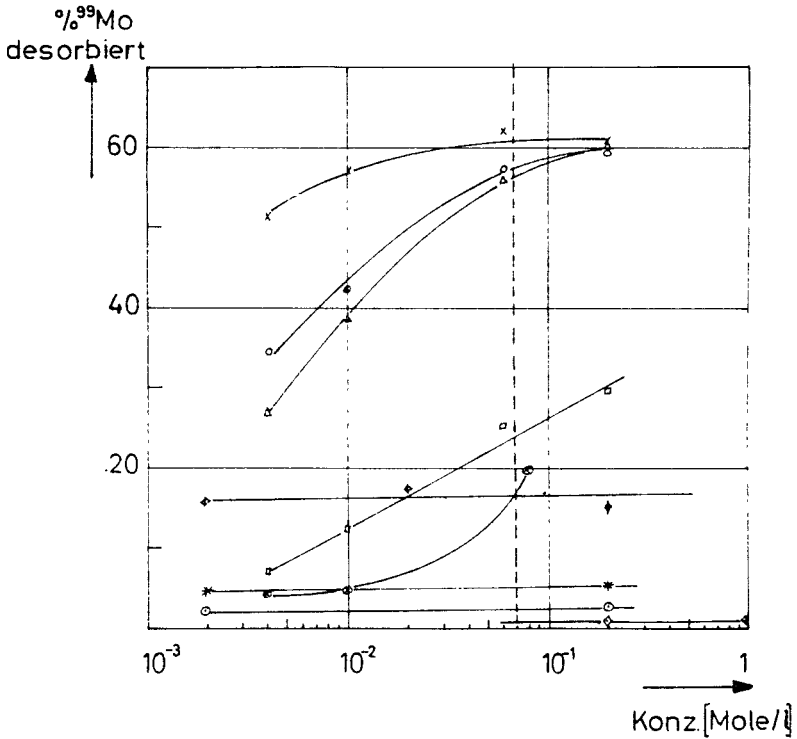


Abb. 12.6.1.a. Austausch von Molybdat (^{99}Mo) an Eisenhydroxid durch andere Anionen aus der Lösung

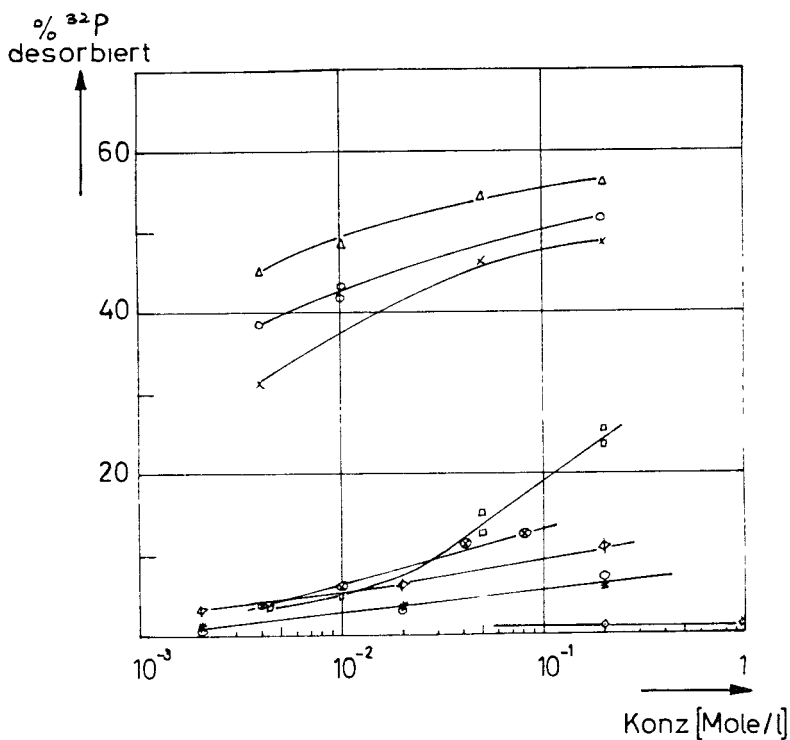


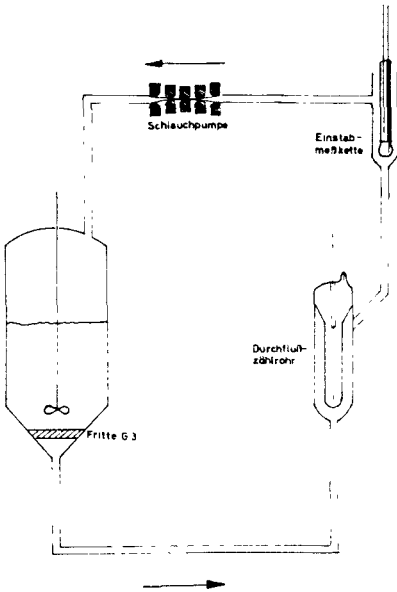
Abb.12.6.1.b. Austausch von Phosphat (^{32}P) an Eisenhydroxid durch andere Anionen aus der Lösung

- | | |
|------------|-------------------|
| x Molybdat | ◇ Chromat |
| △ Phosphat | ○ Acetat |
| ○ Arsenat | * Sulfat |
| □ Arsenit | + Nitrat, Chlorid |
| ⊗ Tellurat | |

Es zeigt sich, daß beide Reihen etwa übereinstimmen; die Anionen Molybdat, Phosphat und Arsenat können am leichtesten gegeneinander austauschen. Sie werden durch die einwertigen Anionen Nitrat und Chlorid praktisch nicht vom Eisenhydroxid abgelöst, jedoch durch die mehrwertigen Anionen in verschiedenem Maße.

12.6.2. Zeitabhängigkeit

Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit des Ionenaustausches zwischen Molybdat (^{99}Mo) bzw. Phosphat (^{32}P) am Eisenhydroxid und anderen Anionen der Lösung wurde die in Abb. 12.6.2.a. dargestellte Umlaufapparatur benutzt.



Im Rührgefäß wurden 200 ml der entsprechenden Lösung vom pH = 3,5 mit Hilfe der Schlauchpumpe im angedeuteten Kreislauf umgepumpt. Während dieser Zeit wurde der Nulleffekt im Durchflußzählrohr gemessen sowie der pH-Wert der Lösung kontrolliert, dann unter Rühren 400 mg des beladenen Eisenhydroxids zugegeben und die Zunahme der Aktivität im Durchflußzählrohr gemessen. Die pH-Verschiebungen während des Austausches waren kleiner als 0,5 pH-Einheiten.

Abb. 12.6.2.a.
Umlaufapparatur zur Bestimmung der Zeitabhängigkeit des Ionenaustausches

Die mit dieser Apparatur gemessenen Versuchsreihen sind wie in Abb.12.5.a. als $\frac{\Delta A}{A_0} = \frac{A_{O,EH} - A_{F1}}{A_{O,EH}}$ in Abhängigkeit von t dargestellt. Die Kurvenanalyse erfolgte mit den Gleichgewichtswerten der Abb. 12.6.1.a. bzw. b.

Eine typische Kurvenanalyse zeigt die Abb. 12.6.2.a. Die bei allen Versuchen erhaltenen Werte für T_1 und T_2 sind in Tabelle 12.6.2.a. zusammengestellt.

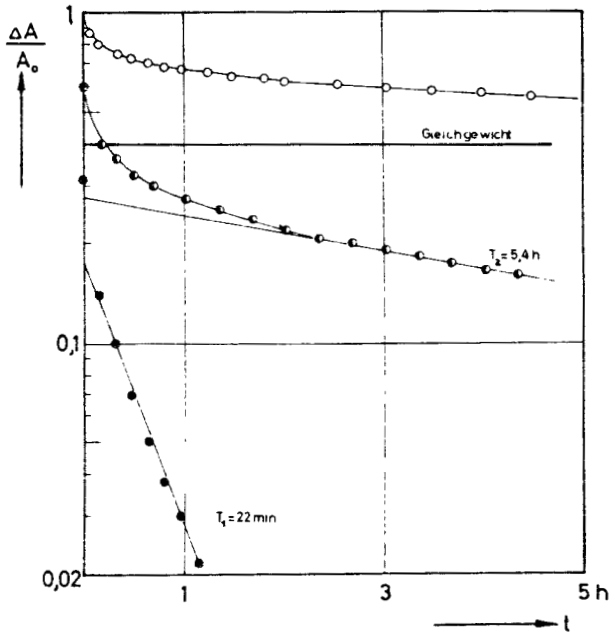


Abb. 12.6.2.a. Austausch von Molybdat an Eisenhydroxid durch Phosphat mit einer $0,2 \text{ m PO}_4$ -Lösung

Tabelle 12.6.2.a. Halbwertszeiten für die Anlagerung und den Austausch von Anionen an Eisenhydroxid

Versuch	pH _{anf}	Anfangskonzentration	T_1	T_2	T_{Fe}
<u>Anlagerung</u>	3,0	10^{-3} m Chlorid	22 s	1,5 m	
	12,3	$5 \cdot 10^{-4}$ m Tellurit	7 m	4,0 h	
	12,4	$5 \cdot 10^{-2}$ m Tellurit	25 m		
	10,0	$5 \cdot 10^{-2}$ m Tellurit	20 m		
	7,2	$3,8 \cdot 10^{-3}$ m Tellurat	8 m		
	bei 20 °C	3,0	10^{-2} m Molybdat	25 m	
bei 80 °C	3,0	10^{-2} m Molybdat	2,1 m		9,5 h
bei 20 °C	3,0	10^{-3} m Molybdat	2,5 m	25 m	
<u>Isotopenaustausch</u>					
A)	4,2	10^{-2} m Molybdat	23 m	1 h	15 h
B)	4,2	10^{-2} m Molybdat (^{99}Mo)	15 m	8,2 h	10 h
<u>Ionenaustausch</u>					
C)	3,5	$4 \cdot 10^{-3}$ m Molybdat	15 m	11,3 h	
		$4 \cdot 10^{-3}$ m Arsenat	28 m	6,6 h	
		$4 \cdot 10^{-3}$ m Phosphat	21 m		
		0,2 m Phosphat	22 m	9,4 h	
		0,2 m Arsenat	20 h	12 h	
		0,2 m Arsenit	30 m	10 h	
D)	3,5	$4 \cdot 10^{-2}$ m Phosphat	14 m	4,5 h	
		$4 \cdot 10^{-2}$ m Molybdat	21 m	5 h	
		$4 \cdot 10^{-3}$ m Arsenat	12 m	1,0 h	

- A) Eisenhydroxid beladen mit 10^{-2} m Molybdat (^{99}Mo), pH = 4,2
 B) Eisenhydroxid beladen mit 10^{-2} m Molybdat, pH = 4,2
 C) Eisenhydroxid beladen mit $4 \cdot 10^{-3}$ m Molybdat (^{99}Mo), pH = 3,0
 D) Eisenhydroxid beladen mit $4 \cdot 10^{-3}$ m Phosphat (^{32}P), pH = 3,5

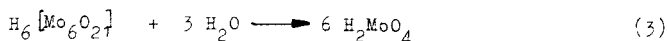
Man erkennt, daß für die Isotopen- und Ionenaustauschprozesse von Anionen am Eisenhydroxid zwei Halbwertszeiten T_1 und T_2 bestimmend sind. Für die polyvalenten Anionen liegen die Halbwertszeiten bei praktisch allen Vorgängen in den Grenzen $10 < T_1 < 30$ m und zwischen $4 \text{ h} < T_2 < 15 \text{ h}$. Bei den Anlagerungsversuchen wurden nur in einigen Fällen Werte für T_2 beobachtet.

Demgegenüber ergaben sich bei der Anlagerung von Chlorid, das in seinem Verhalten gegenüber Eisenhydroxid dem Nitrat, Jodid und Pertechnetat entspricht (vgl. Abschnitt 7. bis 9.), Halbwertszeiten von $T_1 = 22$ s und $T_2 = 4,5$ m. Die Zeitabhängigkeiten für den Isotopen- und Ionenaustausch zwischen einwertigen Anionen wurden nicht gesondert bestimmt; es sind Halbwertszeiten der gleichen Größenordnung zu erwarten, da angelagertes Chlorid und Jodid schon durch Waschen mit Nitratlösungen nach recht kurzer Zeit vollständig ausgetauscht wird. (vgl. Abschnitt 7.2. und 8.1.).

Das unterschiedliche kinetische Verhalten der ein- und mehrwertigen Anionen läßt auf eine verschiedenartige Bindung am Eisenhydroxid schließen. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen des Abschnitts 12.6.1. überein. Dort ergab es sich, daß fixiertes Phosphat und Molybdat wohl durch andere polyvalente Anionen, nicht jedoch durch Nitrat und Chlorid ausgetauscht werden können.

Vergleicht man die bei verschiedenen Telluritkonzentrationen erhaltenen Werte, so findet man, daß die Fixierung von Tellurit nur wenig durch den pH-Wert, jedoch stark durch die Telluritkonzentration beeinflusst wird (vgl. Abschnitt 10.3.). Bei niedriger Konzentration wird eine Halbwertszeit T_2 beobachtet, die durch eine Diffusion ins Innere des Gels erklärt werden kann.

Im Gegensatz dazu wird beim Molybdat mit Abnahme der Konzentration und Zunahme der Temperatur die Fixierung am Eisenhydroxid beschleunigt, wie aus den entsprechenden Werten für T_1 ersichtlich ist. Mit zunehmender Temperatur sind die OH^- -Ionen am Eisenhydroxid beweglicher. Mit zunehmender Temperatur und abnehmender Mo-Konzentration wird jedoch auch das Gleichgewicht zwischen Hexamolybdat und Monomolybdat immer mehr auf die Seite des Monomeren verschoben:



so daß anzunehmen ist, daß monomeres Molybdat für die Fixierung des Mo am Eisenhydroxid von Bedeutung ist.

Bei einer Mo-Konzentration von 10^{-2} m Mo und einer Temperatur von 20°C ist $T_1 = 25$ m, also etwa zehnmal so groß wie bei den Versuchen mit höherer Temperatur (80°C) und niedrigerer Konzentration (10^{-3} m). Die größere Halbwertszeit kann entweder dadurch bedingt sein, daß Monomolybdat durch Dissoziation von Hexamolybdat gemäß Gleichung (3) nachgebildet wird oder dadurch, daß eine zusätzliche Anlagerung von Hexamolybdat erfolgt. Dieses Ergebnis wird bestätigt durch den Wert $T_2 = 25$ m bei 10^{-3} m Mo und 20°C . Unter diesen Bedingungen ist weniger Hexamolybdat vorhanden als bei 10^{-2} m Mo. Die vollständige Dissoziation zum Monomeren wird erst für $c < 0,0003$ m angenommen (16).

Beim Vergleich der Austauschprozesse erkennt man folgendes:

Ist Molybdat am Austausch beteiligt, so sind die Halbwertszeiten T_1 größer (20 bis 30 m) als bei einer Beteiligung von Phosphat und Arsenat (etwa 15 m). Wenn Hexamolybdat in der Lösung vorliegt (10^{-2} m Mo, 20°C), wurde bei der Fixierung eine Halbwertszeit $T_1 = 25$ m gefunden. Da dieser Wert etwa mit den Austauschhalbwertszeiten T_1 bei Beteiligung von Molybdat übereinstimmt, kann man annehmen, daß am Eisenhydroxid Hexamolybdat fixiert wird. (s.a. pH-Abhängigkeit, Abschnitt 12.1.).

Neben der Anlagerung von Molybdat findet noch eine Diffusion ins Innere des Gels statt, wie das Auftreten einer zweiten Halbwertszeit T_2 bei den Isotopen- und Ionenaustauschversuchen zeigt. Beim Austausch im Innern der Pseudomorphosen ist die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Für die Diffusionsgeschwindigkeit ist die Ionengröße ausschlaggebend. Diese kann man - ohne Berücksichtigung von mitgeführtem Wasser - aufgrund der Ionenradien der Elemente bei ihren Koordinationszahlen KZ (Arsenat und Phosphat KZ = 4 (Tetraeder), Molybdat KZ = 6 (Oktäeder)) abschätzen:

Nach Ahrens (1) betragen die Ionenradien für :

$$\text{As}^{5+} \text{ bei KZ} = 4 : 0,54 \text{ \AA}$$

$$\text{P}^{5+} \text{ bei KZ} = 4 : 0,33 \text{ \AA}$$

$$\text{Mo}^{6+} \text{ bei KZ} = 6 : 0,70 \text{ \AA}$$

und für O^{2-} bei KZ = 4 : $1,32 \text{ \AA}$ nach Pauling (74).

Aus den Mittelpunktsabständen benachbarter Ionen (= Summe der beiden Ionenradien) erhält man dann folgende Abmessungen für die regulären Elementarzellen:

AsO_4 - Tetraeder	Kantenlänge	$a = 3,0 \text{ \AA}$
PO_4 - Tetraeder		$a = 2,7 \text{ \AA}$
MoO_6 - Oktaeder		$a = 2,9 \text{ \AA}$
	(Hohe	$h = 4,0 \text{ \AA}$)

Für Hexamolybdat erhält man bei Zugrundelegung einer Struktur von Lindquist (61) für das verwandte Paramolybdat als größte Entfernung im Raumkörper $9,1 \text{ \AA}$.

Diese Werte legen den Schluß nahe, daß der Austausch zwischen Phosphat bzw. Arsenat schneller verläuft als ein Austausch zwischen Phosphat bzw. Arsenat und Hexamolybdat. Eine Betrachtung der Werte für T_2 bestätigt diese Annahme.

Vergleicht man schließlich die Halbwertszeiten für die Auflösung von Eisenhydroxid, die sich in Gegenwart von Molybdat ergaben, so zeigt sich, daß beim Fixierungsvorgang eine schnellere Auflösung von Eisenhydroxid erfolgt als beim Isotopenaustausch.

12.7. quantitative Untersuchung des Fixierungsvorganges

Bei den bisherigen Schüttelversuchen von Molybdatlösungen mit Eisenhydroxid wurde eine beachtliche pH-Verschiebung festgestellt und in einigen Fällen Eisen bis zu 10^{-3} Mol Fe/l in den Filtraten nachgewiesen.

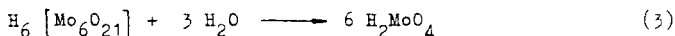
Durch Schütteln von Eisenhydroxid mit entsprechenden molybdatfreien Lösungen wurde eine weitaus geringere Eisenmenge in Lösung gefunden ($4 \cdot 10^{-5} \text{ Mole Fe/l}$). Die Auflösung des Eisenhydroxids muß daher vom Molybdat bedingt sein und wäre durch Bildung anionischer Eisenmolybdatkomplexe zu verstehen.

Ein Eisenhexamolybdatokomplex der Form $[(\text{FeO}_6\text{Mo}_6\text{O}_{15})_n]^{-3n}$ ist bekannt (8). Dieser Komplex entspricht in seinem Aufbau dem Paramolybdat. Mit zunehmender Basizität der Lösung wird er unter Bildung von Eisenhydroxid und monomeren Molybdat zersetzt und durch Erhitzen zerstört.

Die folgenden Versuche sollten klären, ob die pH-Verschiebungen durch einen OH/Molybdataustausch erklärt werden können und ob das Vorhandensein dieses Komplexes bei der Fixierung von Molybdat an Eisenhydroxid eine Rolle spielt.

Aufgelöstes Eisen wurde mit α - α' -Dipyridyl photometrisch bestimmt (s. Abschnitt 12.0.). Die Bestimmung von OH^- -Ionen, die bei der Fixierung von Molybdat freiwerden bzw. H^+ -Ionen, die gleichzeitig angelagert werden konnten, ist wegen der komplexen Zusammensetzung der Molybdatlösungen weitaus schwieriger.

Die Untersuchung wurde im Gebiet $3 < \text{pH} < 4$ durchgeführt. In diesem Bereich liegen Hexamolybdate bzw. Fe-Hexamolybdate vor, welche sich im Gleichgewicht mit monomeren Molybdat befinden:



Mit zunehmender Verdünnung wird bei gleichbleibendem pH-Wert das Gleichgewicht starker auf die Seite des monomeren Molybdates verschoben (16).

Titriert man Lösungen von Hexamolybdat bzw. von Fe-Hexamolybdat mit NaOH, so erhält man einen Zusammenhang, wie er in Abb. 13.6.a. dargestellt ist. Die Kurvenpunkte wurden von verschiedenen Autoren bei der Titration der Lösungen von $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (63) bzw. von $\text{H}_{3n} [(\text{FeO}_6\text{Mo}_6\text{O}_{15})_n] \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (8) erhalten. Man erkennt einen besonders starken Sprung im Bereich $7 < \text{pH} < 10$.

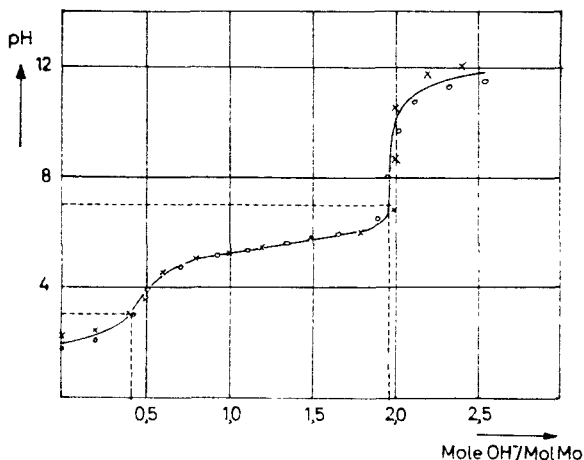
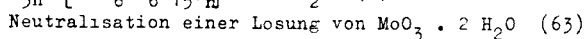
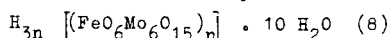
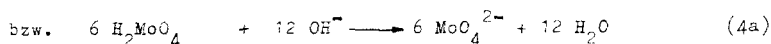
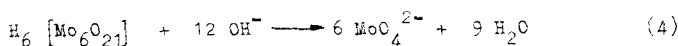


Abb. 13.6.a. Titration von Hexamolybdaten mit NaOH

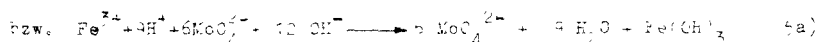
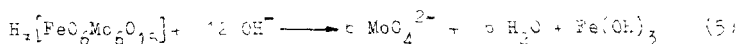


Es erscheint demnach eine Titration möglich, wenn man die Menge NaOH in mval bestimmt, die notwendig ist, um die Lösung auf pH = 7 zu bringen.

Im Falle der Hexamolybdansäure ergibt sich folgende schematische Titrationsgleichung:



und für die Eisenhexamolybdansäure:



Man findet das gleiche Titrationsergebnis, unabhängig davon, ob die Isopolyssäure, die Heteropolyssäure oder die freien Oxyden monomeren Formen vorliegen: 2 Mol OH⁻ pro Mol Mo.

Das Titrationsergebnis wird also nicht beeinflusst, wenn zwei H⁺-Ionen durch ein Fe²⁺-Ion ersetzt werden. Die zugesetzten OH⁻-Ionen wirken dann nicht nur zur Bildung von Wasser, sondern auch zur Bildung von Eisennhydroxid.

Der Aggregationsgrad der Molybdänsäuren beeinflusst das Titrationsergebnis nicht. Daraus folgt, daß die zugesetzten OH⁻-Ionen nur zur A-Neutralisation der aktuellen und potentiellen H⁺-Ionen in der Lösung dienen. Der Verbrauch an NaOH verändert sich auch nicht, wenn MoO₄²⁻-Ionen vor der Titration aus der Lösung entfernt wurden ohne gleichzeitige Entfernung von OH⁻-Ionen. Er wird jedoch kleiner, wenn mit der Entfernung der MoO₄²⁻-Ionen aus der Lösung gleichzeitig H⁺-Ionen verschwandern.

Man kann demnach die Zahl der OH⁻-Ionen bestimmen, die an die Lösung übertritten, wenn ein MoO₄²⁻-Ion an Eisennhydroxid fixiert wird, indem man die Ausgangslösung und aus Filtrat bei pH = 7 titriert:

Hierzu wurden 50 mg Eisennhydroxid (GV = 18,6 %) mit 25 ml 10⁻² m Mo von pH = 3 bei Zimmertemperatur verschiedene Zeiten lang geschüttelt, danach abfiltriert, mit 5 ml 10⁻³ m HNO₃ nachgewaschen und jeweils 5 ml dieser Lösung (F₁) titriert.

Entsprechend wurden zu 25 ml Ausgangslösung 5 ml 10^{-3} m HNO_3 zugesetzt und ebenfalls 5 ml dieser Lösung (AL) titriert.

Die Titrationsen erfolgten potentiometrisch mit n/100 NaOH bis zum Durchgang bei pH = 7. Das vorhandene dest. Wasser hatte wegen des CO_2 -Gehaltes einen pH < 7. Daher war es erforderlich, das zuzusetzende Wasser auf pH = 7 einzustellen.

Der Verbrauch für 5 ml der Lösung (AL) betrug:

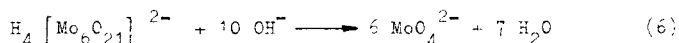
6,94 ; 7,12 ; 6,99 ml n/100 NaOH

Mittelwert : 7,02 ml n/100 NaOH

Pro Mol Mo demnach:

$$\frac{7,02 \cdot 6}{25} \cdot 10^{-2} = 1,69 \frac{\text{Mole OH}^-}{\text{Mol Mo}} \quad \text{oder etwa} \quad \frac{10 \text{ Mole OH}^-}{6 \text{ Mole Mo}}$$

Man kann damit schematisch folgende Reaktionsgleichung für die Titration aufstellen:



Der Verbrauch von 1,7 Molen OH^- pro Mol Mo stimmt gut mit den Ergebnissen anderer Autoren überein (8,63). Nach der Titrationskurve in Abb. 12.6.a. war ein Verbrauch von etwa 1,5 Molen OH^- pro Mol Mo zu erwarten.

Die Titrationsergebnisse für die Filtrate sind in der Tabelle 12.7.a. zusammengestellt. Mit dem Verbrauch von 7,02 ml n/100 NaOH für 5 ml der Lösung (AL) (s. oben) konnte die Abnahme an potentiellen H^+ -Ionen in der Lösung berechnet (H^+) werden. Die Werte in Spalte 4 ergaben sich aus Aktivitätsmessungen gemäß $A_{\text{LH}^+}/A_{\text{LH}^+} - A_{\text{P}_2}$; das gelöste Eisen (Spalte 7) wurde photometrisch bestimmt.

Aus der nach Tabelle 12.7.a. gezeichneten Abb. 12.7.b., erkennt man, daß die Kurve für die Abnahme an H^+ -Ionen in der Lösung (H^+) übereilt der Kurve für das fixierte Moxydant (Moxydant). Die Auflösung des Eisenhydroxyds (Fe) erfolgt sehr viel langsamer als die Fixierung des Moxydant oder die Abnahme der Lösung an H^+ -Ionen. Erst nach 15 h wird das Gleichgewicht erreicht. Die Abnahme an H^+ -Ionen in der Lösung ist also 57% der als 1 val, wenn 1 val MoO_4^{2-} aus der Lösung entfernt wird. Bildet man die Differenz H^+ -Mo, so streifen diese Werte um einen Mittelwert von 0,75 mval/g Fe_2O_3 .

Einen entsprechenden Verlauf haben die Kurven, die bei einer Versuchsreihe mit ebenfalls 10^{-2} m Mo bei pH = 3, jedoch bei 80 °C, erhalten wurden (Abb. 12.7.c.). Hier liegt ebenfalls die Kurve für H^+ oberhalb der Kurve für Mo, die Differenz $H^+ - Mo$ liefert hier im Mittel 0,80 mval/g Fe_2O_3 (der stark herausfallende Wert bei 8 min wurde nicht berücksichtigt).

Tabelle 12.7.a. Quantitative Untersuchung der Fixierung von Molybdat an Eisenhydroxid

Zeit	Mo fixiert $\frac{\text{mval Mo}}{\text{g } Fe_2O_3}$	Fe gelöst $\frac{\text{mval Fe}}{\text{g } Fe_2O_3}$	Fi	Al - Fi	H^+
			ml n/100 NaOH für 5 ml Lsg.		$\frac{\text{mval } H^+}{\text{g } Fe_2O_3}$
1 min	0,64	~ 0,05			
2 min	1,00				
4 min	1,38	~ 0,08	5,80	1,22	1,90
8 min	1,66		5,6	1,42	2,21
12,5 min	1,88	~ 0,08	5,24	1,78	2,62
15 min	2,02		5,12	1,90	2,80
30 min	2,54	0,17	4,65	2,37	3,50
60 min	3,18	0,21	4,42	2,60	3,83
2 h	3,56	0,37	3,98	3,04	4,48
4 h	3,68	0,56	4,06	2,96	4,36
8 h	3,78	0,86	3,94	3,08	4,54
15 h	3,84	1,22	3,88	3,14	4,64
30 h	3,96	1,31	3,72	3,30	4,87
51 h	3,66	1,36	4,07	2,95	4,36
80 h	3,88	1,26	3,96	3,06	4,52
> 15 h	3,84	1,29	3,91	3,11	4,60

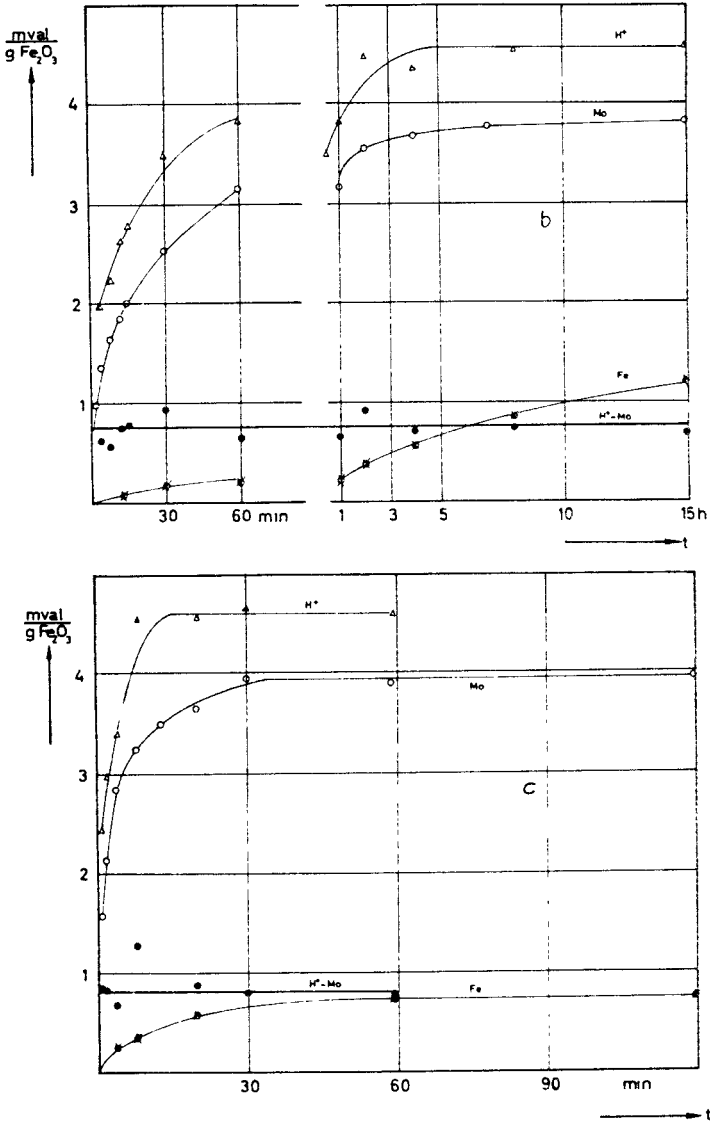


Abb. 12.7.b. und c. Quantitative Untersuchung der Fixierung von Molybdat an Eisenhydroxid

b. $\text{pH}_{\text{anf}} = 3,0$; 10^{-2} m Mo ; 20 °C

c. $\text{pH}_{\text{anf}} = 3,0$; 10^{-2} m Mo ; 80 °C

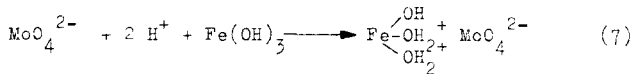
Die fixierte Molybdatmenge und die Abnahme von H^+ -Ionen in der Lösung erreichen bei 20 °C und 80 °C dieselben Endwerte, jedoch geht bei 80 °C weniger Fe in Lösung. Das Gleichgewicht stellt sich bei 80 °C schneller ein als bei 20 °C, wie schon in den Abschnitten 12.2. und 12.6. gezeigt wurde.

Diese Ergebnisse deuten daraufhin, daß bei der Fixierung von Molybdat an Eisenhydroxid gleichzeitig mit einem Mol Mo 2 Mole H^+ -Ionen aus der Lösung entfernt bzw. 2 Mole OH^- -Ionen an die Lösung abgegeben werden und daß daneben noch weitere H^+ -Ionen aus der Lösung verschwinden ($H^+ - Mo$). Da diese Entnahme von H^+ -Ionen aus der Lösung bei beiden Versuchen zeitunabhängig ist und praktisch sofort zum Gleichgewicht führt, kann man schließen, daß diese zusätzliche H^+ -Abnahme in der Lösung nicht durch Molybdat bedingt ist.

Durch die Herstellung war die Lösung an Nitrat-Ionen etwa $2 \cdot 10^{-2}$ m (Auflösung von 144 mg MoO_3 in 10 ml n/1 NaOH und Zusatz von HNO_3 bis 100 ml Lösung vom pH = 3). In einem entsprechenden Versuch mit einer Lösung ohne Molybdat, die $2 \cdot 10^{-2}$ m an Nitrat vom pH = 3 war, wurden etwa $0,9 \cdot 10^{-5}$ Mole Nitrat/g Fe_2O_3 angelagert. Dieser Wert stimmt mit der bei der Molybdatfixierung gefundenen Differenz $H^+ - Mo = 0,8 \cdot 10^{-5}$ Mole/g Fe_2O_3 gut überein, so daß man schließen kann, daß gleichzeitig mit einem Mol Mo etwa 2 Mole H^+ -Ionen aus der Lösung verschwinden und daß daneben noch eine Adsorption von HNO_3 erfolgt.

Aus der kinetischen Untersuchung des Fixierungsvorganges erlab sich, daß Monomolybdat am Eisenhydroxid fixiert wird und daß daneben Hexamolybdat direkt oder nach Dissoziation zum Monomeren angelagert wird (vgl. Abschnitt 12.6.2.). Die Abnahme von etwa 2 Molen H^+ -Ionen aus der Lösung beim Fixieren von 1 mol Mo an Eisenhydroxid kann demnach durch folgende Vorgänge bedingt sein:

1. Monomolybdat wird als Gegenion in einer Doppelschicht angelagert nach dem Mechanismus von Parks (vgl. Abschnitt 2.):

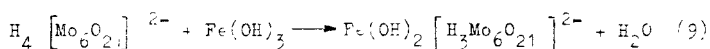


2. Es findet ein Austausch von Monomolybdat gegen OH^- -Ionen statt, die von H^+ -Ionen der Lösung zu Wasser gebunden werden:



Diese Gleichung entspricht Gleichung (1a) in Abschnitt 2.

3. Hexamolybdat tauscht mit OH-Gruppen vom Eisenhydroxid aus, die durch mitgeführte H^+ -Ionen neutralisiert werden, z.B. :



Nach diesem Reaktionsschema ergibt sich eine Annahme von 1,67 Molen H^+ -Ionen in der Lösung pro Mol Mo.

Gleichung (7) konnte einen Primärvorgang beschreiben, jedoch nicht den Endzustand der Fixierung erklären, da Molybdat wesentlich fester am Eisenhydroxid gebunden wird als die Anionen Chlorid, Nitrat, Jodid und Ferratechnetat (vgl. Abschnitt 12.6.1.).

Um den Endzustand verständlich zu machen, muß ein Austausch von OH-Ionen gegen Molybdat angenommen werden, etwa nach Art der Gleichungen (8) oder (9). Eine Unterscheidung zwischen beiden Reaktionsmechanismen ist durch die Tatsache, daß 2 H^+ -Ionen aus der Lösung verschwinden, wenn ein MoO_4^{2-} -Ion fixiert wird, allein nicht möglich. Wie sich aus den kinetischen Untersuchungen ergeben hat, wird jedoch Monomolybdat fixiert, so daß die Reaktion wenigstens z.T. nach (8) ablaufen muß. Daneben muß noch Hexamolybdat direkt (etwa nach Gleichung (9)) oder auch nach Dissoziation zum Monomolybdat gebunden werden (s. Abschnitt 12.6.2.).

Dieses Ergebnis des OH/Molybdataustausches steht in Übereinstimmung mit Resultaten von Jonassen und Buchanan (41), die sich aufgrund von Stromungspotentialmessungen für eine Beteiligung der Oberflächenhydroxylgruppen bei der Fixierung von Molybdat aussprechen. Ähnlich erklären Moracheva und Shipunova (66) die Mitfällung von Mo mit Eisenhydroxid durch Adsorption und Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Fe und Mo. Analog wurde auch für die Phosphatfixierung an Eisenhydroxid (43), sowie für andere mehrwertige Anionen an verschiedenen Aquoxiden (31,55) ein Austausch gegen OH^- -Ionen angenommen.

Das Auftreten einer direkten Fe - Mo - Bindung erkennt man besonders deutlich, wenn man die Auflösung des Eisenhydroxids in Abhängigkeit von der Molybdatkonzentration in der Lösung betrachtet. In Tabelle 12.7.b. (Spalte 3) sind die bei verschiedenen Versuchsreihen gemessenen Fe-Konzentrationen in Lösung zusammengestellt. In Spalte 4 sind ihnen die mit dem Löslichkeitsprodukt des Eisenhydroxids berechneten Werte gegenübergestellt.

Tabelle 12.7.b. Auflösung von Eisenhydroxid bei Gegenwart von Molybdat

Versuch	pH _{end}	$\frac{\text{Mole Fe}}{1}$ gemessen	$\frac{\text{Mole Fe}}{1}$ berechnet	$\frac{\text{Mole Mo}}{1}$ gemessen	$\frac{\text{Mole Mo}}{\text{Mole Fe}}$ gemessen
a.)	3,6	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	10 : 1
b.)	3,6	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	18 : 1
c.)	3,6	$< 2,2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	> 20 : 1
d.)	3,82	$6,2 \cdot 10^{-4}$	10^{-7}	$6,9 \cdot 10^{-3}$	11 : 1
	4,32	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	16 : 1
	4,54	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	18 : 1
	4,71	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	23 : 1
	5,04	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-11}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	32 : 1

- a.) Zeitabhängigkeit 10^{-2} m Mo , 20 °C
- b.) Zeitabhängigkeit 10^{-2} m Mo , 80 °C
- c.) Zeitabhängigkeit 10^{-3} m Mo , 20 °C
- d.) pH-Abhängigkeit 10^{-2} m Mo , 20 °C

Nach Untersuchungen von D. Bézier (9) kann man für Eisenhydroxid das Löslichkeitsprodukt K_L in der Form

$$K_L = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$$

anwenden. K_L wurde von zahlreichen Autoren bestimmt (85). Die angegebenen Werte schwanken zwischen $10^{-39,2}$ und $10^{-36,0}$. Mit Hilfe des logarithmischen Mittelwertes ($\lg K_L = -37,5$) und den gemessenen End-pH-Werten ergeben sich somit die Fe-Konzentrationen in Spalte 4, die ohne Komplexbildung mit Molybdat zu erwarten wären.

Man erkennt, daß in allen Fällen weitaus mehr Fe in der Lösung vorhanden ist, als aufgrund der Berechnung über das Löslichkeitsprodukt erwartet werden sollte. Dies bedeutet, daß komplex gebundenes Fe in der Lösung vorhanden sein muß. Der bekannte Komplex $[(\text{FeO}_6\text{Mo}_6\text{O}_{15})_n]^{-3n}$ (8) wird mit zunehmender Temperatur unter Bildung von Eisenhydroxid zerstört. In Übereinstimmung damit nimmt die Fe-Menge in der Lösung mit zunehmender Temperatur ab. (s. Tabelle 12.7.b.).

Bildet man das Molverhältnis Mo : Fe (Spalte 6), so erkennt man, daß in keinem Falle das von Baker und Mitarbeitern für den Fe(III)-Hexamolybdatokomplex festgestellte Verhältnis von 6 : 1 gefunden wurde. Dies kann dadurch erklärt werden, daß in allen Fällen unterschiedliche Mengen MoO_4^{2-} neben Hexamolybdat in Lösung vorhanden sind.

Besonders deutlich ist die Zunahme des Molverhältnisses mit zunehmendem pH-Wert. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Zahl der potentiellen H^+ -Ionen in der Lösung ab und damit die Dissoziation des Hexamolybdates zum Monomeren gemäß Gleichung (3) zu.

Bei 10^{-3} m Mo wird praktisch kein Fe in der Lösung gefunden, da die Konzentration an Hexamolybdat zu klein ist, um Fe in meßbaren Mengen komplex in Lösung zu halten.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Auflösung des Eisenhydroxids etwa mit der gleichen Halbwertszeit wie der Isotopenaustausch Molybdat-Molybdat (vgl. Tab. 12.6.2.a.) abläuft. Man kann daher annehmen, daß fixiertes Molybdat unter Mitnahme von Eisen mit Hexamolybdat aus der Lösung austauscht.

Die Beobachtung, daß Eisenhydroxid beim Schütteln mit Molybdat gelöst wird, ist ein weiterer Beweis dafür, daß im Gegensatz zu den untersuchten einwertigen Anionen eine direkte Bindung zwischen Fe und Mo besteht und daß neben Monomolybdat auch Hexamolybdat fixiert wird.

13. Trennung von Molybdat und Pertechmetat an einer Eisenhydroxidsäule

Aufgrund der Ergebnisse, die mit Pertechmetat (s. Abschnitt 9.) und mit Molybdat (s. Abschnitt 12.) erhalten wurden, kann man Bedingungen angeben, unter denen eine Trennung der beiden Ionen mit einer Eisenhydroxidsäule möglich sein sollte:

Bei saurem pH-Wert (ca. $\text{pH} = 3$) und hohen Neutralsalzkonzentrationen (1 m NaNO_3) sollte Mo nicht eluiert werden, während Tc schon nach Durchlauf weniger Säulenvolumina im Eluat sein muß.

Im stark alkalischen Gebiet ($\text{pH} \sim 12$) ist zu erwarten, daß Tc mit der Front wandert und daß auch Mo schon nach einigen Säulenvolumina im Eluat erscheint.

Im dazwischen liegenden pH-Bereich werden Mo und Tc um so langsamer eluiert, je niedriger der pH-Wert ist. Tc wird jedoch immer dem Mo vorauslaufen.

Die Durchführung der Säulenversuche erfolgte nach der Vorschrift in Abschnitt 5.2.:

Verschiedene Säulen waren auf bestimmte pH-Werte und Neutralsalzkonzentrationen eingestellt. Es wurde dann eine ^{99}Mo -Lösung, die den Bedingungen in der Säule möglichst genau entsprach, aufgegeben, anschließend mit der Transportlösung weiter gewaschen, das Eluat in Fraktionen gesammelt und aliquote Teile im Bohrloch-Szintillationszähler gemessen.

Der Aktivitätsabfall der Hauptfraktion mußte verfolgt werden, um aufgrund der Halbwertszeit zwischen ^{99}Mo (67 h) und $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (6 h) unterscheiden zu können.

Dabei ergaben sich folgende Resultate:

pH = 3 ; 1 m NaNO₃

Säulendimensionen : L = 33 mm , d = 11,5 mm , v = 3,4 ml

Tc : läuft mit der Front. Aktivitätsabfall : Ausgehend von
60 000 Ipm über 10 Halbwertszeiten reines ^{99m}Tc.

Mo : ist nach 150 Säulenvolumina noch nicht nachweisbar im Eluat.

pH = 5,15 ; 0,2 m NH₄NO₃

Säulendimensionen : L = 65 mm , d = 20,5 mm , v = 21,5 ml

Tc : läuft mit der Front. Aktivitätsabfall : Ausgehend von
20 000 Ipm über 7 Halbwertszeiten reines ^{99m}Tc.

Mo : ist nach 10 Säulenvolumina noch nicht nachweisbar im Eluat.

pH = 6,75 ; 1 m NaNO₃

Säulendimensionen : L = 33 mm , d = 11,5 mm , v = 3,4 ml

Tc : läuft mit der Front. Aktivitätsabfall : Ausgehend von
260 000 Ipm über 8 Halbwertszeiten reines ^{99m}Tc.

Mo : ist nach 50 Säulenvolumina noch nicht nachweisbar im Eluat.

pH = 8,3 ; 0,2 m NaHCO₃ (s.Abb. 13.a.)

Säulendimensionen : L = 50 mm , d = 20,5 mm , v = 16,5 ml

Tc : läuft mit der Front. Aktivitätsabfall : Ausgehend von
40 000 Ipm über 8 Halbwertszeiten reines ^{99m}Tc.

Mo : Maximum nach etwa 9 Säulenvolumina

pH = 12,0 ; 10⁻² m NaOH

Säulendimensionen : L = 60 mm , d = 20,5 mm , v = 19,8 ml

Tc : Beide Nuklide laufen mit der Front; der Abfall der

Mo : Hauptfraktion entspricht der Halbwertszeit des ⁹⁹Mo (67 h)

Diese Ergebnisse bestätigen die Voraussagen, die mit den früheren Versuchen gemacht wurden und gestatten eine allgemein gültige Trennvorschrift anzugeben:

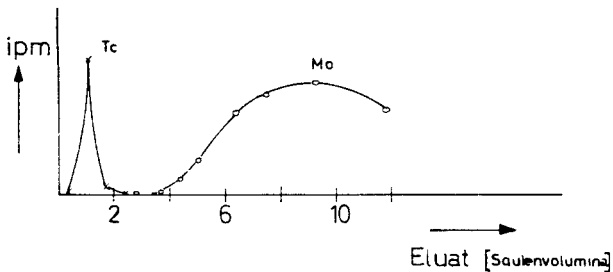


Abb. 13.a. Trennung von Pertechnetat und Molybdat an einer Eisenhydroxid-säule bei $\text{pH} = 8,3$; $0,2 \text{ m NaHCO}_3$

Ein kleines Säulenrohr von etwa 10 mm Durchmesser wird mit etwa 3 ml in Wasser aufgeschlammtem pseudomorphem Eisenhydroxid gefüllt. Man wäscht danach die Säule mit einer Lösung vom pH-Wert $3 < \text{pH} < 7$ mit oder ohne Neutralsalzzusatz solange, bis der pH-Wert der abfließenden Lösung dem der aufgegebenen Lösung gleich ist. Anschließend wird die ^{99}Mo -Lösung, deren pH-Wert etwa den in der Säule herrschenden Bedingungen entsprechen soll, aufgegeben.

Beim Durchwaschen der Säule mit der Transportlösung erscheint $^{99\text{m}}\text{Tc}$ im Eluat in einer scharfen Fraktion zwischen 2 und 7 ml zu etwa 90 % bei:

$$\begin{aligned} \text{pH} = 3 & \geq 1 \text{ m NaNO}_3 \\ \text{pH} = 5 & > 0,2 \text{ m NH}_4\text{NO}_3 \\ \text{pH} \sim 7 & \text{ mit oder ohne Neutralsalzzusatz} \end{aligned}$$

Als Neutralsalz kann NaNO_3 , NaCl oder NH_4NO_3 verwendet werden, ohne daß hierdurch die Ergebnisse wesentlich beeinflußt werden. $^{99\text{m}}\text{Tc}$ erscheint jedoch später und in einer breiteren Fraktion im Eluat, wenn man eine geringere Neutralsalzkonzentration als angegeben einsetzt.

^{99}Mo kann von der Säule entfernt werden, wenn die Säule mit $0,2 \text{ m NaHCO}_3$ ($\text{pH} = 8,3$) oder mit einer starker alkalischen Lösung durchgewaschen wird.

Eine Trennung von ^{132}Te / ^{132}J ist nach demselben Verfahren möglich; ein Sonderfall hiervon, bei dem mit physiologischer Kochsalzlösung ausgewaschen wird, ist bereits bekannt geworden (35).

Auch lassen sich Te und Mo trennen, da selbst bei einem pH-Wert von 12 Te noch kaum eluiert wird.

II. Zusammenfassung

Das Verhalten der Anionen Chlorid, Nitrat, Jodid, Pertechmetat, Molybdat, Tellurit, Tellurat, Phosphat und der einwertigen Kationen Cäsium und Natrium gegenüber Eisenhydroxid wurde mit Hilfe radioaktiver Indikatoren untersucht. Dabei ergaben sich folgende Resultate:

1. Der isoelektrische Punkt (IEP) der verwendeten Präparate von pseudomorphem Eisenhydroxid wurde mit batch- und Säulenversuchen übereinstimmend zu $\text{pH} = 7,1$ bis $7,2$ gefunden.
2. Die einwertigen Anionen Chlorid, Nitrat, Jodid und Pertechmetat werden praktisch nur für $\text{pH} < \text{IEP}$ vom Eisenhydroxid zurückgehalten. Sie werden mit Halbwertszeiten im Sekundenbereich am Eisenhydroxid angelagert und können leicht und vollständig gegeneinander austauschen. Der Einfluß ihrer unterschiedlichen chemischen Eigenschaften auf die Bindung am Eisenhydroxid ist gering, so daß eine Anlagerung von HX ($\text{X} = \text{Chlorid, Nitrat, Jodid, Pertechmetat}$) an das Eisenhydroxid wahrscheinlicher ist als ein Austausch von OH -Gruppen durch X^- -Ionen.
3. Die Kationen Natrium und Cäsium werden für $\text{pH} < \text{IEP}$ vom Eisenhydroxid praktisch nicht zurückgehalten, jedoch stark für $\text{pH} > \text{IEP}$.
4. Bei den untersuchten polyvalenten Anionen Molybdat, Tellurit und Tellurat tritt die Bedeutung des isoelektrischen Punktes in den Hintergrund. Diese Ionen werden auch noch für $\text{pH} > \text{IEP}$ am Eisenhydroxid angelagert. Fixiertes Molybdat und Phosphat können zwar durch andere mehrwertige Anionen ausgetauscht werden, jedoch nicht durch einwertige wie Chlorid und Nitrat. Die Halbwertszeiten für die Anlagerung von mehrwertigen Anionen und den Austausch zwischen ihnen liegen bei 10 bis 30 min.
5. Molybdat wird sowohl als monomeres Molybdat als auch in Form des Hexamolybdates am Eisenhydroxid fixiert, wobei zumindest z.T. ein Austausch von OH -Gruppen gegen Molybdat stattfindet.
6. Beim Schütteln von Eisenhydroxid mit Molybdatlösungen bei $3 < \text{pH} < 5$ wird Eisen unter Bildung von $[(\text{FeO}_6\text{Mo}_{6,5})_n]^{-3n}$ gelöst.
7. Aufgrund der Versuchsergebnisse konnten Vorschriften zur Trennung der Mutter- Tochter-Systeme $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ bzw. $^{132}\text{Te}/^{132}\text{J}$ angegeben werden, die für $3 < \text{pH} < \text{IEP}$ bzw. $3 < \text{pH} < 12$ eine einfache und schnelle Abtrennung der Töchter gestatten.

IV. Literatur

- (1) Ahrens, L.H. Geochim. et Cosmochim. Acta 2, 155 (1952)
- (2) Albrethsen, A. Bericht MITS 47, S. 12 (1962)
- (3) Albrethsen, A. Bericht MITS 48, S. 12 (1962)
- (4) Amphlett, C.B. Second UN International Conference on the Peaceful User of Atomic Energy 26, 17 (1956)
- (5) Amphlett, C.B., McDonald, L.A., Redman, L.J. J. Inorg. u. Nucl. Chem. 2, 220 (1956)
- (6) Angelescu, E., Balanescu, G. Koll. Z. 47, 207 (1961)
- (7) Armstrong, A.A., Baker, B.L. Bericht IID 18 183 (1958, 59)
- (8) Baker, C.W., Foster, G., Tan, W., Scholnick, F., McCutcheon, T.P. J. Am. Chem. Soc. 77, 2137 (1955)
- (9) Bédier, D. Ann. de Chimie 11, 10, 161 (1945)
- (10) Bond, C.S., Soldano, E.A. J. Am. Chem. Soc. 75, 6020 (1953)
- (11) Brauer, G. Handbuch der Chem. anorg. Chemie, Verlag, F. Enke, Stuttgart 1937, S. 1248
- (12) Presse, J. Nucleonics 1, 75 (Sept. 1953)
- (13) Brintzinger, H. Z. anorg. u. allgem. Chemie 186, 55 (1929)
Z. anorg. u. allgem. Chemie 182, 91 (1927)
Rastbach, G.
- (14) Burgess, A., Davis, T.H. In: Radiochemical Studies, International Symposium, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1951) Book 1, S. 13
- (15) Evé, J. Rev. de Chimie 11, 10, 467 (1945)
- (16) Carpén, L.S. Ann. Chem. Fenn. 12, 11 (1917)
- (17) Cathers, G.A. Peaceful Use of Atomic Energy 2, 400 (1956)
- (18) Cowell, J.D. Austr. J. Appl. Sci. 10, 95 (1959)
- (19) Cranston, J.A., Burnett, R. J. Chem. Soc. 11, 3036 (1911)
- (20) Cumiskey, C., Hamill, W.H., Williams, R.R. J. Inorg. u. Nucl. Chem. 21, 201 (1961)

- (21) Deitz, V.R. Bibliography of Solid Adsorbents 1900 - 1942
Lancaster Press, Inc. Lancaster, Pa. (1944)
Deitz, V.R. Bibliography of Solid Adsorbents 1943 - 1953
National Bureau of Standards Circular 566
(1956)
- (22) Dey, A.K., Gosh, S. Proc. Natl. Acad. Sci. India 17A, 93 (1948)
- (23) Egorov, I.V.,
Fuschkarev, V.V.,
Tkachenko, E.V. Zhur. Neorg. Khim. 6, 505 (1961)
- (24) Eichhorn, H. Ann. Physik u. Chem., Poggendorf 105, 126
(1858)
- (25) Freundlich, H. Kapillarchemie 13, 2, 94 (1932)
- (26) Gerlit, J.B. Peaceful Uses of Atomic Energy I, 145 (1955)
- (27) Glemser, O. Angew. Chem. 73, 785 (1961)
- (28) Glemser, O., Rieck, G. Z. anorg. u. allgem. Chem. 297, 176 (1958)
- (29) Haissinsky, M.,
Cottin, M. Anal. Chim. Acta 3, 226 (1949)
- (30) Hayek, E. J. Chromatog. 2, 334 (1959)
- (31) Hayek, E.,Schlmann, H. Monatsh. Chem. 88, 686 (1957)
- (32) Hazel, F., Ayres, G.H. J. Phys. Chem. 35, 2930 (1931)
- (33) Helferich, F. Ionenaustauscher, Verlag Chemie GmbH
Weinheim/Bergstraße (1959)
- (34) Herczyńska, E.
Prószczyńska, K. Bericht 372/V Polska Akad. Nauk (Nov. 1962);
Naturw. 50, 351 (1963)
- (35) Hoechst, AG DAS 1 045 596 (4.12.1958)
Atompraxis 5, 330 (1959)
- (36) Inorganic Synthesis Volume III, Mc Graw-Hill Book Company,
Inc. (1950), S. 145
- (37) Ishibashi, M.,
Fujinaga, T.,
Kuwamoto, T. Nippon Kagaku Zasshi 79, 1496 (1958)
- (38) Ishibashi, M.,
Shigematsu, T.,
Ishida, T.,
Koyama, M. Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ. 38,
145 (1960)
- (39) Issa, J.M., Awad, S.A. J. Phys. Chem. 58, 948 (1954)
- (40) Jander, G., Jahr, K.F.,
Heukeshoven, W. Z. anorg. u. allgem. Chem. 194, 383 (1930)
- (41) Johansen, P.G.,
Buchanan, A.S. Austr. J.Chem. 10, 392 (1957)
- (42) Johansen, P.G.,
Buchanan, A.S. Austr. J.Chem. 10, 398 (1957)

- (43) Kelley, J.B. Soil. Sci. 55, 167 (1943)
Midgeley, A.
- (44) Kenny, A.W., Spragg, W.T. J.Chem. Soc. (1949), Suppl. Issue No.2, S.326
- (45) Kohlschütter, H.W.,
Getrost, H.
Hofmann, G., Stamm, H.H. Z.anal. Chem. 166, 262 (1959)
- (46) Kohlschütter, H.W.,
Kämpf, G. Z. Naturforsch. 13b, 259 (1958)
- (47) Kohlschütter, H.W.,
Sprenger, L., Siecke, H. Z.anorg. u. allgem. Chem. 213, 189 (1933)
- (48) Kohlschütter, H.W.,
Stamm, H.H. Z. anorg. u. allgem. Chem. 278, 264 (1955)
- (49) Kohlschütter, H.W.,
Stamm, H.H. Z.anorg. u. allgem. Chem. 320, 112 (1963)
- (50) Kolarik, Z., Kourim, V. Coll. Czech. Chem. Commun. 25, 1000 (1960)
- (51) Kolarik, Z., Kourim, V. Coll. Czech. Chem. Commun. 26, 1082 (1961)
- (52) Kraus, K.A.,
Phillips, H.O.,
Carlson, T.A.,
Johnson, J.S. Second UN International Conference on the
Peaceful Uses of Atomic Energy 28, 3 (1958)
- (53) Krestinskaya, V.N. J.Gen. Chem. (USSR) 13, 780 (1943)
- (54) Krestinskaya, V.N. Zhur.Org.Khim. 14, 70 (1944)
- (55) Kubli, H. Helv. Chim.Acta 30, 453 (1947)
- (56) Kucharski, H.,
Plejewski, R. Kernenergie 4, 445 (1961)
- (57) Kurbatov, M.H. J. Am. Chem. Soc. 71, 858 (1949)
- (58) Kurbatov, M.H.,
Wood, G.B.,
Kurbatov, J.D. J. Phys. Colloid Chem. 55, 1170 (1951)
- (59) Kurbatov, M.H.,
Wood, G.B.,
Kurbatov, J.D. J. Chem. Phys. 19, 258 (1951)
- (60) Lieser, K.H.,
Kohlschütter, H.W.,
Stetter, F. Z. Naturforsch. 13b, 352 (1958)
- (61) Lindquist, J. Acta Cryst. 3, 159 (1950)
Arkiv Kemi 2, 349 (1951)
- (62) Lottemoser, A.,
Maffia, P. Ber. 43, 3613 (1910)

- (63) Malprade, L. in: Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XIV, Molybdène, Masson et Cie, Editeurs, Paris (1959)
- (64) Merz, E. Z. Elektrochem. 63, 288 (1959)
- (65) Modi, H.J., Fuerstenau, D.W. J. Phys. Chem. 61, 640 (1957)
- (66) Morachevski, Yu.V., Shipunova, L.P. Uchenye Zapiski Leningrad Gosudarst. Univ. im A.A. Zhdanova No. 297, Ser. Khim.Nauk No. 19, 63 (1960)
- (67) Nater, K.A. Second UN International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 29, 238 (1958)
- (68) Novikov, A.I. Zhur.Anal.Khim. 16, 588 (1961)
- (69) Nuclear Data Sheets National Academy of Sciences, National Research Council, Washington
Nuklidkarte, 2. Auflage herausgegeben vom Bundesminister für Atomenergie, Bad Godesberg, Gersbach u. Söhne, München
- (70) O'Connor Bericht AERE-C/M-230 (1955)
- (71) O'Connor, Johansen, P.G., Buchanan, A.S. Trans. Faraday Soc. 52, 233 (1956)
- (72) Parks, G.A. Bericht NYO 2297 (1959)
- (73) Parks, G.A., de Bruyn, P.L. J.Phys.Chem. 66, 697 (1962)
- (74) Pauling, L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals Cornelle University Press, New York (1960) S. 514
- (75) Plotnikov, V.I. Zhur.Anal.Khim. 14, 595 (1959)
- (76) Fuschkarev, V.V. Zhur. Neorg. Khim. 1, 170 (1961), s.a. Bericht KFK-tr 108 (1962)
- (77) Pugh, A.J. Soil Sci. 38, 161 (1934)
- (78) Salmon, J.E. Progress in Nucl. Energy, Ser. IX Anal.Chem. Pergamon Press (1961), Vol. 2, S. 355
- (79) Schilow, N. Z.Kolloidchem. 100, 425 (1922)
- (80) Schroeder, H.J. Bericht KFK 134 (1963)
- (81) Schuylenborgh, J., van, Rec. Trav.Chim.Pays-Bas 70, 985 (1951)
- (82) Schuylenborgh, J., van, Arens, P.L. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 69, 1557 (1950)

- (83) Seelmann-Eggebert, W., Radionuklid-Tabellen, Telefunken GmbH (1960)
Pfennig, G.
- (84) Sen, K.C. Z. anorg. u. allgem. Chem. 174, 82 (1928)
- (85) Stability Constants of Metal-ion Complexes with Solubility
Products of Inorganic Substances
London: The Chemical Society Burlingtonhouse
W 1 (1958)
- (86) Stamm, H.H. Dissertation, Darmstadt (1961)
- (87) Stamm, H.H. in Vorbereitung
- (88) Stiennon-Bovy, R. Bericht BLG-44 (1960)
- (89) Stollenwerck, W., Z. Elektrochem. 33, 501 (1927)
Wrangel, M.v.
- (90) Tarajan, W.M., Isw. Akad. Nauk. Arm. SSR XV, 329 (1962)
Astarmjan, M.
- (91) Tewari, S.N., Gosh, S. Acad. Sci. India (Allahabad) Proc. A21, 29
(1952)
- (92) Tewari, S.N., Gosh, S. Acad. Sci. India (Allahabad) Proc. A21, 41 (1952)
- (93) Troelstra, S.A., Kolloid-Z. 101, 182 (1942)
Kruyt, H.R.
- (94) Tucker, W.D., Atompraxis 8, 163 (1962)
Greene, M.W.,
Murrenhoff, A.P.
- (95) Verwey, E.J.W. Rec. Trav. Chim, 60, 625 (1941)
- (96) Wakkad, S.E.S.El,Rizk,H.A. J.Phys.Chem. 61, 494 (1957)
- (97) Walton, H.F. Ann. Rev. Phys. Chem. 10, 123 (1959)
- (98) Weiser, H.B., J.Phys. Chem. 31, 1393 (1927)
Porter, E.E.
- (99) Williams, R.R. in Radiochemical Studies: The Fission Products,
McGraw-Hill Book Company, Inc. (1951)
Book 1 S. 220
- (100) Yadava, B.P. J. Indian Chem. Soc. 20, 223 (1943)
- (101) Yadava, B.P., J. Indian Chem. Soc. 21, 357 (1944)
Chatterji, A.C.
- (102) Zhabrova, G.M., Russ. Chem. Rev. 30, 339 (1961)
Egorov, E.V.

V. Anhang

Tabelle V.a. Daten der Zerfallseigenschaften der verwendeten Radionuklide

Radionuklid	Halbwertszeit	β_{\max} -Energien (MeV)	γ -Energien (MeV)	
^{24}Na	15,0 h	1,39 (100 %)	1,37 2,75	
^{32}P	14,2 d	1,71 (100 %)	-	
^{36}Cl	$2,5 \cdot 10^5 \text{ a}$	0,71 (98,3%)	-	
$^{99}\text{Mo} \rightarrow ^{99\text{m}}\text{Tc}$	67h \rightarrow 6 h	1,23 (80 %) 0,45 (20 %)	0,14 (900+) 0,74 (100+) 0,78 (40+) ...	e/γ 0,6
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6,0 h		0,140 (99%)	e/γ 0,11
$^{127}\text{Te}/^{129}\text{Te}$	s. Abschnitt 11.1.			
$^{132}\text{Te} \rightarrow ^{132}\text{I}$	75h \rightarrow 2,3 h	0,22;... \downarrow 1,53 (24 %) 1,16 (23 %) 2,12 (18 %) ...	0,23; 0,053 \downarrow 0,67 (94+) 0,78 (75+) ...	e/γ $2,7 \cdot 10^{-3}$
^{131}I	8,05 d	0,61 (87 %) ...	0,36 (100+) 0,28 (8+) 0,72 (2,4+)	e_{K}/γ 0,018 e_{K}/γ 0,047 e_{K}/γ 0,003
$^{137}\text{Cs} \rightarrow ^{137\text{m}}\text{Ba}$	30a 2,6 m	0,52 (95 %) 1,18 (4,8 %)	\rightarrow 0,66	e_{K}/γ 0,09

+ relative Häufigkeiten