

KFK-279

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

November 1964

KFK 279

Institut für Radiochemie

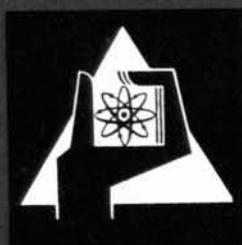
Phosphorhaltige Ionenaustauscharze

- Literaturübersicht -

Hans-Heiko Stamm

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.  
Zentralbücherei

15. Mrz 1965



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

November 1964

K F K 279

Institut für Radiochemie

Phosphorhaltige Ionenaustauschharze

- Literaturübersicht -

von

Hans-Heiko Stamm

Gesellschaft für Kernforschung, m.b.H., Karlsruhe.

## Inhalt

	Seite
Einführung	1
Referate	3
Autorenverzeichnis	51
Stichwortverzeichnis	54
Verzeichnis der Abbildungen	57

Die unterschiedliche Affinität von Ionenaustauschern zu verschiedenen Ionen wird durch die funktionellen Gruppen bestimmt. Neben den üblichen Kationenaustausch-Harzen mit Sulfonsäure-Gruppen wurden bisher im wesentlichen nur noch Austauscher mit den Gruppen -COOH und phenolischem -OH als organische Kationenaustauscher verwendet. Darüber hinaus sind jedoch Kationenaustauschharze mit anderen funktionellen Gruppen -u.A. mit phosphorhaltigen Festionen- in der Literatur beschrieben worden. Ionenaustauscher mit phosphorhaltigen Festionen lassen sich nach der Art der Bindung des P-Atoms unterscheiden: Phosphonsäuren, Phosphinsäuren und Phosphorsäureester sind Kationenaustauscher, quarternäre Phosphoniumsalze Anionenaustauscher; daneben sind Austauscharze hergestellt worden, die durch Bildung von Komplexen wirksam werden (z.B. Verbindungen des Typs  $(RO)_2-P-R$ ).

Die vorliegende Literaturübersicht "Phosphorhaltige Ionenaustausch-Harze" wurde zusammengestellt, um einen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Kenntnisse auf diesem Gebiet zu gewinnen. Bei der Auswahl wurden Lehrbücher, Monographien, Übersichtsartikel allgemeinen Inhalts und solche Arbeiten nicht berücksichtigt, die phosphorhaltige Ionenaustauscher mit anderen Gerüstsubstanzen (z.B. Cellulosedihydrogenphosphat oder anorganische Ionenaustauscher wie Zirkoniumphosphat und Ammoniummolybdophosphat) behandeln.

Die Arbeiten sind alphabetisch nach den ersten Verfassernamen geordnet und durchgehend nummeriert worden. Der Inhalt der Arbeiten wurde in Form von Referaten zusammengefaßt und in einigen Fällen zum besseren Verständnis Abbildungen und Tabellen beigelegt. Bei der Abfassung der Referate stand das Interesse an den chemischen Eigenschaften und am Verhalten gegenüber ionisierender Strahlung im Vordergrund. Vom Inhalt der ausgewählten Publikationen wurden nur solche Abschnitte referiert, die sich auf phosphorhaltige Ionenaustauscher beziehen oder zum Vergleich mit diesen Harzen dienen können. In den angefügten Autoren- und Stichwortverzeichnissen beziehen sich die genannten Zahlen auf die Referatnummern.

Bei Patentangaben sind als Autoren die Erfinder genannt, der Patentinhaber ist in Klammern angegeben. Es bedeuten

D.B.P. = Deutsches Bundes Patent

E.P. = Englisches Patent

Jap.A.S. = Japanische Auslegeschrift

U.S.P. = Patent der Vereinigten Staaten von Amerika

Russische Autorennamen sind in der Schreibweise der Chemical Abstracts  
übernommen worden.

1. H. Akashi, S. Hanabusa und R. Oda

J.Chem.Soc.Japan, Ind.Chem.Sect. 56, 970-71 (1956)

Synthese von Tetralinphosphonsäure und Polystyrolphosphonsäure

10,7 g Polystyrolphosphonsäure wurden hergestellt aus 0,6 Mol  $\text{PCl}_3$  und einer 8 %igen Lösung von 10 g Polystyrol in  $\text{CCl}_4$  mit 0,1 Mol  $\text{AlCl}_3$  als Katalysator. Die maximale Austauschkapazität des entstandenen Kationenaustauschers wurde bestimmt.

2. L.S. Aleksandrova und S.Yu. Elovich

Kolloid-Zhur. 20, 687-93 (1958); russ.,

Colloid-J. 20, 643-49 (1958); engl.

Der Einfluß der Temperatur auf den Austausch von Kobalt- und Kupferkationen an organischen Kationenaustausch-Harzen

Die Austauschgleichgewichte von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  (=Me) wurden im Temperaturbereich von  $20^\circ$  bis  $75^\circ\text{C}$  an den Kationenaustauschern KU-2 und RF untersucht. Bei KU-2 war das Gleichgewicht nach 1 h, bei RF nach 4-5 h erreicht. Die Isothermen  $\sqrt{Q_{\text{Me}}}/Q_{\text{H}}$  gegen  $\sqrt{C_{\text{Me}}}/C_{\text{H}}$  waren linear und liefen durch den Nullpunkt des Koordinatensystems (vgl. Abb. 1).

( $Q_{\text{Me}}$  und  $Q_{\text{H}}$  in mval/g;  $C_{\text{Me}}$  und  $C_{\text{H}}$  in mval/ml). Die Gleichgewichtskonstanten K, die nach der Gleichung von Nikolskii

$$\sqrt{Q_{\text{Me}}}/Q_{\text{H}} = K \sqrt{a_{\text{Me}}}/a_{\text{H}}$$

(a = Aktivitäten) berechnet wurde, nahm bei RF für  $\text{Cu}^{2+}$  von 0,74 auf 0,54, für  $\text{Co}^{2+}$  von 0,62 auf 0,47 ab, wenn die Temp. von  $20^\circ$  auf  $75^\circ\text{C}$  erhöht wurde (vgl. Abb. 2). Die Wärmetönung Q des Austauschs war bei RF

für  $\text{Cu}^{2+}$  1260 cal/Mol  
und für  $\text{Co}^{2+}$  1040 cal/Mol

bei KU-2 für  $\text{Cu}^{2+}$  ca. 600 cal/Mol  
und für  $\text{Co}^{2+}$  ca. 0 cal/Mol.

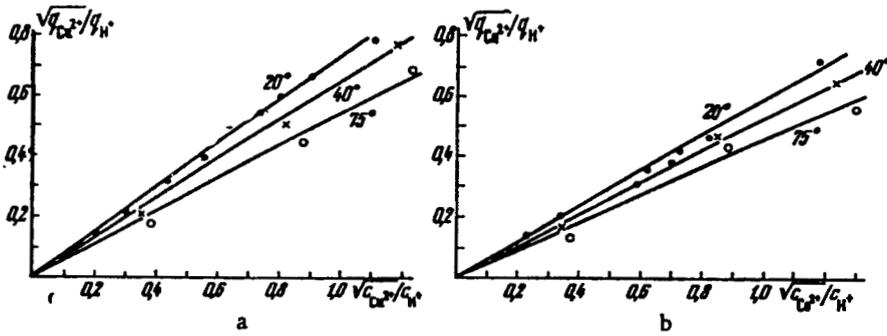


Abb. 1 Austausch von  $\text{Cu}^{2+}$  (a) und  $\text{Co}^{2+}$  (b) am Kationenaustauscher RF bei 20, 40 und 75°C

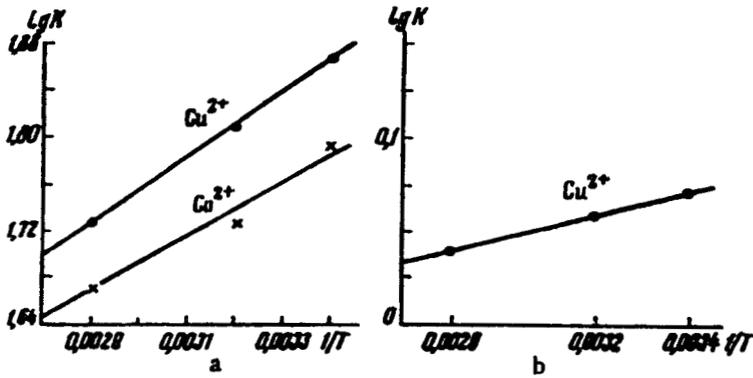


Abb. 2 Temperaturabhängigkeit des Austausches von  
 (a)  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  an RF  
 (b)  $\text{Cu}^{2+}$  an KU-2

3. L.S. Aleksandrova, S.Yu. Elovich und K.V. Chmutov

Zhur.Fiz.Khim. 33, 627-35 (1959); russ.

Die Dynamik der Ionensorption bei verschiedenen Kationen-Austauschern

Die Dynamik der Sorption von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  an die  $\text{H}^+$ -Formen der Kationenaustauscher KU-2 (Polystyrolsulfonsäure, mit Divinylbenzol vernetzt) und RF (Resorcin-Formaldehyd-Harz mit funktionellen Phosphorsäureester-Gruppen) wurde untersucht. Am stark sauren KU-2 laufen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  gleich schnell durch eine Säule, an RF mit schwach-sauren Phosphorsäuregruppen werden diese beiden Ionenarten verschieden schnell transportiert. Die Zonenfronten waren an KU-2 steil, an RF mit zunehmendem Laufweg immer flacher (vgl. Abb. 3). Die Elution von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  wurde bei verschiedenen Laufgeschwindigkeiten (vgl. Abb. 4), bei verschiedenen Temperaturen ( $30^\circ$ ,  $40^\circ$  und  $75^\circ\text{C}$ ) und mit verschiedenen Korngrößen (vgl. Abb. 5) untersucht.

4. G.F. Bebikh, V.K. Kuskov und I.V. Gur'yanova

Vysokomolekulyarnye Soedineniya 3, 1853-56 (1961)

Phosphorylierung von Polymeren durch Phosphorpentasulfid

Hochmolekulare Phosphinsäuren wurden hergestellt durch Behandeln von synthetischem Gummi (SKB), Polystyrol, Polyäthylen und Phenol-Aldehydharzen mit  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Die Reaktionsprodukte hatten Ionenaustauscher-Eigenschaften.

5. J.I. Bregman und Y. Murata

J.Am.Chem.Soc. 74, 1867-88 (1952)

Phosphonsaure und phosphinsaure Kationenaustauscharze

Aus der Titrationskurve eines Phosphonsäure-Kationenaustauschers (vgl. Abb. 6) läßt sich ablesen, daß die Dissoziation der ersten Stufe ( $\text{R-P(O)(OH)O}^- + \text{H}^+$ ) bei einem pH-Werte wenig oberhalb der Dissoziation von Sulfonsäure-Austauschern, die der zweiten Stufe

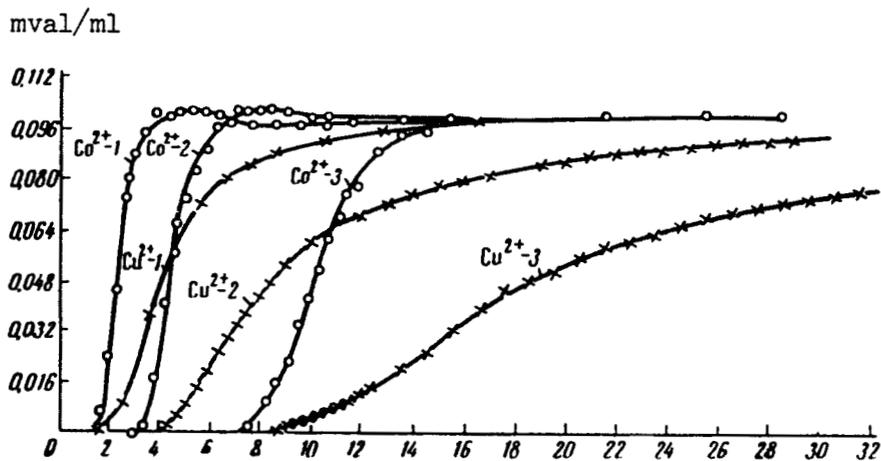


Abb. 3 Durchbruch von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  bei gemeinsamer Aufgabe auf RF-Säulen. Einfluß der Säulenlänge auf die Zonenfront: 1) 6,0 cm, 2) 19,5 cm, 3) 38 cm

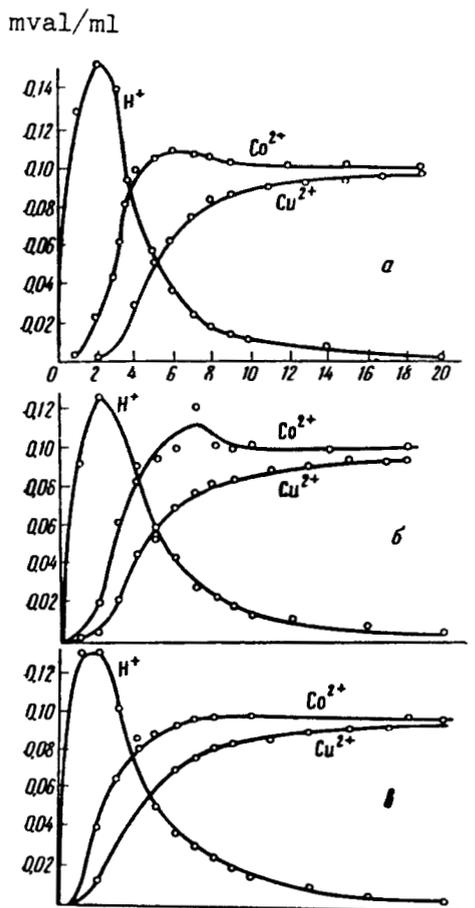


Abb. 4 Elutionskurven für  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  bei 40°C aus einer RF-Säule. Einfluß der Elutionsgeschwindigkeit: a) 1,47 ml/cm<sup>2</sup>min b) 7,35 ml/cm<sup>2</sup>min c) 14,7 ml/cm<sup>2</sup>min

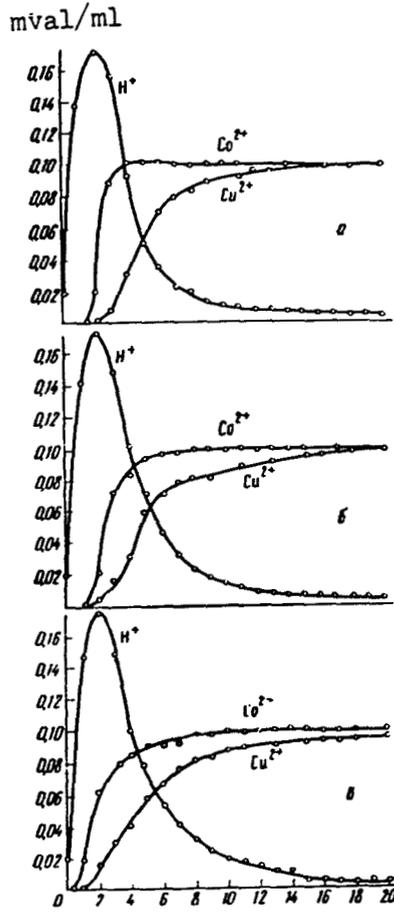


Abb. 5 Elutionskurven für  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ . Einfluß der Korngröße des Austauschers RF. a) 0,1 bis 0,25 mm  $\varnothing$  b) 0,25 bis 0,5 mm  $\varnothing$  c) 0,5 bis 1,0 mm  $\varnothing$

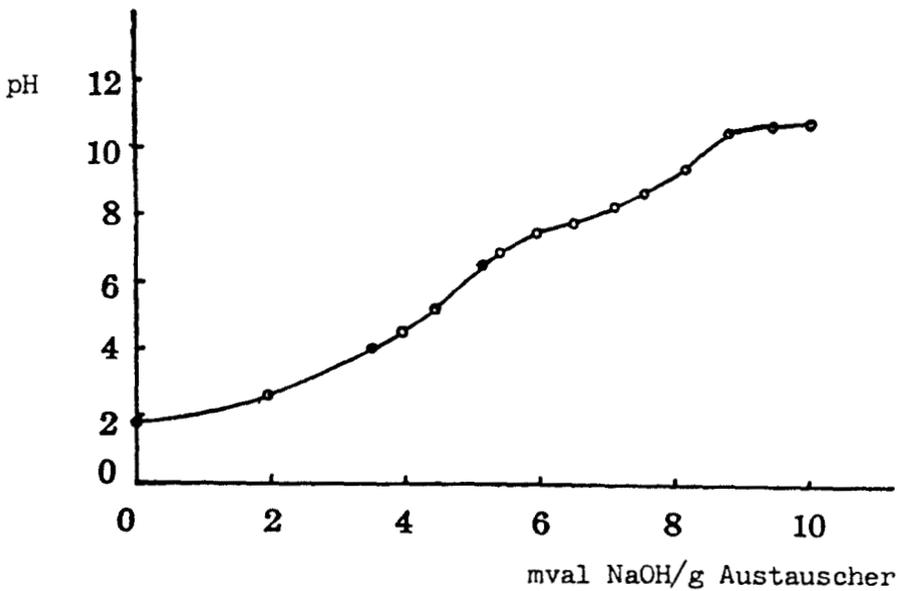


Abb. 6 Titrationskurve eines phosphonsauren Kationenaustauschers (Nalcite X-219)

$(R-P(O)O_2^{2-} + H^+)$  bei einem pH zwischen denen für Carbonsäure- und Phenolgruppen einsetzt. Die Titrationskurve für Phosphonsäure-Kationenaustauscher zeigt nur eine Dissoziationsstufe und verläuft symbar mit dem ersten Teil der Titrationskurve für Phosphonsäureharze.

Für Alkalikationen wurde am phosphonsauren Austauschharz eine Umkehr der "normalen" lyotropen Reihe ( $K^+ > Na^+ > Li^+$ ) gefunden:  $Li^+ > Na^+ > K^+$ .

Die Harze zeigten beim Übergang von der  $H^+$ -Form in die  $Na^+$ -Form eine Volumenzunahme um 50 % und einen auffallenden Farbwechsel von gelborange nach dunkelbraun.

## 6. J.I. Bregman

Ann.N.Y.Acad.Sci. 57, 125-43 (1953)

### Kationenaustausch-Prozesse

Titrationen für eine Reihe von Kationenaustauschern mit verschiedenen funktionellen Gruppen werden miteinander verglichen. Die Kurven für den phosphonsauren Austauscher Nalcite X-219 und für den phosphinsäuren Austauscher PM-52 sind in Abbildung 7 wiedergegeben. Die beiden Austauscher haben Gesamtkapazitäten von 8,8 mval/g (Nalcite X-219) bzw. 4,5 mval/g (PM-52). Die Austauschgeschwindigkeit sinkt in der Reihe der funktionellen Gruppen  $-SO_3H > -PO_3H_2 > -COOH$ .

Die Selektivität der verschiedenen Harze für einwertige Kationen in wässriger Lösung wurde untersucht in Abhängigkeit von der Struktur des Austauschers, von der Art der funktionellen Gruppe, vom pH-Wert, vom Grad der Beladung, von der Ionenstärke der Gleichgewichtslösung und von der Temperatur.

Für DVB-vernetzte Polystyrol-Sulfonsäureharze ist die Selektivitätsreihe  $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$  bei hohen Vernetzungsgraden (>20 % DVB) tritt eine Umkehr dieser Reihe ein. In alkalischer Lösung zeigt das Phosphonsäure- und das Carboxylsäureharz (Amberlite IRC-50) eine Selektivität  $Na^+ > K^+$ . Eine theoretische Erklärung mit Hilfe der

relativen Polarisierbarkeiten der funktionellen Gruppen wird vorgeschlagen. Die Umkehr der Selektivität ist bei Phosphonsäureharzen auf die 2. Dissoziationsstufe beschränkt.

In Abbildung 8 ist der Selektivitätskoeffizient

$$K_{K}^{Na} = \frac{A(Na^{+})}{A(K^{+})} \times \frac{L(K^{+})}{L(Na^{+})}$$

(A = Mol am Austauscher, L = Konzentration in Lösung)

gegen den pH-Wert aufgetragen worden. Die Umkehr der Selektivität bei ca. pH 6 ist deutlich zu erkennen; im sauren Gebiet wird bevorzugt  $K^{+}$ , im alkalischen Gebiet bevorzugt  $Na^{+}$  fixiert. Für alle schwach-sauren Austauscher ist die Selektivität für  $H^{+}$  vom Grad der Dissoziation des Austauschers und damit vom pH-Wert der umgebenden Lösung abhängig. Die auszunutzende Kapazität für andere Kationen ist daher ebenfalls pH-abhängig und für  $Na^{+}$  aus Abbildung 7 abzulesen. In Abbildung 9 ist der Selektivitätskoeffizient  $K_{K}^{Na}$  gegen die ausgenutzte Kapazität aufgetragen. Eine Fußnote im Original von Ref. 30 besagt:

Nalcite X-219 wurde durch Umsetzung von einem Copolymerisat von Styrol und 8 % Divinylbenzol mit  $PCl_3$  in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators und anschließende Oxydation des Produkts hergestellt.

7. J.I. Bregman (National Aluminate Corp.)

USP 2911378 (3. Nov. 1959)

Ionenaustausch-Harze

Das Polymerisationsprodukt von Styrol und Divinylbenzol wird in Gegenwart von Benzoylperoxid mit  $PCl_3$  und  $AlCl_3$  in einer Friedel-Crafts-Reaktion umgesetzt. Das entstehende Harz hat Ionenaustausch-Eigenschaften und eine Affinität  $Na \succ K$ . Verfahren: 80 g Styrol und 20 g Divinylbenzol werden in Gegenwart von 1 g Benzoylperoxid in 800 g Wasser bei  $90^{\circ}C$  polymerisiert. Nach Zusatz von 10 g Stärkepolver wird 20-24 Stunden gerührt. Die erhaltenen Harzkügelchen werden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ein Gemisch aus 208 g des Harzes, 696 g  $PCl_3$  und 200 g wasserfreiem  $AlCl_3$  werden unter

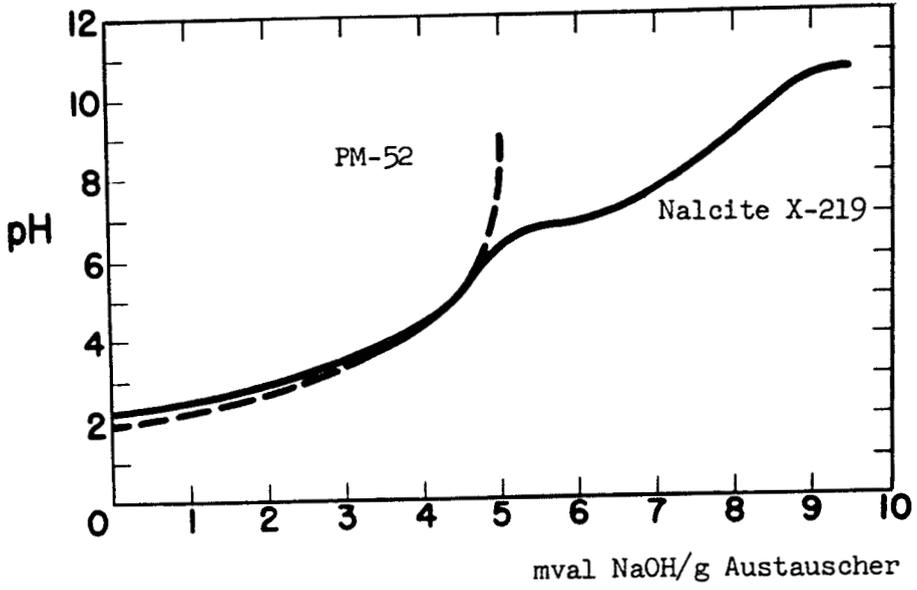


Abb. 7 Titrationskurven für die Austauscher Nalcite X-219 und PM-52

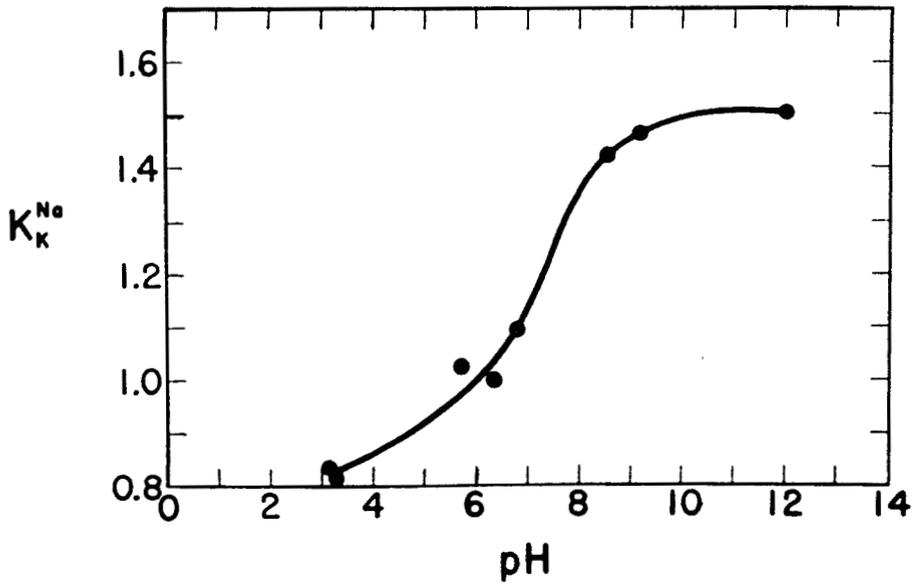


Abb. 8 Abhängigkeit der Selektivität von Nalcite X-219 vom pH-Wert

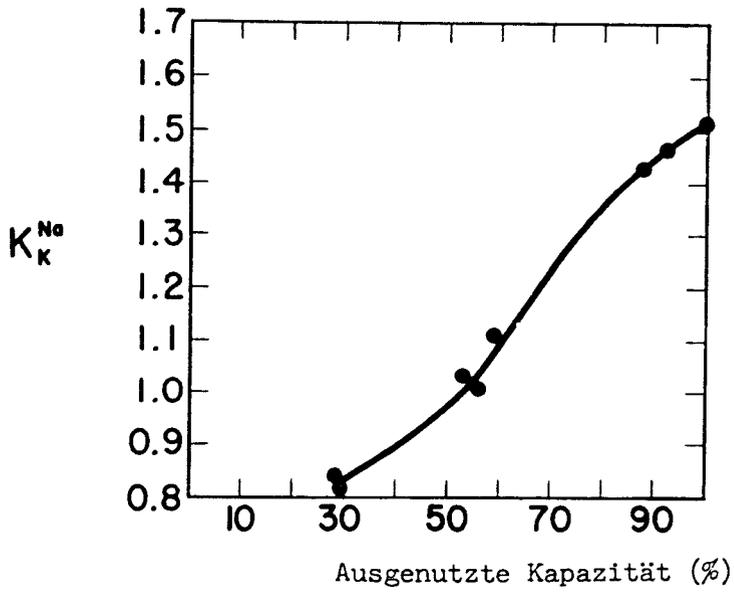


Abb. 9      Abhängigkeit der Selektivität von  
Nalcite X-219 von der Beladung

Rühren 52 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wird überschüssiges  $\text{PCl}_3$  abdestilliert und das Harz abwechselnd mit  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{NaOH}$  gewaschen (vgl. auch Fußnote Ref 30).

8. G.C. Daul, J.D. Reid und R.M. Reinhardt

Ind.Engng.Chem. 46, 1042-45 (1954)

Kationenaustauschende Materialien aus Baumwolle und Polyvinylphosphat

Die Verfasser beschreiben ein neues Verfahren zur Phosphorylierung von Baumwolle, Nylon, Acetylcellulose und Glasfasern mit Polyvinylphosphat. Unlösliches Polyvinylphosphat wird auch direkt als Kationenaustauscher eingesetzt. Die Löslichkeit des Polyvinylphosphates hängt von der Löslichkeit des als Ausgangsmaterial benutzten Polyvinylalkohols ab. Die Abhängigkeit der Kapazität eines Polyvinylphosphats vom pH-Wert wurde bestimmt.

9. A.M. Deane, J. Kennedy und P.G. Sammes

Chem. and Ind. (London) 1960, 443-44

Synergismus bei der Extraktion von Uran ( $\text{U}^{\text{VI}}$ ) aus wässrigen Lösungen durch Kombination von sauren und nichtionischen, phosphorhaltigen Reagenzien

Der Reaktionsmechanismus und die Zusammensetzung des U-Spezies bei der Adsorption von Uranyldibutylphosphat aus  $\text{C}_6\text{H}_6$ - oder  $\text{CCl}_4$ -Lösungen an ein nichtionisches Polystyrolharz (mit  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Baugruppen) wurde in Abhängigkeit von der Dibutylphosphorsäure-Zusammensetzung untersucht.

10. S.Yu. Elovich und N.P. Sharapova

Zhur.Fiz.Khim. 36, 789-95 (1962)

Russ.J.phys.Chem. 36, 409-13 (1962)

Diffusionskinetik in der Verdrängungschromatographie einwertiger Ionen.

I. Mitt. Ionenaustausch-Gleichgewicht einwertiger Ionen an den Kationenaustauschern RF und KU-2

Der polyfunktionelle Kationenaustauscher RF enthält die Gruppen  $-\text{PO}_3\text{H}^-$ ,  $-\text{PO}_2^{2-}$  und phenolisches  $-\text{OH}$ . Potentiometrisch wurden die Dissoziationskonstanten dieser Gruppen zu  $2,27 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-6}$  bzw.  $4,2 \times 10^{-10}$  bestimmt. In saurem Medium ( $\text{pH} < 5$ ) wird das Austauschverhalten durch die mittelstark saure Gruppe  $-\text{PO}_3\text{H}^-$  bestimmt, bei  $\text{pH} 7,5 - 8$  dissoziiert auch das zweite Proton und die Kapazität verdoppelt sich (von ca. 3 auf ca. 6 mval/g). Bei weiterem pH-Anstieg dissoziieren schließlich auch die phenolischen  $-\text{OH}$  und die Kapazität steigt auf etwa 9 mval/g.

In batch-Versuchen wurden die Austausch-Gleichgewichte von H, Na und Cs an RF im sauren und im "basischen" ( $\text{pH} 7,5$ ) Bereich bei konstanter Ionenstärke untersucht und mit den entsprechenden Gleichgewichten an KU-2 verglichen. Cs war mit  $^{137}\text{Cs}$  markiert. Aus den radiometrisch bestimmten Werten wurde die Ionenaustausch-Konstante

$$K_c = \frac{A(\text{Cs}^+)}{L(\text{Cs}^+)} \times \frac{L(\text{H}^+)}{A(\text{H}^+)}$$

(A = Mol am Austauscher, L = Konzentration in Lösung)

errechnet. Die Ergebnisse sind tabellarisch und graphisch angegeben. Abbildung 10 zeigt  $K_c$  (für das Gleichgewicht  $\text{Cs}^+/\text{H}^+$ ) gegen den Grad der Beladung des Austauschers mit Cs aufgetragen (im sauren Bereich), Abbildung 11 die entsprechende Darstellung des Gleichgewichts  $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$  bei  $\text{pH} 7,5$ . In beiden Systemen nimmt  $K_c$  mit steigender  $\text{Cs}^+$ -Beladung ab. Der Zusammenhang zwischen  $\log K_c$  und der Beladung B läßt sich in der allgemeinen Form

$$\log K_c = \log K_o \pm \alpha \cdot B$$

darstellen. Für  $(\text{Cs}^+/\text{H}^+)$  ist dabei  $K_o = 1,82$  und  $\alpha = 5,29$ , für  $(\text{Cs}^+/\text{Na}^+)$  ist  $K_o = 5,01$  und  $\alpha = 2,72$ . Aus den Gleichgewichten läßt sich als Affinitätsreihe  $\text{H} > \text{Cs} > \text{Na}$  ablesen.

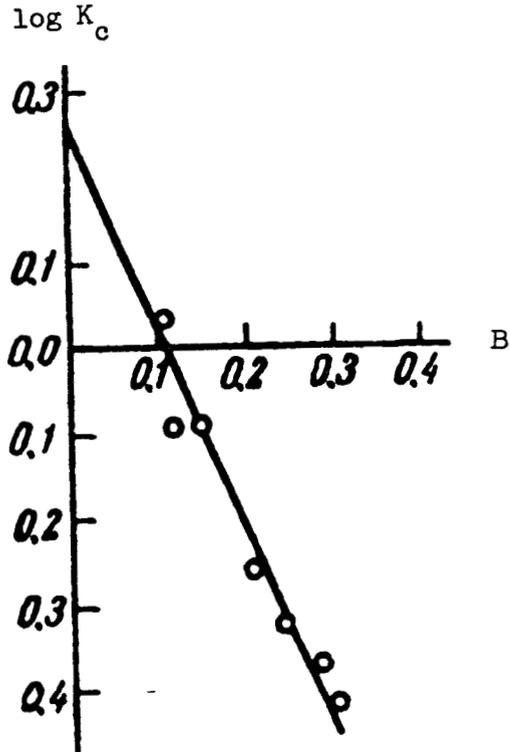


Abb. 10 Abhängigkeit der Ionenaustausch-Konstanten  $K_c$  vom Grad der Sättigung B des Austauschers RF für das System  $Cs^+-H^+$

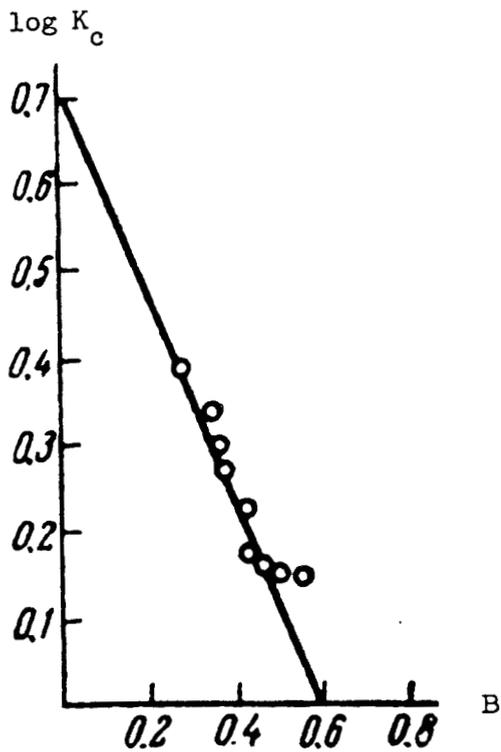


Abb. 11 Abhängigkeit der Ionenaustausch-Konstanten  $K_c$  vom Grad der Sättigung B des Austauschers RF für das System  $Cs^+-Na^+$  bei pH 7.5

11. L.D. Freedman und G.O. Doak

Chemical Reviews 57, 501-02 (1957)

Herstellung und Eigenschaften von Phosphonsäuren

F. Phosphonsäure Kationen-Austauscharze

Ein Review der bis 1957 zugänglichen Publikationen.

12. N.K. Galkina und M.M. Senyavin

Redkie Shchelochnye Elementy, Akad. Nauk S.S.S.R.,  
Sibir. Otdel., Sbornik Dokladov Soveshchaniya 1958, 87-96

Chromatographische Trennung von Alkalimetall-Gemischen (Ionen-  
Austausch)

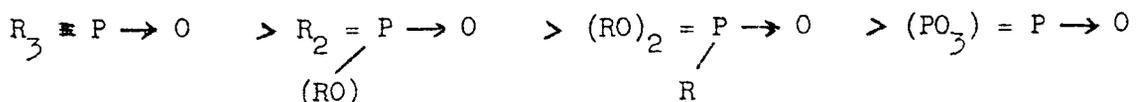
Die Trennung K/Rb und Rb/Cs an dem phosphorhaltigen Kationenaustauscher RF mit HCl als Elutionsmittel wird beschrieben. Die Methode wird zur Herstellung spektrographischer Standard-Substanzen vorgeschlagen und kann zur Trennung der Alkalimetalle voneinander und von mehrwertigen Kationen (z.B. in der Silikat- oder Glasanalyse) verwendet werden (vgl. Ref. 47).

13. J. Kennedy

Chem. and Ind. (London) 1956, 378

Die Adsorption anorganischer Salze an nichtionische Harze durch einen Werner'schen Komplexbildungsmechanismus

Phosphorhaltige organische Verbindungen haben starke komplexbildende Eigenschaften gegenüber Uranyl nitrat,  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{LiCl}$ . Die Stärke der Komplexbildung wird durch den induktiven Einfluß der Substituenten beeinflusst und folgt der Reihe



$(C_3H_5O)_2 \cdot P(O) \cdot C_3H_5$  wurde durch Benzolperoxid polymerisiert. Die Säure-Base-Kapazität des resultierenden Harzes war  $< 0,01$  mval/g. Die Adsorptionskapazität für Kationen wie z.B.  $Fe^{3+}$  aus wässrigen Lösungen betrug  $0,2$  mval/g. Aus einigen nichtwässrigen Lösungsmitteln (Ketone, prim. Alkohole) wurden die Chloride und Nitrate von  $Fe^{3+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  und  $Li^+$  bis zu  $3$  mval/g aufgenommen. Beim Durchlaufen solcher Lösungen durch Säulen, die mit dem Harz aufgebaut worden waren, war das Eluat frei von Kationen und Anionen. Daraus muß geschlossen werden, daß die Fixierung durch einen Werner'schen Komplexbildungsmechanismus erfolgt. Die Salze konnten mit Aceton-Wasser-Gemischen, mit Trialkylphosphaten oder mit Dimethylformamid aus dem Harz eluiert werden. Die Adsorption folgt für Gleichgewichtskonzentrationen von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  m der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme.

14. J. Kennedy (U.K. A.E.R.E.)

E.P. 777 248 (19. 6. 1957)

Kationenaustausch-Harz mit hoher Uranylionen-Adsorptionsfähigkeit

Die Herstellung von Alkyl-diallyl- oder Triallylphosphat-Polymeren wird beschrieben (vgl. auch Ref. 16, 17 und 26). Polymeres Diallylhydrogenphosphat hatte bei pH 1,0 in  $H_2SO_4$  oder  $HNO_3$  eine  $UO_2^{2+}$ -Kapazität von  $3$  mval/g. Die Affinitätsreihe bei pH 1 war  $Th^{4+} > Fe^{3+} > UO_2^{2+} > La^{3+} > Ba^{2+} > Na^+$ .  $UO_2^{2+}$  konnte mit  $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung eluiert werden.

15. J. Kennedy

J.appl.Chem. (London) 9, 26-32 (1959)

Extraktion anorganischer Salze aus organischen Lösungen durch nicht-ionische, phosphorhaltige Polymere

Die Sorption von  $UO_2(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $LiCl$  und  $FeCl_3$  aus Aceton und anderen organischen Lösungsmitteln an polymere Triallylphosphat-Harze erfolgt durch Komplexbildung (vgl. Ref. 13 und 22). Kationen und Anionen werden in äquivalenten Mengen fixiert. Die Verteilungs-

koeffizienten  $K_D$  von  $UO_2(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2$  und  $LiCl$  zwischen dem Harz und verschiedenen Lösungsmitteln wurden bestimmt (vgl. Ref. 27, Abbildung 13 und 14).

16. J. Kennedy (U.K.A.E.R.E.)

USP 2882 248 (14. 4. 1959)

#### Ionenaustauschharze

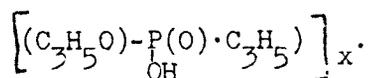
Herstellung von Ionenaustauschharzen durch Polymerisation von Alkyldiallylphosphat oder Triallylphosphat in Gegenwart von Benzoylperoxid in einer  $N_2$ -Atmosphäre wird beschrieben (vgl. Ref. 17).

17. J. Kennedy (U.K.A.E.R.E.)

E.P. 825767 (23. 12. 1959)

#### Polymeres Diallyl-allylphosphonat

Diallyl-allylphosphonat wird polymerisiert durch 3- bis 6-stündiges Erhitzen mit Benzoylperoxid (1,5 %ige Lösung) auf  $100^\circ C$  in einer  $N_2$ -Atmosphäre. Das Polymere wird zerkleinert und zur Entfernung von Verunreinigungen mehrfach mit Aceton gewaschen. Durch Hydrolyse des getrockneten Harzes mit siedender Alkalihydroxid-Lösung wird eine Allylgruppe abgespalten und es entsteht



Die Polymerisation kann so ausgeführt werden, daß das Produkt in Kugelform anfällt. Dazu wird eine Suspension von Diallyl-allylphosphonat in Wasser mit 1,5 % Benzoylperoxid unter schnellem Rühren 3-6 Stunden am Rückfluß auf  $100^\circ C$  erhitzt.

18. J. Kennedy (U.K.A.E.R.E.)

E.P. 855009 (23. 11. 1960)

Ionenaustauschharze

Ein amphoterer Ionenaustauschharz, das substituierte Aminomethanphosphonat-Gruppen enthält, wurde hergestellt.

40 g Diallylphosphonat und 0,15 g Benzoylperoxid wurden 7 Tage im geschlossenen Rohr erhitzt, 30 g Acetaldehydäthylimin ( $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{N-C}_2\text{H}_5$ ) zugegeben und 10 min am Rückfluß erhitzt. Das Produkt wurde zur Reinigung mehrfach mit Aceton gewaschen und 30 g zur partiellen Hydrolyse mit 100 ml einer 10 %igen alkoholischen KOH-Lösung am Rückfluß erhitzt.

19. J. Kennedy, F.A. Burford und P.G. Sammes

J.inorg.nucl.Chem. 14, 114-22 (1960)

Die selektive Adsorption von sechswertigem Uran durch ein nicht-ionisches, phosphorhaltiges Harz aus Lösungen von Di-n-butylphosphorsäure in Benzol

Als Harze wurden polymeres Triallylphosphat (TAP) (vgl. Ref. 13, 15 und 16) und Diäthyl-polystyrolmethylenphosphonat (EPMP) verwendet.

U(VI) wird von diesen Harzen aus 2 %igen Lösungen von Dibutylphosphorsäure (HDBP) in Benzol quantitativ adsorbiert. Sind in der organischen Phase Fe(III), La, Zr, Nb, Th oder "gemischte Spaltprodukte" vorhanden, so werden diese vom Harz nicht sorbiert. Die Reaktion entspricht dem Gleichgewicht



Fixiertes Uran läßt sich mit einer benzolischen Lösung von Dimethylformamid quantitativ eluieren. Die bevorzugte Aufnahme des U(VI) durch die Harze aus HDBP-Lösungen wird mit den synergistischen Effekten verglichen, die bei der Extraktion von U mit einem Gemisch von nichtionischen und sauren Phosphorverbindungen (z.B. mit HDBP

und Trialkylphosphinoxiden) beobachtet wurden (vgl. Ref. 9).

20. J. Kennedy und R.V. Davies

Chem. and Ind. (London) 1956, 378-80

Die Trennung des Urans von Schwermetallen mit chelatbildenden Phosphonsäure-Harzen

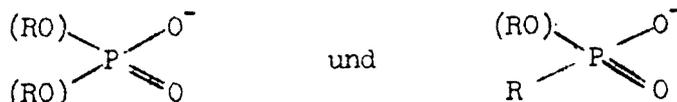
Selektivitätsreihen an Harzen, die funktionelle Phosphonsäuregruppen enthalten; Bindung durch einen Chelat-4-Ring; Trennung durch Säulen, die mit einem Allylphosphonatharz aufgebaut wurden; vgl. Ref. 21. Die Stabilitätskonstanten der Verbindungen von phosphonsauren Austauschharzen mit  $UO_2^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  sind um den Faktor  $10^6$  oder mehr größer, als die Stabilitätskonstanten dieser Metalle mit den entsprechenden Monomeren. Ebenso sind die Stabilitätskonstanten bei Harzen mit zweibasischen funktionellen Gruppen größer, als bei Austauschern mit einbasischen Gruppen.

21. J. Kennedy, R.V. Davies und B.K. Robinson

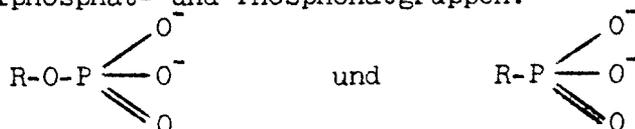
A.E.R.E-Report C/R 1896 (1956)

Die Trennung von Schwermetallen mit sauren Alkylphosphat- und Phosphonat-Harzen

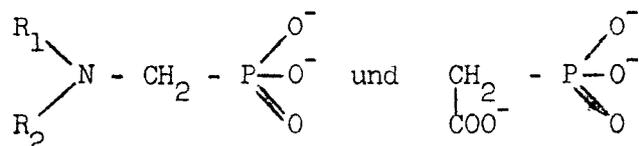
Die verwendeten Kationenaustauschharze enthielten nebeneinander Dialkylphosphat- und Phosphonatgruppen:



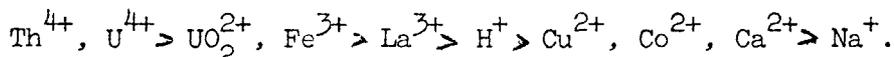
Monoalkylphosphat- und Phosphonatgruppen:



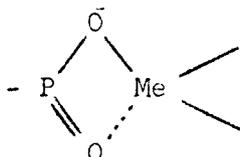
Aminophosphonat- und Phosphonocarboxylgruppen:



Allgemein zeigen die Phosphat-, Phosphonat- und Phosphonocarboxylharze die gleiche Selektivitätsreihe, wie ihre monomeren Analoga:



Aus Leitfähigkeitsmessungen wird geschlossen, daß Actiniden, Lanthaniden und die meisten dreiwertigen Ionen durch Chelatbindung am Harz fixiert werden



während die Ionen der Alkalien, Erdalkalien und der zweiwertigen Übergangsmetalle heteropolar gebunden werden.

Die  $\alpha$ -Aminophosphonatharze haben - wie die monomeren Analoga - eine größere Affinität zu zweiwertigen Ionen der Übergangsmetalle als zu  $UO_2^{2+}$ .

Für die Versuche mit Trennsäulen wurden Harze mit einbasischen funktionellen Gruppen (Diallylphosphatharze) in der  $H^+$ - oder in der  $Na^+$ -Form verwendet. Mit anorganischen Säuren und Äthylendiamintetraessigsäure als Elutionsmittel wurde  $UO_2^{2+}$  von  $Ca^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  und  $La^{3+}$  ( $^{140}La$ ) getrennt. Die Trennung von  $Zr^{4+}$  und  $Th^{4+}$  war nicht vollständig.

22. J. Kennedy, R.V. Davies, H. Small und B.K. Robinson

J.appl.Chem. 9, 32-38 (1959)

Die Adsorption von Kationen durch ionische, phosphorhaltige Polymere

An Natrium-Diallylphosphat-Harzen wird  $UO_2^{2+}$  quantitativ von Erdalkaliionen,  $Fe^{3+}$  und anderen Kationen getrennt.  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  oder  $ClO_4^-$

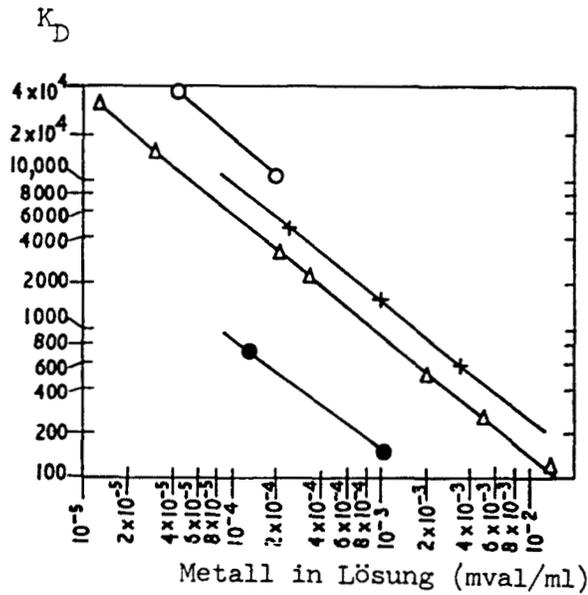


Abb. 12 Verteilungskoeffizienten  $K_D$  von  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  zwischen einem Diallylphosphat-Harz und  $0,2n \text{ HNO}_3$

stören nicht. Bei der Fixierung von  $\text{UO}_2^{2+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$  werden äquivalente Mengen  $\text{H}^+$  frei. Fixiertes  $\text{UO}_2^{2+}$  kann mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung eluiert werden. Die Elutionsfolge der Kationen ist  $\text{Th}^{4+}$   $\text{Fe}^{3+}$   $\text{UO}_2^{2+}$   $\text{La}^{3+}$   $\text{Cu}^{2+}$   $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Na}^+$ . Die gemessenen Verteilungskoeffizienten von  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$ , sind in Abbildung 12 wiedergegeben.

23. J. Kennedy und A.M. Deane

J.inorg.nucl.Chem. 19, 142-55 (1961)

Die Infrarotspektren von Uranspezies in Tetrachlorkohlenstofflösungen von Uran(VI), Dibutylphosphorsäure und Tri-n-Octylphosphinoxid

Ein Vergleich der Infrarotspektren von polymerem Uranyl-dibutylphosphat  $[UO_2(DBP)_2]_n$ , Tri-n-octyl-phosphinoxid (TOPO) und Dibutylphosphorsäure (HDBP) einzeln und als Gemische in  $CCl_4$  zeigen die Bildung folgender Uranspezies an:



24. J. Kennedy und G.R. Ficken

J.appl.Chem. (London) 8, 465-68 (1958)

Synthese von metall-komplexierenden Polymeren  
2. Mitt. Phosphonamid- und  $\alpha$ -Aminophosphonat-Polymere

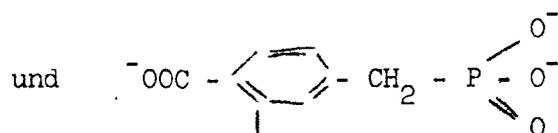
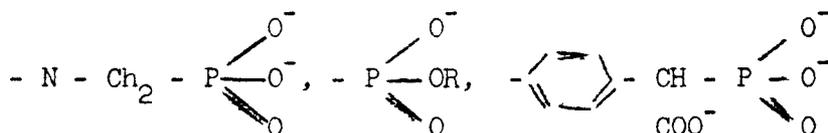
Vgl. Ref. 25 .

25. J. Kennedy und G.E. Ficken (U.K.A.E.R.E.)

E.P. 859834 (25. 1. 1961)

Amphotere Ionenaustauschharze

Amphotere Kationenaustauscher mit den Gruppen



werden hergestellt durch Weiterverarbeitung von Aminomethylpolystyrol (mit 2 % DVB vernetzt). Die Kapazität für  $Cu^{2+}$  der erhaltenen Harze betrug 1,1 bis 2,5 mval/g Austauscher (Na-Form).

26. J. Kennedy, E.S. Lane und B.K. Robinson

J.appl.Chem. (London) 8, 459-64 (1958)

Synthese von metall-komplexierenden Polymeren

1. Mitt. Phosphorhaltige Polymere

Die Herstellung von monomeren und polymeren Phosphorsäure-Allylestern, die Umsetzungen von chlormethyliertem Polystyrol (mit 2 % Dvinylbenzol vernetzt) und von Polyvinylchlorid mit  $\text{PCl}_3$  in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  und von  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{P}_2\text{O}_7$  mit einem Phenol-Formaldehydharz mit anschließender Hydrolyse zu phosphorhaltigen Ionenaustausch-Harzen wird beschrieben. Die potentiometrischen Titrationskurven von Diallyl-phosphat und Diallylphosphonat sind praktisch symmetrisch und entsprechen der Titrationskurve eines phosphorsäurehaltigen Harzes (vgl. Abbildung 7, PM-52). Die Titrationskurve von "phosphorhaltigem Polystyrol" entspricht den entsprechenden Kurven von Nalcite X-219 (vgl. Abbildung 7).

27. J. Kennedy und H. Small

Report AERE C/R-1668 (1955)

Absorption anorganischer Salze an nichtionische Harze (ein neuer Absorptionsmechanismus)

Die Adsorption von  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Li}^+$ -Salzen an unlösliche Polymere mit Phosphat- bzw. Phosphonat-Gruppen (Triallyl-, Diallyl-äthyl-, Diallyl-methyl-) wurde untersucht. Die Kapazität betrug bis zu 0,4 mval/g. Die Verteilungskoeffizienten  $K_D$  von  $\text{UO}_2^{2+}$  als Funktion des Wasser- und TBP-Gehalts in Aceton (vgl. Abbildung 13) und die  $K_D$  von  $\text{LiCl}$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$  in Abhängigkeit von der Konzentration in Aceton (vgl. Abbildung 14) wurden bestimmt.

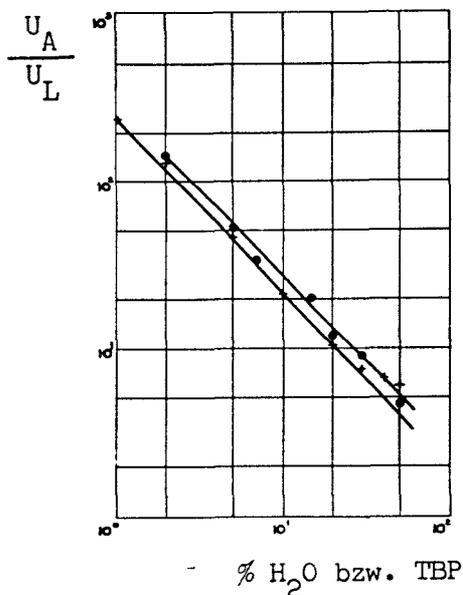


Abb. 13 Verteilung von  $UO_2(NO_3)_2$  zwischen Austauscher ( $U_A$ ) und Aceton ( $U_L$ ) in Abhängigkeit vom Wassergehalt  $\Theta$  und vom TBP-Gehalt  $x$

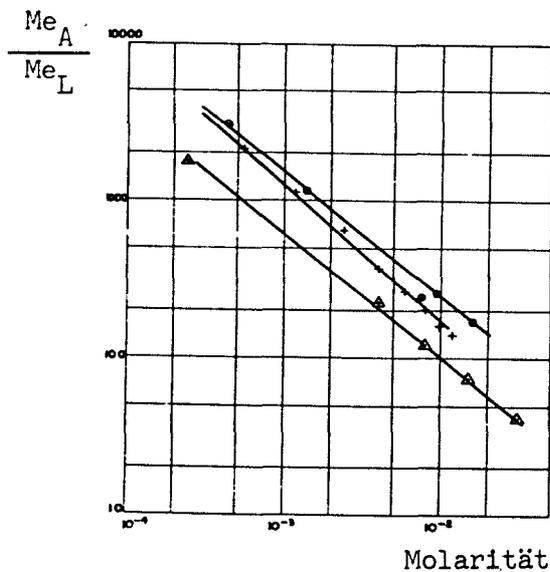


Abb. 14 Absorption von Metallsalzen an ein Triallylphosphat-Harz aus Aceton-Lösungen  
 $\odot$   $LiCl$        $\times$   $UO_2(NO_3)_2$        $\Delta$   $Co(NO_3)_2$

28. J. Kennedy und V.J. Wheeler

Analyt.Chim.Acta 20, 412-15 (1959)

Die Trennung des Berylliums von mehrwertigen Kationen mit komplexierenden Diallylphosphat-Harzen

Eine Säulenpackung (8 cm Höhe, 1 cm  $\varnothing$ ) aus polymerem  $(C_3H_5O)_2P(O)O^-Na^+$  (Herst. s. Ref. 26) mit einer Austauschkapazität von 4,19 mval/g wurde zur quantitativen Abtrennung von  $Be^{2+}$  (bzw.  $BeOH^+$ ) aus Gemischen mit  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  und  $La^{3+}$  in Gegenwart von Äthylendiamin-tetraessigsäure (2,5 %ige Lösung) bei pH 4 verwendet. Die Elution des  $Be^{2+}$  aus der Säule mit 1n  $HNO_3$  oder 0,5m  $NH_4F$  war quantitativ. Die Methode ist auch zur Anreicherung von Be-Spuren geeignet.  $UO_2^{2+}$  wird in der Säule zwar analog  $BeOH^+$  fixiert; eine Trennung ist jedoch durch Elution des  $UO_2^{2+}$  mit  $Na_2CO_3$ -Lösung möglich. In der Diskussion wird ein Vergleich mit Trennungen an sulfonsauren Kationenaustauschern angestellt.

29. J. Kennedy und V.J. Wheeler

Chem. and Ind. (London) 1959, 1577

Die Affinitätssequenzen von Kationenaustausch-Harzen

Die möglichen Ursachen für die unterschiedlichen Affinitätsreihen, die bei eigenen Arbeiten mit polymerer Diallylphosphorsäure (Ref. 26) und bei Bregmans Versuchen mit Nalcite X-219 (Ref. 5 und 6) erhalten wurden, werden diskutiert (vgl. auch Ref. 30).

30. J. Kennedy, J. Marriot und V.J. Wheeler

J.inorg.nucl.Chem. 22, 269-77 (1961)

Die Adsorption einwertiger und zweiwertiger Kationen durch Diallylphosphat- und Styrolmethylphosphonat-Polymere

Die Sorption einiger ein- und zweiwertiger Kationen an phosphorhaltige Kationenaustausch-Harze wurde mit Hilfe von radioaktiven Tracern

untersucht. In saurem Medium ergaben sich die Affinitätsreihen  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs} \ll \text{Ag}$  und  $\text{Sr} < \text{Ca} \ll \text{Be}$  sowohl für einbasische Diallylphosphorsäure-Harze als auch für ein zweibasisches Polystyrol-methylenphosphonat-Harz. Für den einbasischen Austauscher blieb diese Reihe auch in alkalischem Medium gültig (vgl. auch Ref. 29), während für das phosphonsaure Harz die von Bregman und Murata angegebene (vgl. Ref. 5 und 6) Sequenz  $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb}$  bestätigt werden konnte. In der Diskussion der Ergebnisse werden die Arbeiten der russischen Autoren angeführt, die diese Umkehr der "normalen" lyotropen Reihe nicht bestätigen konnten. Bei diesen Arbeiten wurden die Versuche entweder nur im sauren Medium durchgeführt (vgl. Ref. 47), wo die Umkehr auch nicht zu erwarten war, oder die bei pH 11,3 erhaltenen Ergebnisse (vgl. Ref. 48) an RF sind nicht eindeutig zu interpretieren, da bei diesem pH-Wert RF als Ester bereits der Hydrolyse unterliegt und außerdem bereits seine phenolischen OH-Gruppen wirksam werden.

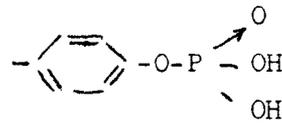
31. E.D. Kiseleva, K.V. Chmutov und V.N. Krupnova

Zhur.Fiz.Khim. 36, 2457-64 (1962); russ.,  
Russ.J.phys.Chem. 36, 1331-35 (1962); engl.

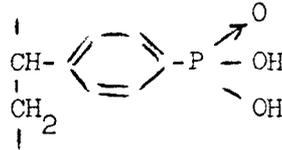
Strahlungsbeständigkeit von Ionenaustausch-Harzen

Systematische Untersuchungen über die Beständigkeit von Ionenaustausch-Harzen gegen die Bestrahlung mit schnellen Elektronen in Abhängigkeit von der Struktur der Gerüstsubstanz, von der Art der funktionellen Gruppen, vom Vernetzungsgrad, von der Art der Vernetzung, von der Art des Gegenions und von den Bestrahlungsbedingungen wurden durchgeführt. Die Bestrahlungen wurden mit einem Linearbeschleuniger bei einer Dosisleistung von  $(0,8 - 0,9) \times 10^{19}$  eV/gsec vorgenommen. In der ersten Mitteilung werden die Effekte an den Kationenaustauschern KU-1 und RF (Phenol-Formaldehyd-Polykondensate), KF-1 und SBS (Styrol-Divinylbenzol-Polymerisate) beschrieben.

RF besitzt die Struktureinheit



und KF-1



Die Kapazität der Harze wurde durch Titration der H-Form mit 0,1n NaOH, die Quellfähigkeit pyknometrisch,  $\text{SO}_4^{2-}$  durch Titration mit 0,2n  $\text{Pb}^{2+}$  gegen Dithizon und  $\text{PO}_4^{3-}$  als Molybdatophosphat bestimmt. Der Einfluß der  $\beta$ -Bestrahlung auf die Eigenschaften der Austauschere KF-1 und RF sind in den Tab. 1 und 2 und in den Abbildungen 15 und 16 zusammengestellt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen lassen sich wie folgt interpretieren:

- Der Einfluß der  $\beta$ -Bestrahlung auf Ionenaustauscher hängt vom Bau der Gerüstsubstanz, von der Art der funktionellen Gruppen, der Art der Vernetzung und vom Bestrahlungsmedium ab.
- Die C-P-Bindung ist (sowohl bei Polymerisaten als auch bei Polykondensaten) stabiler als die C-S-Bindung.
- Durch Änderung der Vernetzungsbrücke wird die Stabilität gegen Bestrahlung beeinflusst; Ersatz von Divinylbenzol (KU-2) durch Butadien (SBS-2) stabilisiert die C-S-Bindung.
- Die C-S-Bindung ist in Polykondensations-Harzen (KU-1) stabiler als in Polymerisations-Harzen (KU-2).
- Neue funktionelle Gruppen (-OH) können durch Sekundärreaktionen der Radiolyse-Produkte gebildet werden.

Tabelle 1: Einfluß der Bestrahlung auf KF-1

Bestr. Dosis 10 <sup>23</sup> eV/g	Bestr.- Bedingungen	Quell- fähig- keit %	Kapazität bei			Gewichts- änderung nach Bestr. %	mval Säure pro g Austau- scher
			pH=4,0	pH=8,0	pH=11,0		
0	---	5	1,35	4,0	5,0	---	---
1,4	dest.H <sub>2</sub> O	5	1,1	3,7	6,0		
2,1	dest.H <sub>2</sub> O	5	1,3	4,2	6,0	-6,0	0,5
2,8	dest.H <sub>2</sub> O	5	1,3	4,1	6,3	-2,0	0,19
1,4	0,25n Milchsäure	5	1,3	4,1	5,8	-2,0	
1,4	0,5n CH <sub>3</sub> COOH	5	1,4	4,2	5,8	+0,7	
1,4	0,7n HNO <sub>3</sub>	5	1,3	4,2	5,8	+0,8	
1,4	3n HNO <sub>3</sub>	15	1,3	4,4	6,6	+2,5	
1,4	3n HNO <sub>3</sub>	36	1,6	4,6	7,1		

Tabelle 2: Einfluß der Bestrahlung auf RF

Bestr. Dosis 10 <sup>23</sup> eV/g	Bestr.- Bedingungen	Quell- fähig- keit %	Kapazität bei			Gewichts- Änderung nach Bestr. %	mval Säure pro g Austau- scher
			pH=4,0	pH=8,0	pH=11,0		
0	dest.W.	17	2,1	4,3	7,3		0,17
1,05	"	27	2,1	4,4	7,3		0,20
1,75	"	25	2,1	4,5	7,4		
0	dest.W.						0
0,7	"	14	1,7	4,5	7,4	0	0,18
1,05	"	17					0,22
1,75	"	17	1,7	4,6	7,2	-1,6	0,25
2,8	"	22	1,5	4,8	7,2	-7,2	0,39
0,35	0,2n HCl	30	1,9	4,6	7,4	-2,0	
0,7	"	33	1,9	5,2	7,8	-5,0	
1,75	"	33	1,9	5,0	7,4	-9,0	
2,8	"	40	1,7	5,2	7,4	-11,0	
0	dest.W.	75					
1,05	"	90	2,7	5,8	7,5	0	0
1,4	"	140	2,4	5,3	7,5	-3,3	0



32. T.R.E. Kressman und F.L. Tye (Permutit Co.Ltd.)

E.P. 726 925 (23. 3. 1955)

Phosphonsäure-Kationenaustausch-Harze

Phosphonsäuregruppen werden durch Reaktion mit Phosphorsäureestern in vernetzte Polymere eingeführt, die Halogenmethylgruppen enthalten. Zur Vernetzung wird Divinylbenzol vorgeschlagen. Als Ester kommen  $(C_2H_5O)_3P$ ,  $(CH_3O)_3P$ ,  $(CH_3O)_2P-OK$ ,  $(C_2H_5O)_2P-ONa$  und  $(C_4H_9O)_2P-ONa$  zur Verwendung. Die erhaltenen Verbindungen werden hydrolysiert. Mengenbeispiel.

33. T.R.E. Kressman und F.L. Tye (Permutit Co.Ltd. bzw. Permutit Akt.-Ges.)

E.P. 726 918 (23. 3. 1955)

D.B.P. 947 206 (9. 8. 1956)

Herstellung von Kationenaustausch-Harzen

Vernetzte, halogenmethylgruppenhaltige Copolymerisate von Verbindungen mit einer Äthylendoppelbindung werden (evtl. nach Quellung, z.B. in Nitrobenzol) mit einem Phosphorhalogenid (z.B.  $PCl_3$  in  $C_2H_2Cl_2$ ) in Gegenwart eines Friedel-Crafts-Katalysators umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Säure oder Alkali hydrolysiert. Die Oxydation zur Phosphonsäure kann vor der Hydrolyse mit  $Cl_2$ , nach oder während der Hydrolyse mit  $HNO_3$  erfolgen.

34. E.S. Lane

J.Appl.Chem. (London) 8, 687-90 (1958)

Synthese von methylkomplex-bildenden Polymeren. (3. Mitt.)

Polymere, die  $\alpha$ -Hydroxyphosphonsäure- und ähnliche Gruppen enthalten

Die Reaktion von Salicylaldehyd oder Resorcydaldehyd mit Dialkylphosphiten bzw. mit Phosphorsäure führt zu Ionenaustauschern von hoher Kapazität (bis zu 10 mval/g Austauscher bei  $pH > 10$ ). Polymere (2-Hydroxy) $\alpha$ -Hydroxybenzylphosphonsäure (mit  $CH_2O$  kondensiert) ist

ein Harz mit einer Kapazität von 9,5 mval/g (pH 10), das zur Anwendung in Trennsäulen geeignet ist. Titrationskurven von 3 Harzen sind angegeben.

35. E.A. Materova und F.A. Belinskaya

Vestnik Leningrad, Univ. 14, No. 22  
Ser.Fiz. i Khim. No. 4, 112-20 (1959)

Elektrochemische Eigenschaften von Ionenaustauschmembranen

Untersucht wurden die Eigenschaften von heterogenen Ionenaustauschmembranen, die mit russischen Kationen- und Anionenaustauschern hergestellt worden waren. Unter den verwendeten Kationenaustauschern befanden sich auch der phosphonsaure Austauscher RF. Die Selektivität für Kationen (bzw. Anionen) war abhängig vom Typ des eingebauten Austauschers, dem Gehalt an Austauscher in der Membran und von der Konzentration der verwendeten Elektrolyte.

36. E.A. Materova

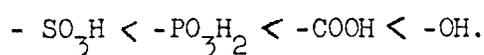
Vestnik Leningrad.Univ. 15, No. 22, Ser.Fiz.i Khim. No. 4, 26-39 (1960)

Ionenaustausch- und Elektrodeneigenschaften von Ionenaustauschern

Die Ionenaustauschkonstanten K wurden als empirische Koeffizienten bei konstanter Ionenstärke in der Lösung bestimmt. Sie waren für den Austausch  $H^+/Na^+$  an den Austauschern

SBS, KU-2	$(-SO_3H)$	1,3 - 9,0
RF	$(-PO_3H_2, -OH)$	2 x $10^2$
KFU	$(-COOH)$	4 x $10^5$

Die Werte für K (und damit die Affinität zu  $H^+$ ) ändert sich beim Übergang von stark sauren zu schwach sauren Kationenaustauschern um einige Zehnerpotenzen. Die Selektivität von Harz-Membranen für  $H^+$  stieg in der folgenden Reihe an:



37. E.L. McMaster und W.K. Glesner (Dow Chemical Comp.)

U.S.P. 2764 561 (25. 9. 1956)

Kationenaustausch-Harze aus Vinylaromaten-Copolymerisaten

Styrol-Äthylvinylbenzol-Divinylbenzol-Copolymerisate werden nach Chlormethylierung ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $40-60^\circ\text{C}$ ) 2h bei  $150-155^\circ\text{C}$  mit Trialkylphosphit behandelt, mit Wasser und Aceton gewaschen und nach Oxydation zur Phosphonsäure (mit  $\text{HBr}$ , 2h am Rückfluß) mit  $\text{ClSO}_3\text{H}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (16h,  $35-38^\circ\text{C}$ ) behandelt. Hydrolyse in Eiswasser ergibt ein Harz, das Phosphonsäure- und Sulfonsäuregruppen nebeneinander enthält.

38. E.L. McMaster, W.K. Glesner und L.R. Drake (Dow Chemical Comp.)

U.S.P. 2764 562 (25. 9. 1956)

Phosphonsaure Kationenaustausch-Harze

Chlormethylierte Copolymerisate von Styrol und Divinylbenzol werden mit Trialkylphosphiten umgesetzt. Nach Hydrolyse des entstandenen Esters mit  $\text{HCl}$  (16 Std. am Rückfluß) und Waschen mit Wasser liegt ein Kationenaustauschharz vor, das an den aromatischen Ringen Methylene phosphonsäure-Gruppen trägt. Mengenbeispiel.

39. E.L. McMaster und W.K. Glesner (Dow Chemical Comp.)

U.S.P. 2764 563 (25. 9. 1956)

Kationenaustausch-Harze mit Phosphonsäure- und Sulfonsäuregruppen

In Styrol-Äthylvinylbenzol-Divinylbenzol-Polymerisate werden  $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ -Gruppen und  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppen ohne vorherige Chlormethylierung eingeführt. Dazu werden z.B. 10 g des Copolymerisats 30 Minuten bei Raumtemperatur mit 53 g  $\text{PCl}_3$  behandelt, 6,2 g  $\text{AlCl}_3$  zugegeben und 4h bei  $70 - 75^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abkühlen wurde 100 ml  $\text{CCl}_4$  zugegeben und  $\text{Cl}_2$  durchgeleitet. Die mit Aceton und Wasser gewaschenen Austauscherpartikel wurden 2h bei Raumtemperatur mit 60 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gerührt und nach Zugabe von 44,5 g  $\text{ClSO}_3\text{H}$  4h bei  $40^\circ\text{C}$ . Hydrolyse in

Eiswasser ergab ein Harz mit 5 Phosphonsäure- und 9 Sulfonsäuregruppen pro 10 aromatische Kerne.

40. E.L. McMaster und W.K. Glesner

U.S.P. 2764 564 (25. 9. 1956)

Ionenaustausch-Harze

Copolymerisate von Styrol und Divinylbenzol wurden ohne vorherige Chlormethylierung mit  $\text{PSCl}_3$  in Gegenwart von  $\text{AlCl}_3$  45 min. bei  $70 - 75^\circ\text{C}$  gerührt und das Gemisch mit  $\text{CHCl}_3$  versetzt. Das ausgewaschene Harz wurde zur Hydrolyse 18h in Wasser am Rückfluß erhitzt und enthielt  $4,5 \text{ P(S)(OH)}_2$ -Gruppen pro 10 aromatische Kerne.

41. W.J. Neill und I.R. Higgins

Report ORNL-2592 (1958)

Die Rückgewinnung von Uran und Plutonium aus schwefelsauren Lösungen von Edelstahlhülsen (von Brennelementen) durch Ionenaustausch

Bei der Ablösung der Edelstahlhülsen von Kernbrennstoffelementen durch Schwefelsäure (Sulfex-Prozeß) gelangen auch U und Pu in die schwefelsaure Lösung. Die Rückgewinnung kann durch Ionenaustausch erfolgen. Die Verfasser untersuchten das Verhalten von U, Pu, Fe, Cr und Ni an dem Kationenaustauscher Duolite C-65 (und anderen Austauschern), einem Phenolharz mit Phosphorsäureestergruppen. Sie erhielten in batch-Versuchen (4 Stunden Rühren bei Raumtemperatur) folgende Verteilungskoeffizienten

$K_D \left(\frac{\text{ml}}{\text{g}}\right)$ :

$\text{UO}_2^{2+}$  (5 mg U/ml; 0,56 m  $\text{SO}_4^{2-}$ )  $K_D = 30$

$\text{Pu(III)}$  ( $3,0-5,22 \times 10^5 \gamma$  Ipm/ml; 0,5 m  $\text{SO}_4^{2-}$ )  $K_D = 5,3$

$\text{Pu(IV)}$  ( $3,0-5,22 \times 10^5 \gamma$  Ipm/ml; 0,5 m  $\text{SO}_4^{2-}$ )  $K_D = 35$

Der Durchbruch von U, Pu, Fe, Cr und Ni durch eine Säule (5,08 cm  $\emptyset$ ; 53,3 cm Höhe), die mit Duolite C-65 gefüllt war, wurde mit 4 l einer Lösung untersucht, die 0,46 molar an  $\text{SO}_4^{2-}$  war und pro ml 0,65 mg U, 1,3 mg Cr, 0,9 mg Ni, 5,0 mg Fe und  $4,59 \times 10^5 \gamma$ -Ipm Pu enthielt.

In Abbildung 17 ist das Verhältnis  $C(E)/C(A)$  von Konzentration im Eluat  $C(E)$  zur Konzentration in der Aufgabelösung  $C(A)$  gegen das Eluatvolumen (ml Eluat) aufgetragen. Das zurückgehaltene Uran wurde anschließend mit HCl eluiert; es enthielt noch 15 % der Edelstahlkomponenten und 25 % des Plutoniums.

42. V.A. Nikashina, N.A. Slovochatova und M.M. Senyavin

Tr. 2-go (Vtorogo) Vses.Soveshch. po Radiats.Khim., Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk, Moscow 1960, 596-602

Chemische Beständigkeit einiger Ionenaustausch-Harze gegen Bestrahlung

Die Ergebnisse früherer Arbeiten (vgl. Ref. 46) über die Beständigkeit der Kationenaustauscher KU-1, KU-2, KB-4, SBS, RF und der Anionenaustauscher EDE-10 und AV-16 wurden in Tabellenform zusammengefaßt.

43. G.M. Panchenkov

J.Chim.Phys. 60, 107-14 (1963)

Trennung stabiler Isotope durch chemische und Ionenaustausch-Methoden

Neben anderen Methoden zur Anreicherung stabiler Isotope von B, O und S durch Isotopenaustausch-Reaktionen wurde die Möglichkeit untersucht, Li-Isotope durch Ionenaustauschverfahren anzureichern. Als Austauscher wurden sulfonierte Kohle, Alumosilicagel, KU-1, KU-2, RF und SBS verwendet. Die erreichten Einzelstufen-Trennfaktoren waren abhängig vom verwendeten Austauscher, vom Anion, vom Lösungsmittel und in einigen Fällen von der Konzentration der Lösung. Unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen waren diese Trennfaktoren für verschiedene Kationenaustauscher  $\alpha(\text{Sulfokohle}) > \alpha(\text{Alumosilicagel}) > \alpha(\text{SBS})$  und  $\alpha(\text{RF}) > \alpha(\text{KU-1}) > \alpha(\text{KU-2})$ .

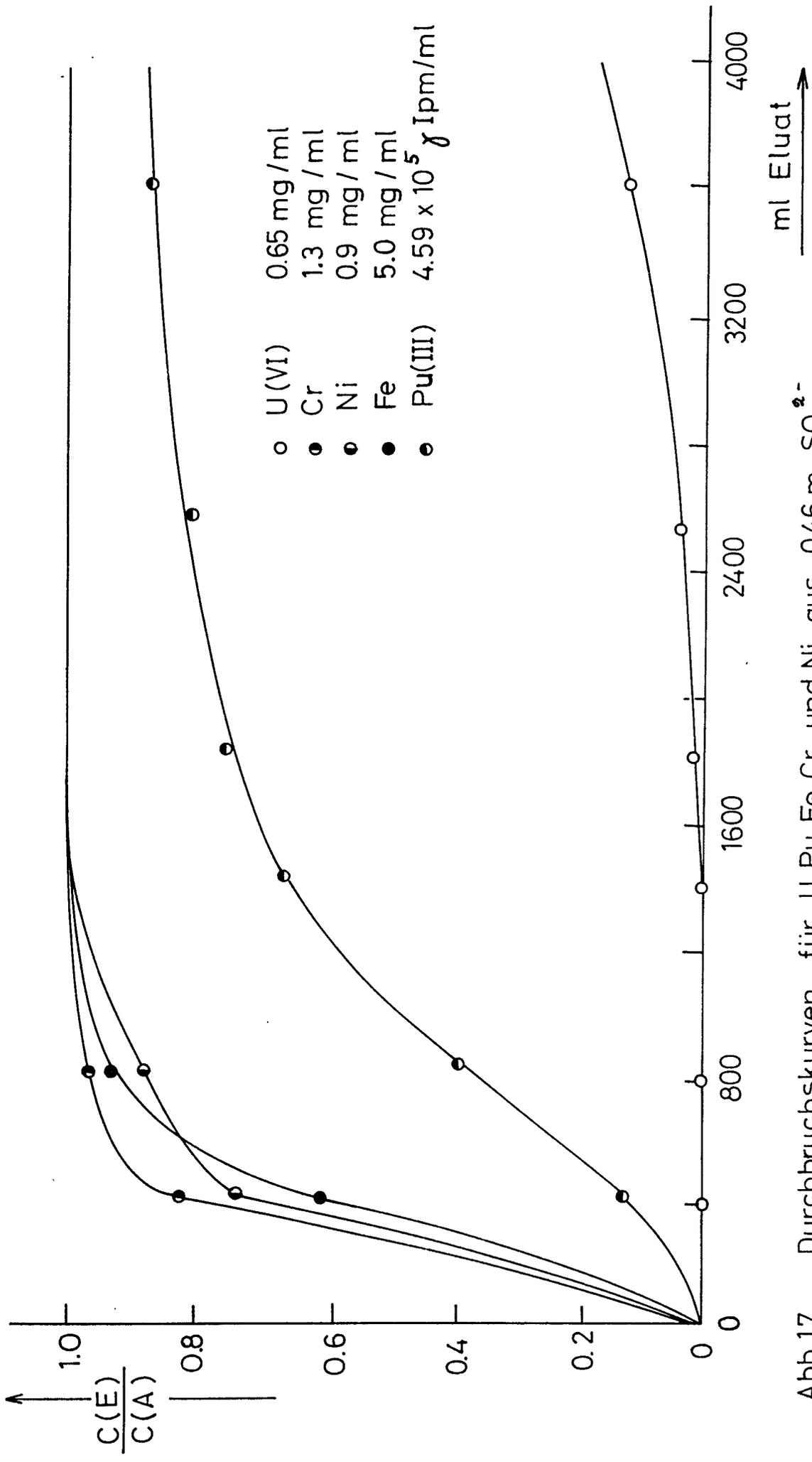


Abb.17 Durchbruchkurven für U, Pu, Fe, Cr und Ni aus  $0.46 \text{ m SO}_4^{2-}$  durch eine Duolite C-65 Säule (5.08 x 53.3 cm)

44. V.E. Plyushchev, L.N. Komissarova und G.P. Kuznetsova

Trudy Moskov.Inst.Tonkoi Khim.Tekhnol. im M.V.Lomonosova 1958,  
No. 7, 59-72

Bestimmung der Austauschkapazität von synthetischen Kationenaustausch-Harzen unter statischen Bedingungen

Für den phosphonsauren Kationenaustauscher RF und eine Reihe anderer russischer Austauschharze (KU-1, KN, SBS, SBV, SBSR, MSF, MSF-3) wurde die maximale Kapazität für  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  in batch-Versuchen bestimmt. Dazu wurden je  $1,00 \pm 0,01$  g des lufttrockenen Austauschers ( $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -frei) mit je 100 ml einer 0,1 m Lösung der einzelnen Alkalihydroxide in verschlossenem Gefäß eine Stunde geschüttelt und anschließend 1-180 Tage stehen gelassen. Ein aliquoter Teil der überstehenden Lösung wurde dann mit einer bekannten Menge HCl im Überschuß versetzt und mit Alkalihydroxid-Lösung zurücktitriert. Das Gewicht des Austauschers wurde nach Trocknen bei  $90^\circ\text{C}$  bestimmt. Die Sättigungskapazität wurde nach 15 Tagen erreicht und war für alle Alkaliionen gleich.

45. V.E. Plyushchev, G.P. Kuznetsova und A.A. Grizik

Trudy Moskov.Inst.Tonkoi Khim.Tekhnol. im M.V. Lomonosova 1958,  
No. 7, 73-80

Ionenaustauschkapazität der Kationenaustausch-Harze SBS, MSF, KU-1, KN und RF in Lösungen der Chloride von Alkalimetallen

Je  $1,00 \pm 0,01$  g Kationenaustauscher ( $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -frei, lufttrocken) wurde mit je 100 ml einer 0,1n-Lösung eines Alkalichlorids ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{CsCl}$ ) 1 Stunde mechanisch geschüttelt.

Der pH-Wert der reinen Chlorid-Lösungen betrug 5,1 bis 5,2. Durch Zugabe von HCl bzw. des entsprechenden Hydroxids wurden andere pH-Werte in den Lösungen eingestellt. Der Alkaligehalt in den Lösungen wurde in aliquoten Teilen (15 ml) vor und nach dem Schütteln mit Austauscherharz titrimetrisch bestimmt. Die Austauschkapazität der Harze wurde mit steigenden Anfangs-pH größer und betrug maximal 1,5 bis 2,0 mval/g.

46. A.P. Polevodov, V.A. Nikashina, A.V. Gordievskii, M.M. Senyavin und A.Kh. Breger

Nauch. Doklady Vyssheĭ Shkoly, Khim. i Khim. Tekhnol. 1958, 751-64,

Chemische Stabilität gegen Bestrahlung von Ionenaustauschharzen  
Einwirkung von  $\gamma$ - und  $\beta$ -Strahlung auf Kationenaustauscher

Unter dem Einfluß von  $\gamma$ -Strahlung wurde die Kapazität der untersuchten Harze etwas herabgesetzt. Bei den Austauschern KU-1, K<sup>+</sup>-2 und RF war die Kapazitätsabnahme nur gering (3-9 %). Am wenigsten stabil war KB-4, ein Harz mit aliphatischer Gerüstsubstanz und funktionellen Carboxylgruppen. Der Grund für die unterschiedliche Wirkung der  $\gamma$ -Strahlung ist die verschiedene Empfindlichkeit der Gruppen-COOH,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  und  $-\text{SO}_3\text{H}$  gegen Bestrahlung. Die Quellfähigkeit von Resorcin-Formaldehyd-Harzen wie KU-1 und RF wurde durch Bestrahlung größer, d.h. das Harz wird zerstört; bei KU-2 (Polystyrolsulfonsäure-Harz, mit DVB vernetzt) änderte sich die Quellfähigkeit bis ca.  $10^8$  r nicht und nahm dann plötzlich stark ab.

Die Kapazität aller Harze nahm bei  $\beta$ -Bestrahlung ab. Bei RF nahm die Quellfähigkeit bis zu  $5 \times 10^7$  r ( $\beta$ ) ab und stieg bei einer größeren  $\beta$ -Dosis wieder an.

47. N.K. Shchipakina, E.M. Nemirovskaya und M.M. Senyavin

Zhur. analit. Khim. 12, 70-77 (1957); russ.

J. anal. Chem. (U.S.S.R.) 12, 67-74 (1957); engl.

Verteilungschromatographische Trennung von Natrium und Kalium bei der Glasanalyse

Drei Varianten zur Bestimmung von Na und K in Glas mit Ionenaustauschverfahren wurden untersucht:

- a) Gemeinsame Abtrennung von Na+K von anderen Elementen, gravimetrische Bestimmung des K und Errechnung des Na aus der Differenz (Na+K)-K;

- b) Gemeinsame Abtrennung von Na+K, anschließend chromatographische Trennung Na/K und gravimetrische Bestimmung der Komponenten;
- c) Direkte verteilungschromatographische Trennung von Na und K und von den übrigen Elementen mit anschließenden gravimetrischen Einzelbestimmungen.

Die Trennung Na/K gelingt besonders gut an dem Phosphorsäureester-Harz RF. In Abbildung 18 ist die getrennte Elution von Na und K mit (a) 0,12n HCl, (b) 0,10n HCl und (c) 0,08n HCl dargestellt. Die RF-Säule hatte eine Höhe von 300 mm und 12 mm  $\emptyset$ , die Elutionsgeschwindigkeit betrug 0,3 ml/min.  $\times$  cm<sup>2</sup>. Eine Umkehr der Selektivität K > Na wurde in keinem Falle beobachtet. Bei der Elution mit 0,20n HCl traten Na und K (mit <sup>24</sup>Na bzw. <sup>42</sup>K markiert) in einer gemeinsamen Zone mit einem Maximum bei ca. 90 ml aus, der Durchbruch von Zn erfolgte bei 260 ml, der von Ba bei 320 ml. Al wurde auch nach 500 ml noch nicht im Eluat nachgewiesen (siehe Abbildung 19).

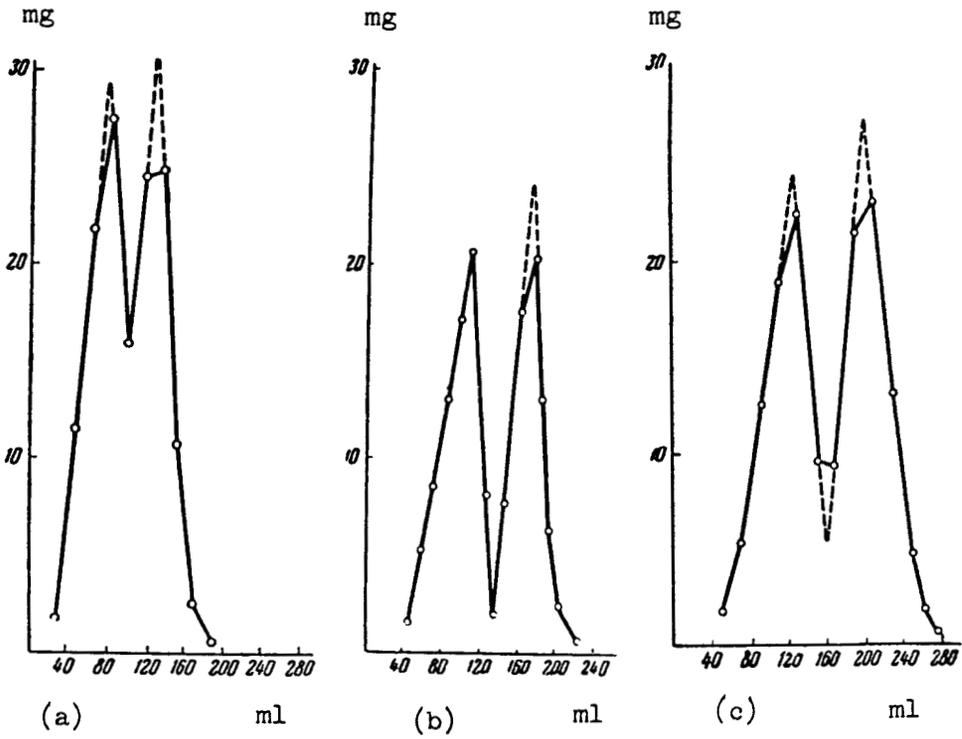


Abb. 18 Elutionskurven für Na und K aus einer RF-Kationenaustauscher-Säule mit  
(a) 0,12n HCl, (b) 0,10n HCl  
(c) 0,08n HCl.

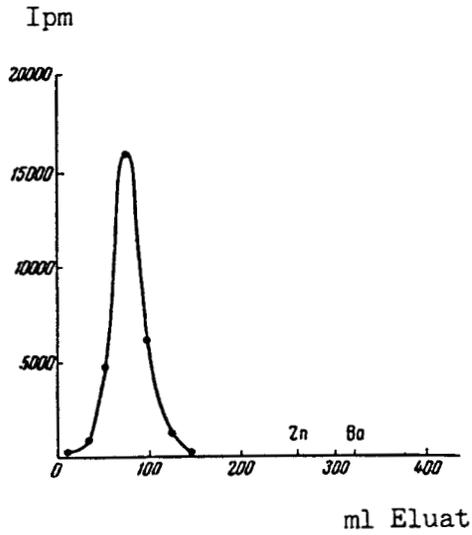


Abb. 19 Elutionskurve von  $^{22}\text{Na} + ^{40}\text{K}$  mit 0,20n HCl

48. B.D. Stepin, A.M. Tartakovskaya und V.E. Plyushchev

Zhur.neorg.Khim. 5, 1612-17 (1960), russ.

Russian J.inorg.Chem. 5, 781-84 (1960), engl.

Umkehr der lyotropen Reihe für Alkalimetalle

Die Umkehr der lyotropen Reihe für Alkaliionen an phosphonsauren Kationenaustauschern konnte nicht bestätigt werden. Verwendet wurde der Austauscher RF mit einem spez. Gewicht von 0,65 g/ml und mit einer Kapazität von 4,5 mval/g ( $\text{pH} < 7$ ) bzw. 6 mval/g ( $\text{pH} > 7$ ) und das Ionenpaar  $\text{K}^+$ - $\text{Rb}^+$ . 20 g RF (0,5 bis 1,0 mm  $\varnothing$ ) in der  $\text{H}^+$ -Form wurden in eine Säule eingefüllt und ein Gemisch von 10 ml 0,1m KCl und 10 ml 0,1m RbCl aufgegeben. Die Konzentrationen von  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$  im Eluat (25 ml Fraktionen) wurden flammenphotometrisch bestimmt. Entsprechend der normalen lyotropen Reihe wurde  $\text{K}^+$  vor  $\text{Rb}^+$  eluiert (siehe Abbildung 20). Bei anderen Konzentrationsverhältnissen, erhöhten Temperaturen ( $45^\circ\text{C}$ ,  $77^\circ\text{C}$ ) und Zusatz von Methanol wurden analoge Ergebnisse erhalten.

49. M.J. Sullivan, S. Alpert und G.J. Martin

J.Am.Pharm.Assoc. 42, 357-60 (1953)

Der Einfluß von phosphonsauren Kationenaustausch-Harzen auf das Mineralstoff-Gleichgewicht in der Ratte

Für den verwendeten Ionenaustauscher wird als Formel  $\text{R-O-PO}_3\text{H}_2$  angegeben; es handelt sich demnach um ein Phosphorsäureesterharz und nicht um einen phosphonsauren Austauscher. Untersucht wurde die Möglichkeit, mit diesem Austauscher in vivo  $\text{Na}^+$  aus dem Körper von Ratten zu entfernen. Das Harz wurde dem Futter der Tiere bis zu 10 % beigemischt. Im Gegensatz zu sulfonsauren Harzen oder Austauschern mit Carboxylgruppe war der erreichte Effekt mit dem Phosphorsäureester-Kationenaustauscher nur gering.

50. Y. Sumita, M. Seko, T. Misumi und Sh. Ogawa

Jap.A.S. 7197 ('61)

Ionenaustauschharze vom Phosphattyp

100 g eines Copolymerisates von Butadien und Divinylbenzol (80:20) wurden mit 2500 ml Benzol und 1000 g  $\text{PCl}_5$  24 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt, anschließend in Wasser gegeben und zum Vertreiben des Benzols zum Sieden erhitzt.

51. M.E. Taylor und T.L. Fletcher

J.org.Chem. 21, 523-27 (1956)

Derivate von Fluoren. 2. Mitt. 9-Arylimino-Verbindungen

Das phosphonsaure Kationenaustausch-Harz Duolite C-60 (Fußnote) wurde als Katalysator bei der Darstellung von N-Fluorenylidennaphthyl-(2)-amin ( $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}$ , gelbe Nadeln, F.  $113,5 - 115,0^\circ\text{C}$ ) aus Fluorenon und Naphthyl-(2)-amin bei  $190^\circ\text{C}$  (90 min.) eingesetzt.

52. E.B. Trostyanskaya, I.P. Losev und A.S. Tevlina

Uspekhi Khim. 24, 69-92 (1955)

Kationen- und Elektronenaustausch-Harze

Eine ausführliche Übersicht über Geschichte, Herstellung und Eigenschaften künstlicher Zeolithe und synthetischer Austauschharze wird gegeben. Dabei werden u.A. die Titrationskurven für den russischen Austauscher RF und für Nalcite X-219 (nach Bregman und Murata, vgl. Ref. 5) verglichen. 146 Literaturangaben.

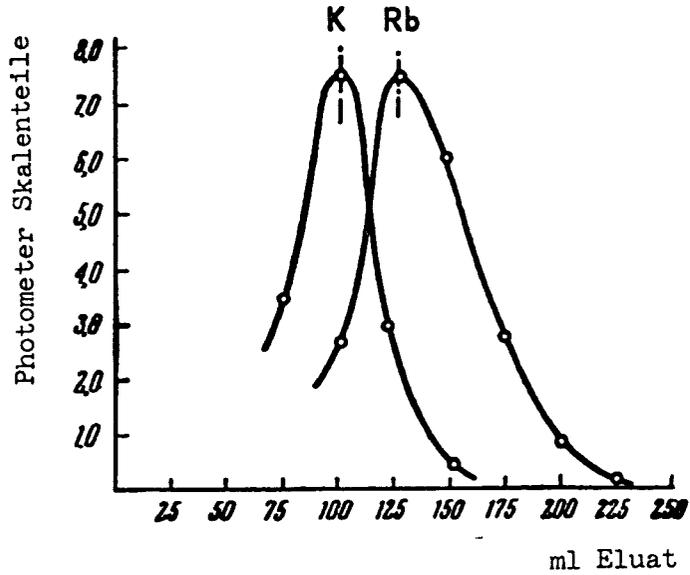


Abb. 20 Elutionskurven für K und Rb aus dem Kationenaustauscher RF

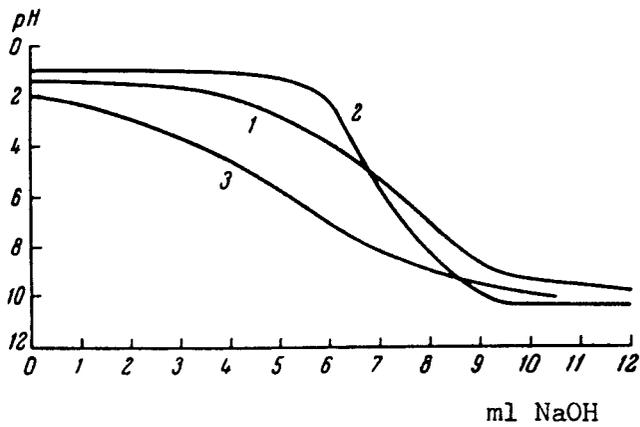


Abb. 21 Potentiometrische Titration von phosphorhaltigen und sulfonsauren Ionenaustausch-Harzen  
1) RF 2) CM-12  
3) Nalcite X-219 (nach Bregman)

53. E.B. Trostyanskaya und I.P. Losev

Teoriya i Praktika Primenen. Ionoobmen. Materialov. Sbornik Statei 1955, 28-34; russ.

Kationenaustausch-Adsorbentien

Unter den synthetischen Kationenaustausch-Harzen werden die Typen mit den funktionellen Gruppen -OH, -COOH,  $-P \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix} \text{OH}$ ,  $-PO(OH)_2$  und  $-SO_3H$  besprochen. Quellung, Kapazität und Selektivität werden verglichen.

54. E.B. Trostyanskaya, I.P. Losev und A.S. Tevlina

Zhur. anal. Khim. 11, 578-84 (1956); russ.

J. anal. Chem. (U.S.S.R.) 11, 617-22 (1956); engl.

Kationenaustausch-Eigenschaften von Phenol-Formaldehyd-Harzen, wie sie durch die Natur ihrer Säuregruppen bestimmt werden

Eine Anzahl Phenol-Formaldehyd-Harze mit verschiedenen funktionellen Gruppen (z.B. Hydroxybenzolarsonsäure, Monophenylphosphorsäure-ester und Monohydroxyphenylphosphorsäure-ester) wurden hergestellt. Die Quellung in Wasser, in 5 %iger HCl und in 0,5n NaOH, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Titrationskurven und die Ca-Kapazität wurden verglichen.

Harz	Funktionelle Gruppe	% Quellung in			Kapazität mval Ca/g
		Wasser	5 % HCl	0,5n NaOH	
RF 1	$HO-C_6H_4-O-PO_3H_2$	40	25	200	4,2
RF 2	$C_6H_5-O-PO_3H_2$	45	16	280	2,6
AF	$HO-C_6H_4-AsO_3H_2$	50	20	85	1,8

55. E.B. Trostyanskaya, I.P. Losev und A.S. Tevlina

Zhur.analit.Khim. 12, 214-19 (1957); russ.

J.anal.Chem.(U.S.S.R.) 12, 213-18 (1957); engl.

Ionenaustauschharz-Membranen

Herstellung und Verwendung von Ionenaustausch-Membranen, die aus verschiedenen russischen Austauschern - u.A. aus  $RF$  - gewonnen wurden. Quellung, Elastizität, Austauschkapazität und mechanische Festigkeit wurden untersucht und tabellarisch verglichen.

56. E.B. Trostyanskaya, I.P. Losev und A.S. Tevlina

Uspekhi Khim. 27, 1084-1100 (1958)

Synthese polymerer Elektrolyte und ihre Anwendung

Ein Review mit 143 Literaturangaben bis 1957.

57. E.B. Trostyanskaya, S.B. Makerova und A.S. Tevlina

Khim.Prom. 1959, 577-80

Chlormethylierung von Copolymerisaten aromatischer Vinylverbindungen

Copolymerisate von Styrol und Butadien wurden chlormethyliert ( $ZnCl_2$ ,  $SnCl_2$  oder  $SnCl_4$  als Katalysatoren) und zu Austauschern - u.A. mit Phosphorsäuregruppen - umgesetzt.

58. E.B. Trostyanskaya und A.S. Tevlina

Zhur.analit.Khim. 15, 681-85 (1960); russ.

J.anal.Chem.(U.S.S.R.) 15, (1960); engl.

Eigenschaften von Ionenaustausch-Membranen

Eine Reihe von Ionenaustauschharzen (kernsubstituierte Styrol-Divinylbenzol-Harze) wurden hergestellt, gepulvert und mit Neopren

zu Membranen verarbeitet. Die elektrischen Eigenschaften der Membranen wurde untersucht. Membrane, die die funktionelle Gruppe  $-PO(OH)_2$  enthielten, hatten einen besonders geringen Widerstand.

59. E.B. Trostyanskaya, I.P. Losev und Syan-Zhao Ly

Zhur.Vsesoyuz.Khim.Obshchestva im D.I.Mendeleva 5, 116-17 (1960)

Chlormethylierung von Copolymerisaten von Styrol und Divinylbenzol

Herstellung des Kationenaustauschers KF mit den funktionellen Gruppen  $- \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle - \text{CH}_2 - \text{PO(OH)}_2$  und mit einer Kapazität von 9,2 mval/g.

60. E.B. Trostyanskaya, A.S. Tevlina, N.V. Anashkina und V.M. Vinogradov

Obessolivanie i Opresninie Solenykh i Solonovatykh Vod, Akad. Stroit i Arkhitekt.SSSR, Vses.Nauchn. - Issled.Inst.Vodosnabzh., Kanaliz., Gidrotekhn. i Inzh.Gidroged., Tr.Koordinats.Nauchn.- Tekhn.Soveshch. 1960, 73-81

Herstellung von Ionenaustausch-Membranen

siehe Ref. 55 und 58

61. E.B. Trostyanskaya, A.S. Tevlina und L.V. Bessonova

Plasticheskie Massy 1961, No. 11, 15-16

Die Verwendung eines Ionenaustauschharzes zur gleichzeitigen Entfernung von Kationen und Anionen aus Lösungen

Die Trennung von Kationen- und Anionenaustauschern bei der Flotation (z.B. zur Regeneration eines Mischbettes) gelingt besonders leicht, wenn als Kationenaustauscher ein Monoresorcinphosphat-Formaldehyd-Harz verwendet wird. Die Herstellung eines solchen Harzes in der geeigneten Form (Kugeln, 0,25-0,5 mm  $\phi$ , Kapazität 5,8 mval/g) wird beschrieben.

62. E.B. Trostyanskaya, Hsien-Jao Lu, A.S. Tevlina und I.P. Losev

Vysokomolekulyarnye Soedineniya 3, 41-45 (1961)

Phosphorylierung von unlöslichen Polymerisaten

Styrol-Divinylbenzol-Polymerisat wurde in  $\text{PCl}_3$  quellen gelassen. Es wurde eine Phosphorylierung von 72 % erreicht. Die hergestellten Harze hatten eine Kapazität von 10,2 bzw. 7,5 mval/g und wurden SF-1 bzw. SF-2 benannt. Die Dissoziationskonstanten für SF-1  $\text{pK}_1 = 3,4$   $\text{pK}_2 = 7,2$  SF-2  $\text{pK}_1 = 4,9$   $\text{pK}_2 = 8,0$  waren kleiner, als die Konstanten der monomeren Analoga.

63. E.B. Trostyanskaya, A.S. Tevlina, S.B. Makarova und G.Z. Nefedova

Issled. v Obl.Prom.Primenen.Sorbentov  
Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk 1961, 13-18

Chlormethylierung von Styrol-Copolymerisaten zur Synthese von Ionenaustauscher-Harzen

Die Chlormethylierung von verschiedenen Styrol-Copolymerisaten wurde durch Behandlung mit einem Paraformaldehyd-HCl-Gemisch erreicht. Das entstandene Harz mit  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen wurde in ein Phosphinsäureharz umgewandelt, indem es mit  $\text{PCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  10 Stunden auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt wurde. Anschließende Oxydation mit 60 %iger  $\text{HNO}_3$  führte zu einem Phosphonsäureharz.

64. E.B. Trostyanskaya, I.P. Losev, A.S. Tevlina, S.B. Makarova, G.Z. Nefedova und Hsiang-Jao Lu

Mezhdunarod.Simpozium po Makromol.Khim.,  
Doklady, Moscow 1960, Sektsiya 3, 124-33,  
J.Polymer.Sci. 59, 379-87 (1962)

Chemische Umwandlung von unlöslichen Styrol-Copolymerisaten

Die Chlormethylierung von Styrol-Divinylbenzol-Copolymerisaten wird mit Paraformaldehyd und HCl in Gegenwart von  $\text{ZnCl}_2$  in  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  durchgeführt. Eine maximale Ausbeute bei der Chlormethylierung

wird unter folgenden Bedingungen erreicht: 2:1-Verhältnis von Paraformaldehyd zum Copolymerisat; Zusatz von 75-80 % Katalysator bezogen auf das Gewicht der aromatischen Komponenten; 60°-65°C, 6-8 Stunden Reaktionsdauer; Quellungsgrad des Copolymerisats in  $C_2H_4Cl_2$  160 %. Unlösliche Phosphonium-Copolymerisate werden erhalten, wenn das chlormethylierte Produkt 60 Stunden bei 80°C in Gegenwart von  $AlCl_3$  mit Triphenylphosphit  $(C_6H_5O)_3P$  behandelt wird.

65. E.A. Trostyanskaya, S.B. Makarova und I.P. Losev

Vysokomolekul. Soedin. 5, 325-29 (1963)

Unlösliche, polymere quarternäre Phosphonium-Verbindungen

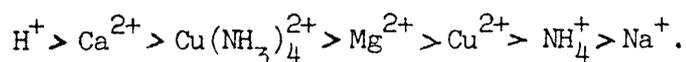
Polystyrole, die mit Divinylbenzol bzw. mit Butadien vernetzt waren, wurden chlormethyliert und die Produkte mit aliphatischen bzw. aromatischen Organophosphor-Verbindungen umgesetzt. Die erhaltenen Austauscher sind Anionenaustauscher und besitzen höhere Austauschkonstanten, als die entsprechenden quarternären Ammoniumsalze.

66. E.N. Walsh, T.M. Reck und A.D.F. Toy

J. Am. Chem. Soc. 78, 4455-58 (1956)

Phenoxymethylphosphonsäuren und Phosphonsäure-Ionenaustauscharze

Eine Reihe von substituierten Phenoxymethylphosphonsäuren wurden hergestellt, die beim Erhitzen mit Formaldehyd in saurem Medium Ionenaustauscharze ergeben. Diese Phenoxymethylphosphonsäure-Harze verhalten sich wie zweibasische Säuren mit Äquivalenzpunkten bei pH 5,0 und 10,2; sie sind stark vernetzt. Zwei Titrationskurven solcher Harze in 1m KCl sind angegeben und zeigen den gleichen Verlauf wie die Titrationskurve von Nalcite X-219 (siehe Abbildung 6). Als Selektivitätsreihe wurde gefunden:



Wegen der hohen Selektivität für  $H^+$  sind die Harze durch Säuren besonders leicht regenerierbar. Eine anomal hohe Kapazität (206 % der errechneten) wurde für  $Cu(NH_3)_4^{2+}$  gefunden.

Genauere Vorschriften zur Darstellung der substituierten Phenoxymethylphosphonsäuren und zur Kondensation mit HCHO werden mitgeteilt.

67. J. Persoz und R. Rosset

Studium der Eigenschaften des Phosphonat-Harzes Duolite C-63

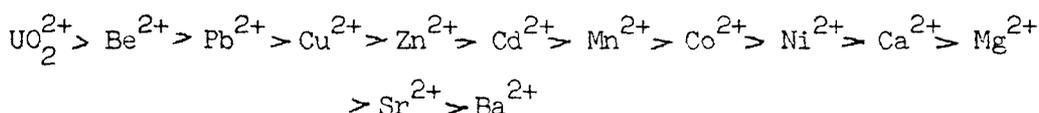
Verwendet wurde die 50-100 mesh-Fraktion des Kationenaustauschers Duolite C-63, eines Polystyrol-Divinylbenzol-Harzes "mittlerer" Vernetzung mit funktionellen Phosphonsäuregruppen (bzw. deren Hauptanteil von 0,16 bis 0,2 mm  $\phi$ ). Das Volumen der Na-Form des Austauschers (100 %) nahm bei Beladung mit den untersuchten zweiwertigen Ionen auf 70 %, beim Übergang in die H-Form auf 57 % ab. Das Harz war in der Na-Form braun, grünbraun in der Cu- und Ni-Form und orange in der H-Form und bei Beladung mit Erdalkalitionen. Das Harz zeigte keine Veränderung, nachdem es in der Na-Form mehrere Wochen bei 110°C im Trockenschrank aufbewahrt worden war.

Zur Bestimmung der Kapazität wurde Duolite C-63 in der Na-Form verwendet, das durch mehrere  $H^+$ - $Na^+$ -Umladungszyklen gereinigt und bei 110°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war. In Säulen mit 5 g Duolite C-63 (Na-Form) wurde das Harz mit verdünnten Lösungen (Nitrate; bzw. Chlorid für  $Ba^{++}$ ) von  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  bzw.  $Ba^{2+}$  beladen und solange mit dest. Wasser ausgewaschen, bis das aufgegebenes Ion im Eluat nicht mehr nachweisbar war. Anschließend wurde das Harzbett mit einer bekannten Menge einer Säure gewaschen und die Metallionen-Menge im Eluat bestimmt. In allen Fällen wurde eine Kapazität von  $5,1 \pm 0,1$  mval/g Harz (Na-Form, getrocknet) gefunden.

Da die praktische Kapazität des Harzes bei konzentrierteren Lösungen der Salze zusätzlich von der Donnan-Verteilung zwischen den beiden Phasen abhängt, wurde die Kapazität des Harzes mit 0,1m, 0,25m, 0,5m und 1m-Lösungen der genannten Ionen bestimmt. Aus Abbildung 22 ist zu ersehen, daß die Kapazität für  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,

$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  linear mit der Ionenkonzentration ansteigt.

Zur Bestimmung der Selektivitätsreihe wurde auf eine Duolite C-63 Säule (50 cm hoch, 1 cm  $\emptyset$ ) in der Na-Form eine äquimolare Lösung (je 0,05m) von 2 Kationen aufgegeben (in  $\text{HNO}_3$ ) und das Eluat in 2 ml-Fractionen mit einem Probensammler aufgefangen. Das Ion, das zuerst aus der Säule austrat, hatte die geringere Affinität zum Harz. Als Affinitätsreihe ergab sich



Dabei ist die starke Affinität von Duolite C-63 zu  $\text{UO}_2^{2+}$  und  $\text{Be}^{2+}$  auffallend und übereinstimmend mit den Ergebnissen von Kennedy et al. (vgl. Ref. 28). Ansonsten haben die verwandten Kationen z.B. die der Erdalkalimetalle, von Co und Ni, von Zn und Cd nahezu gleiche Affinitäten. Das Gleichgewicht von zwei Kationen A und B läßt sich durch die scheinbare "Austauschkonstante"

$$K_A^B = \frac{[\text{A}]_L \cdot [\text{B}]_H}{[\text{A}]_H \cdot [\text{B}]_L}$$

beschreiben, wobei die Indizes der Konzentrationen L und H sich auf die Phasen "Lösung" und "Harz" beziehen.  $K_A^B$  hat jedoch nur einen Sinn, wenn unter genau festgelegten Bedingungen gearbeitet wird, da das Eindringen der Ionen A und B z.T. vom Donnan-Gleichgewicht bestimmt wird. Die Verfasser bestimmten  $K_A^B$  bei gleichen Konzentrationen von A und B (je 0,05m) in 0,1m Nitratlösung. Für die angeführten Ionenpaare ergab sich  $K_A^B$

Pb-Cu	5,4	Cd-Mn	3,7
Cu-Zn	2,6	Mn-Ni	2,9
Zn-Cd	1,9	Co-Ni	1,3

68. R. Rosset

Bull.d'Informations Scientifiques et Techniques Nr. 85, Juillet-Août 1964, 13-23

Die komplexbildenden Harze. Eigenschaften und Anwendungen

Die Eigenschaften von Ionenaustauschharzen mit Aminodiessigsäure-

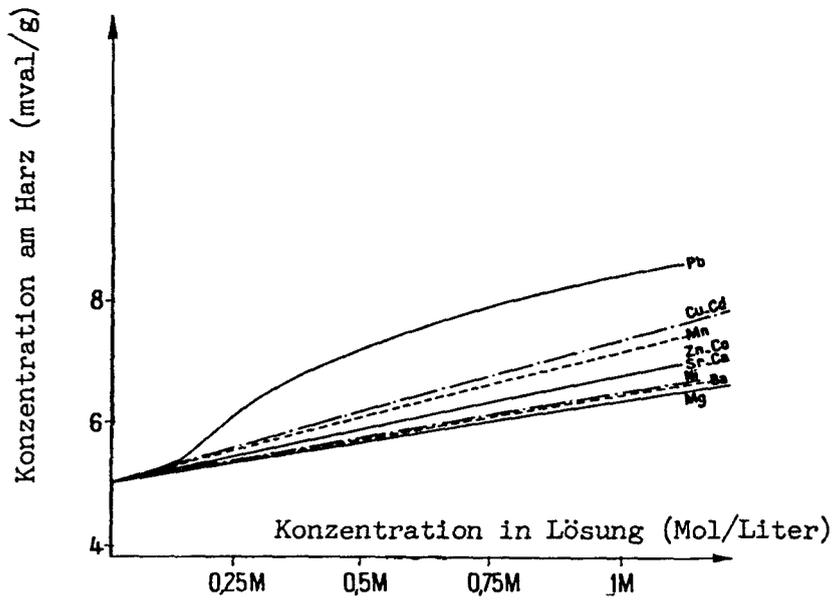


Abb. 22 Abhängigkeit der Kapazität von Duolite C-63 für zweiwertige Kationen von deren Konzentration in Lösung

Gruppen (Dowex A-1), mit Phosphonsäure-Gruppen (Duolite C-63) und mit Asparaginsäure-Gruppen werden miteinander verglichen. Bezüglich Duolite C-63 bringt die Arbeit einige Ergebnisse von Ref. 67 in Kurzfassung.

Autorenverzeichnis

Akashi, H.	1
Aleksandrova, L.S.	2,3
Alexandrowa, L.Ss.	s. Aleksandrowa, L.S.
Alpert, S.	49
Anashkina, N.V.	60
Bebikh, G.F.	4
Beck, T.M.	66
Belinskaya, F.A.	35
Bessonova, L.V.	61
Breger, A.Kh.	46
Bregman, J.I.	5,6,7
Burford, F.A.	19
Chmutov, K.V.	3,31
Daul, G.C.	8
Davies, R.V.	20,21,22
Deane, A.M.	9,23
Doake, G.O.	11
Drake, L.R.	38
Elovich, S.Yu.	2,3,10
Ficken, G.E.	24,25
Fletcher, T.L.	51
Freedman, L.D.	11
Galkina, N.K.	12
Glesner, Wm.K.	37,38,39,40
Gordievskii, A.V.	46
Grizik, A.A.	45
Gur'yanova, I.V.	4
Hanabusa, S.	1
Higgins, I.R.	41
Jelowitsch, Ss.Ju.	siehe Elovich, S.Yu.

Kennedy, J.	9,13 bis 30
Kiseleva, E.D.	31
Kressman, T.R.E.	32,33
Krupnova, V.N.	31
Komissarova, L.N.	44
Kuskov, V.K.	4
Kuznetsova, G.P.	44,45
Lane, E.S.	26,34
Losev, I.P.	52-56,59,62,64,65
Lu, Hsiang-Jao	59,62,64
Ly, Syan-Zhao	siehe Lu, Hsiang-Jao
Makarova, S.B.	57,63,64,65
Marriot, J.	30
Martin, G.J.	49
Materova, E.A.	35,36
McMaster, E.L.	37,38,39,40
Misumi, T.	50
Murata, Y.	5
Nefedova, G.Z.	63,64
Neill, W.J.	41
Nemirovskaya, E.M.	47
Nikashina, V.A.	42,46
Oda, R.	1
Ogawa, Sh.	50
Panchenkov, G.M.	43
Persoz, J.	67
Plyushchev, V.E.	44,45,48
Polevadov, A.P.	46
Reid, J.D.	8
Reinhardt, R.M.	8
Robinson, B.K.	21,22,26
Rosset, R.	67,68
Sammes, P.G.	9,19
Seko, M.	50

Senyavin, M.M.	12,42,46,47
Sharapova, N.P.	10
Shchipakina, N.K.	47
Slovokhatova, N.A.	42
Small, H.	22,27
Ssenjawin, M.M.	Senyavin, M.M.
Stepin, B.D.	48
Sullivan, M.J.	49
Sumita, Y.	50
Tartakovskaya, A.M.	48
Taylor, M.E.	51
Tevlina, A.S.	52,54-58,60-64
Toy, A.D.F.	66
Trostyanskaya, E.B.	52-65
Tschmutov, K.W.	s. Chmutov, K.V.
Tye, F.L.	32,33
Vinogradov, V.M.	60
Walsh E.N.	66
Wheeler, V.J.	28,29,30

Stichwortverzeichnis

Actiniden	21
Affinitätsreihen	s. Selektivität
Aluminium	28
Alumosilicagel	43
Amminomethanphosphonat-Harze	18,21,24,25
Ammonium	6,66
Austauschkonstanten	10,36, 67,68
AV-16 (Anionenaust.)	42
Barium	14,67
Baumwolle	8
Beryllium	28,30,67,68
Bestrahlung ( $\beta$ )	31,42,46
Bestrahlung ( $\gamma$ )	42,46
Blei	28,67,68
Cadmium	28,67
Calcium	21,22,28,30,66
Cäsium	10,12,30,44,45
Chrom	41
CM-12 (Kationenaust.)	52
Dowex A-1	68
Duolite C-60	51
Duolite C-63	67,68
Duolite C-65	41
EDE-10 (Anionenaust.)	42
Eisen(III)	13,14,15,19,20,21,22,28,41
Elutionsgeschwindigkeit	3
Elutionsreihen	s. Selektivität
Elektrochem. Eigensch.	35,36,58
Glasanalyse	12,47
Herstellung P-haltiger Austauscher	1,4,7,8,14-18,24-26,32-34, 37-40,50,54-57,60-65
$\alpha$ -Hydroxyphosphonsäuren	34

Infrarotspektren	9,23
Ionenaustausch-Membrane	35,36,55,58,60
Isothermen	2,13
Isotopentrennung (Ii)	43
Kalium	5,6,7,12,30,44,45,47,48
KB-4 (Kationenaustauscher)	42,46
KF, KF-1	31,59
KFU	36
Kinetik	3,10
KN (Kationenaustauscher)	44,45
Kobalt	2,3,13,15,21,67
Komplexbildende Harze	18,20-26,28,29,30; (s.a. nicht- ionische Harze)
KU-1	31,42,43,44,45,46
KU-2	2,3,10,31,36,42,43,46
Kupfer	2,3,21,22,25,28,66,67
Lanthan	14,19,21,22,28
Lithium	5,6,13,15,30,44,45
Lyotrope Reihe	s. Selektivität
Magnesium	66,67
Mangan(II)	28,67
MSF, MSF-3 (Kationenaust.)	44,45
Nalcite X-219 (Kationenaust.)	5,6,7,29,30
Natrium	5,6,7,10,14,21,22,30,44,45,47,49,66
Nichtionische Harze	9,13,14,15,16,17,19
Nickel	41,67
Niob	19
phenolische OH-Gruppen	10,30
pH-Wert	5,6,8,12,30,31,44,45,47,48,66
Phosphonocarboxylharze	21,25
Phosphinsäure-Harze	4,5,63
Phosphonsäure-Harze	1,5,6,11,20,21,30,32,53,58,59,66, 67,68
Phosphoniumverb., quart.	64,65
Plutonium	41
PM-52 (Kationenaust.)	6

Quecksilber	28
Quellfähigkeit	31,46,53,54,55
Ratte	49
Review	11,52,53,54,56
RF (Kationenaustauscher)	2,3,10,12,30,35,36,42-48,52,55,61
Rubidium	12,30,44,45,48
SBS, SBS-2 (Kationenaust.)	31,36,42,43,44,45
SBSR, SBV (Kationenaust.)	44,45
Selektivität	5,6,7,10,14,19,20,22,28,29,30,35, 36,47,48,53,67,68
SF-1, SF-2 (Kationenaust.)	62
Silber	30
Spaltprodukte	19
Strahlenbeständigkeit	31,42,46
Strontium	28,30,67
Sulfonierte Kohle	43
Synergismus	9,19
Temperatureinfluß	2,3,48
Titrationenkurven	5,6,8,10,26,31,34,36,46,52,62,66
Thorium	14,19,21,22
Uran	9,13-15,19-22,27,28,41,67,68
Vernetzungsgrad	5,6,30
Wärmetönung	2
Zink	28,67
Zirkonium	19

Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1 Austausch von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  am Kationenaustauscher RF bei 20, 40 und  $75^{\circ}\text{C}$
- Abb. 2 Temperaturabhängigkeit des Austausches von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  an RF und von  $\text{Cu}^{2+}$  an KU-2
- Abb. 3 Elution von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  bei gemeinsamer Aufgabe auf RF-Säulen. Einfluß der Säulenlänge auf die Zonenfront.
- Abb. 4 Elutionskurven für  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  bei  $40^{\circ}\text{C}$  aus einer RF-Säule. Einfluß der Elutionsgeschwindigkeit.
- Abb. 5 Elutionskurven für  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ . Einfluß der Korngröße des Austauschers RF.
- Abb. 6 Titrationskurve eines phosphonsauren Kationenaustauschers
- Abb. 7 Titrationskurven für die Austauscher Nalcite X-219 und PM-52
- Abb. 8 Abhängigkeit der Selektivität von Nalcite X-219 vom pH-Wert
- Abb. 9 Abhängigkeit der Selektivität von Nalcite X-219 von der Beladung
- Abb. 10 Abhängigkeit der Ionenaustausch-Konstanten  $K_c$  vom Grad der Sättigung B des Austauschers RF für das System  $\text{Cs}^+ - \text{H}^+$
- Abb. 11 Abhängigkeit der Ionenaustausch-Konstanten  $K_c$  vom Grad der Sättigung B des Austauschers RF für das System  $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$  bei pH 7,5
- Abb. 12 Verteilungskoeffizienten von  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  zwischen Diallylphosphat-Harz und  $0,2n \text{HNO}_3$ .
- Abb. 13 Verteilungskoeffizienten  $K_D$  von  $\text{UO}_2^{2+}$  als Funktion des Wasser- und TBP-Gehaltes von Aceton
- Abb. 14 Adsorption von  $\text{LiCl}$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  an ein Triallylphosphat-Harz in Abhängigkeit von ihrer Konzentration in Aceton

Abb. 15 Potentiometrische Titrationskurven von KF-1 nach  $\beta$ -Bestrahlung in dest. Wasser

1) vor der Bestrahlung

2)  $1,1 \times 10^{23}$  eV/g

3)  $2,2 \times 10^{23}$  eV/g

Abb. 16 Änderung der Quellfähigkeit von Kationenaustauschharzen nach  $\beta$ -Bestrahlung in dest. Wasser als Funktion der Bestrahlungsdosis (KU-1, SBS-2, RF)

Abb. 17 Durchbruchskurven für U, Pu, Fe, Cr und Ni aus  $0,46\text{m SO}_4^{2-}$  durch eine Duolite C-65 Säule

Abb. 18 Elutionskurven für Na und K aus einer RF-Kationenaustauscher-Säule mit HCl

Abb. 19 Elutionskurve von  $^x\text{Na} + ^x\text{K}$  aus einer RF-Säule mit  $0,2\text{n HCl}$

Abb. 20 Elutionskurven für K und Rb aus dem Kationenaustauscher RF

Abb. 21 Potentiometrische Titration von phosphorhaltigen und sulfonsauren Ionenaustausch-Harzen (RF, CM-12, Nalcite X-219)

Abb. 22 Abhängigkeit der Kapazität von Duolite C-63 für zweiwertige Kationen von deren Konzentration in Lösung.