

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 81106784.2

Int. Cl.³: **G 21 F 9/00**

Anmeldetag: 31.08.81

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.03.83
Patentblatt 83/10

Anmelder: Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH,
Weberstrasse 5, D-7500 Karlsruhe 1 (DE)

Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT

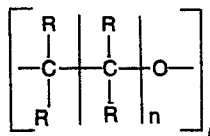
Erfinder: Blasius, Ewald, Prof. Dr., Ing., Leberstrasse 6,
D-6600 Saarbrücken (DE)
Erfinder: Nilles, Karl-Heinz, Dipl.-chem., Schüren 32,
D-6670 St. Ingbert (DE)

Verfahren zum Abtrennen von Cäsiumionen aus wässrigen Lösungen.

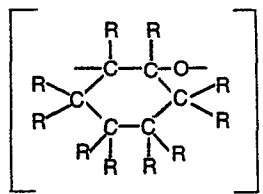
Verfahren zum Abtrennen von Cäsiumionen aus wässrigen Lösungen, das im diskontinuierlichen und/oder im kontinuierlichen Betrieb störungsfrei, selbst bei Anwesenheit größerer Natrium- und Kalium-Ionen-Mengen und ohne Beschränkung auf bestimmte pH-Bereiche der Ausgangs-

lösungen, mit gutem Erfolg ausgeführt werden kann. Die folgenden Verfahrensschritte werden verwendet:

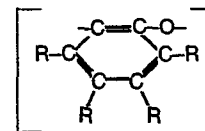
a) Herstellung einer Adduktverbindung eines makrocyclischen Polyethers, bestehend aus mindestens einer Species der Strukturelemente



I



II



III

wobei R = H, Alkyl oder Aryl und n eine der Ziffern 0, 1 oder 2 bedeuten,

mit einer anorganischen komplexen Säure bzw. deren Salzen, bestehend aus einem mehrwertigen Element der dritten oder fünften Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems als Zentralatom und mehreren Atomen eines Elementes der siebten Hauptgruppe oder mehreren Phenyl- bzw. Cyano-Resten als Liganden in einem polaren organischen Lösungsmittel, – ausgenommen die Herstellung eines Adduktes aus Dibenzo-18-Krone-6 mit Natriumtetraphenylborat (DB-18-C-6/NaTPB)–

b) Inkontaktbringen der Cäsiumionen enthaltenden wässrigen Lösung mit der Adduktverbindung aus a) zur Extraktion des Cäsiums aus der wässrigen in die organische Phase und

c) Abtrennen der mit Cäsiumionen beladenen, organischen Phase von der cäsiumfreien oder nur noch geringe Mengen Cäsium enthaltenden wässrigen Lösung.

Es wurden Extraktionskoeffizienten für Cäsium von bis zu 30 erreicht.

EP 0 073 263 A1

Verfahren zum Abtrennen von Cäsiumionen aus wäßrigen Lösungen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen von Cäsiumionen aus wäßrigen Lösungen.

Die Aufarbeitung und Verfestigung von mittelradioaktiven, wäßrigen Abfällen (MAW), wie sie beispielsweise als Abfall-Lösungen, -Konzentrate oder -Schlämme bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrenn- und/oder -Brutstoffe anfallen, wird durch die Gegenwart geringer Mengen der Cäsiumisotope ^{134}Cs und ^{137}Cs erschwert. Cäsium verdampft merklich beim Verglasen von MAW und wird auch aus den für die Endlagerung bestimmten Verfestigungsprodukten (Glas-, Zement- und Bitumenblöcke) leicht ausgelaugt. Eine selektive Abtrennung des Cs würde die Weiterverarbeitung mittelaktiver Abfälle erheblich erleichtern. Darüber hinaus erhielte man bei gleichzeitiger Abtrennung von ^{90}Sr aus dem MAW niedrigradioaktive, wäßrige Abfälle (LAW = low active waste), da nach relativ kurzer Abklingzeit praktisch die gesamte Aktivität von den verhältnismäßig langlebigen Radionukliden ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30\text{a}$) und ^{90}Sr ($t_{1/2} = 26\text{a}$) herührt.

Die Abtrennung von Cs und Sr erfolgte nach den bekannten Verfahren hauptsächlich durch Mitfällungsreaktionen. Die Mitfällung lieferte für Sr und Cs jedoch keine befriedigenden DF-Werte *). Deshalb wurden andere Verfahren

*) DF = Dekontaminations-Faktor

gesucht, die eine selektive Abtrennung der beiden Radionuklide - gemeinsam oder einzeln- ermöglichen.

Die bisher für Cs^+ -Ionen entwickelten Extraktionsverfahren sind für die Abtrennung von Cs^+ aus einem typischen MAW, wie ihn nachstehende Tabelle zeigt, mit seinem hohen Gehalt an NaNO_3 und freier Salpetersäure nicht geeignet.

Inhaltsstoffe (stark saurer MAW)	Konzentration g/dm^3
Salpetersäure	64 (1 mol/dm^3)
Natriumnitrat	42,5 (0,5 mol/dm^3)
Uran	1,0
Blei	0,8
Calcium	0,2
Magnesium	0,2
Eisen	0,15
Ruthenium	0,07
Kalium	0,05
Zink	0,05
Kupfer	0,04
Mangan	0,02
Chrom	0,02
Nickel	0,01
Zirkonium	0,005
Cäsium	0,004
Cer	0,004

- 3 -

Strontium	0,002
Antimon	0,002
Niob	0,001

Diese Verfahren verwenden meist organische Reagenzien, welche entweder der organischen oder der zu extrahierenden wäßrigen Phase zugesetzt werden. Diese Reagenzien würden jedoch bei Kontakt mit dem in der Tabelle in seiner wesentlichen Zusammensetzung beschriebenen MAW entweder hydrolytisch oder oxidativ zerstört oder durch Protonierung unwirksam gemacht. Auch die in diesem Milieu sehr beständigen und Cs^+ -selektiven Heteropolysäuren, die in Nitrobenzol als Lösungsmittel eingesetzt werden (z.B. 12-Molybdätophosphorsäure, HPMo), sind in dieser Form für die kontinuierliche Cs^+ -Extraktion aus dem als Beispiel beschriebenen MAW nicht verwendbar, da sie wegen ihrer guten Wasserlöslichkeit stark ausbluten. Sie müßten ständig ersetzt werden. Das im Falle der HPMo dabei in größeren Mengen in den MAW gelangende Molybdän würde zudem die Weiterverarbeitung des MAW (Verglasung) stören. Schließlich besteht, abhängig von der Cs^+ -Konzentration des MAW und der Heteropolysäurekonzentration in der Nitrobenzolphase, die Gefahr der Niederschlagsbildung, was zu erheblichen Störungen in einer kontinuierlich arbeitenden Anlage führen könnte.

Im Gegensatz zu den bisherigen Extraktionsmitteln für Cs^+ besitzen Dibenzo-Kronenether eine sehr geringe

Wasserlöslichkeit und eignen sich somit (wenigstens zum Teil) für den Einsatz im kontinuierlichen Extraktionsbetrieb.

Da Kronenether Neutralliganden darstellen, wird bei der Extraktion auch das Anion mitextrahiert. Dieses hat jedoch einen entscheidenden Einfluß auf den Extraktionskoeffizienten. So lassen sich einfache Cäsiumsalze (Chlorid, Nitrat) mit Kronenethern in polaren Lösungsmitteln nur sehr schlecht extrahieren (mit Ausnahme von Nitromethan- und Nitrobenzol-Lösungen). Man ging deshalb dazu über, Kronenether mit bekannten Cs^+ -spezifischen Reagenzien zu kombinieren (diese enthalten voluminöse, polarisierbare Anionen). Dies geschah bisher in der Form, daß man diese Reagenzien der zu extrahierenden wäßrigen Phase zusetzte (meistens Pikrinsäure) und mit Kronenethern (meist DB-18-C-6 bzw. Dicyclohexyl-18-C-6) in polaren Lösungsmitteln (meist Nitrobenzol) extrahierte.

J. Rais und P. Selucký schlugen zur Abtrennung von Cs^+ aus nuklidhaltigen Lösungen zwei Extraktionssysteme vor, welche DB-18-C-6 in Verbindung mit Dipicrylamin bzw. Natriumtetraphenylborat verwenden (CS-PS 149.403, CS-PS 149.404).

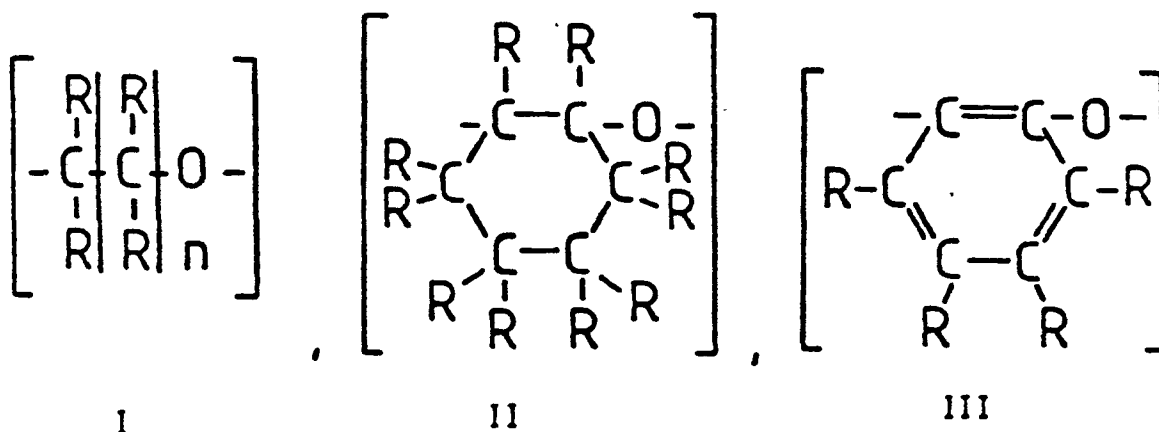
Diese Verfahren sind jedoch beschränkt auf alkalische Cs^+ -Lösungen (p_{H} 11 bis 13): Dipicrylamin wird im sauren Bereich protoniert, Natriumtetraphenylborat hydrolysiert. Die beiden Verfahren funktionieren nur gut

in Abwesenheit größerer Na^+ - und K^+ -Mengen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Abtrennung von Cäsiumionen aus wäßrigen Lösungen bereitzustellen, das im diskontinuierlichen und /oder im kontinuierlichen Betrieb störungsfrei, selbst bei Anwesenheit größerer Natrium- und Kaliumionenmengen und ohne Beschränkung auf bestimmte pH-Bereiche der Ausgangslösungen, mit gutem Erfolg ausgeführt werden kann.

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung in überraschend einfacher Weise gelöst durch die Verfahrensschritte

- a) Herstellung einer Adduktverbindung eines makrocyclischen Polyethers, bestehend aus mindestens einer Species der Strukturelemente



wobei $\text{R} = \text{H}$, Alkyl oder Aryl und n eine der Ziffern 0, 1 oder 2 bedeuten,

mit einer anorganischen komplexen Säure bzw. deren Salzen, bestehend aus einem mehrwertigen Element der dritten oder fünften Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems als Zentralatom und mehreren Atomen eines Elementes der siebten Hauptgruppe oder mehreren Phenyl- bzw. Cyano-Resten als Liganden in einem polaren organischen Lösungsmittel, - ausgenommen die Herstellung eines Adduktes aus Dibenzo-18-Krone-6 mit Natriumtetraphenylborat (DB-18-C-6/NaTPB)-

- b) Inkontaktbringen der Cäsiumionen enthaltenden wäßrigen Lösung mit der Adduktverbindung aus a) zur Extraktion des Cäsiums aus der wäßrigen in die organische Phase und
- c) Abtrennen der mit Cäsiumionen beladenen, organischen Phase von der cäsiumfreien oder nur noch geringe Mengen Cäsium enthaltenden wäßrigen Lösung.

Im Gegensatz zu dem Verfahren gemäß der CS-PS 149.404 gestattet die Verwendung von DB-21-C-7/NaTPB auch Extraktionen aus stark sauren Lösungen wie dem genannten MAW mit seinem hohen Na^+ -Gehalt. Dabei wird die Zersetzung des NaTPB durch Verwendung eines 100 %-igen Kronenether-Überschusses und Überführung der Adduktphase in die K^+ -Form zwar nicht verhindert, so doch stark verlangsamt. So waren nach Durchsatz von 1 l MAW durch eine Vorlage von 40 ml einer 0,018 mol/l DB-21-C-7/KTPB (2 : 1)-Adduktlösung in

- 7 -

Nitrobenzol bei einer Gesamtdauer von 6 h erst 30 % des eingesetzten NaTPB hydrolysiert. Nach insgesamt 50 h Kontaktzeit mit dem MAW waren jedoch bereits 71 % des NaTPB hydrolytisch zersetzt. Daher erscheinen Addukte mit NaTPB oder NaTPCB für Extraktionen mit kontinuierlicher Verfahrensweise aus stark sauren MAW-Lösungen nicht geeignet, zumal der Preis für NaTPB (Handelsname Kalignost) sehr hoch ist (100g = 200 DM). Natriumtriphenylcyanoborat NaTPCB (Handelsname Cäsignost) ist noch teurer. Ihr Einsatz dürfte daher hauptsächlich auf schwach saure bis stark alkalische MAWs beschränkt sein. Einfache Batch-Extraktionen aus stark sauren MAW's ($p_H < 1$) sind aber durchaus ausführbar, wie aus dem vorstehenden Beispiel entnommen werden kann. Als Lösungsmittel eignen sich besonders Nitrobenzol und 1,2-Dichlorethan. Während NaTPB in Nitrobenzol oder Nitromethan auch ohne DB-21-C-7 bereits sehr hohe D-Werte für die Cs-Extraktion aus stark alkalischen MAW-Lösungen hohen Na^+ -Gehalts liefert, ist eine Extraktion mit z.B. 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel nur bei Anwesenheit von DB-21-C-7 möglich. Wie das entsprechende Beispiel zeigt, liegt der D-Wert für die Extraktion mit NaTPB in Nitrobenzol höher bei Abwesenheit des Kronenethers. Dies liegt daran, daß die etwas geringere Cs-Selektivität von DB-21-C-7 der hohen Cs-Selektivität des NaTPB entgegenwirkt (Anti-Synergismus). Bei DB-18-C-6 führt dies sogar soweit, daß keine Extraktionen aus Lösungen höheren Na^+ -Gehaltes mehr möglich sind (vgl. CS-PS 149.404).

Die entscheidenden Vorteile der Kombination NaTPB/DB-21-C-7 gegenüber reinem NaTPB sind nun folgende:

1. Das Ausbluten des sowohl in Nitrobenzol als auch in H_2O gut löslichen NaTPB wird durch DB-21-C-7 weitgehend verhindert. Dadurch entstehen geringere Kosten und ein Einsatz im kontinuierlichen Extraktionsbetrieb wird möglich.
2. Die (zu) hohe Cs-Selektivität des NaTPB wird durch Zusatz von DB-21-C-7 herabgesetzt. Dies hat jedoch zur Folge, daß eine effektive Rückextraktion mit KNO_3 -Lösungen möglich wird ($\bar{D} = 30$), wohingegen bei alleiniger Verwendung von NaTPB die Rückextraktion bei weitem nicht vollständig verläuft ($\bar{D} = 1$).
3. Außer Nitrobenzol können auch Chloroform oder 1,2-Dichlorethan verwendet werden.

Im Vergleich zur Kombination NaTPB/DB-18-C-6 (CS-PS 149.404) ergeben sich folgende Vorteile:

4. Cs^+ -Extraktionen aus MAW-Lösungen hohen Na^+ -Gehaltes (im Beispiel 1,5 mol/l $NaNO_3$) werden ermöglicht.
5. Das Extraktionsmittel NaTPB befindet sich von Anfang an zusammen mit dem Kronenether in der organischen Phase.

6. Addukte mit DB-21-C-7 sind generell besser in den genannten organischen Lösungsmitteln löslich als solche mit DB-18-C-6, was höhere Adduktkonzentrationen und damit höhere Beladung mit Cs^+ ermöglicht.

Die DB-21-C-7/NaTPB oder DB-21-C-7/NaTPCB-Adduktlösungen lassen sich durch direktes Auflösen der Einzelkomponenten bzw. durch Wiederauflösen eines durch Fällung aus homogener Lösung (z.B. Dioxan/ H_2O oder Methanol/ H_2O) oder durch Eindampfen einer die beiden Komponenten in stöchiometrischen Verhältnissen enthaltenden Lösung (z.B. Aceton) gewonnenen festen Addukts herstellen..

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in den vier Ausbildungs-Varianten zu sehen, die sich dadurch ergeben,

- I. daß die Adduktverbindung gelöst in einem organischen Lösungsmittel aus der Gruppe Nitrobenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,2-Dichlorethan, oder
- II. als flüssige Ionenaustauscher-Phase auf Kieselgel (als Trägermaterial), oder
- III. als feste Ionenaustauscher-Phase (in lösungsmittelfreier, fester Form) auf Kieselgel oder Aluminiumoxid (als Trägermaterial), oder
- IV. daß die Adduktverbindung nach Entfernung des organischen Lösungsmittels direkt in fester Form als stationäre Phase verwendet wird.

Eine vorteilhafte Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der Adduktverbindung 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexa-oxa-cyclo-octadeca-2,11-dien (Dibenzo-18-krone-6, abgekürzt DB-18-C-6) oder 2,5,8,15,18,21-hexa-oxa-tricyclo $[20.4.0.0^{9,14}]$ -hexacosan (Dicyclohexyl-18-krone-6, abgekürzt DC-18-C-6) oder höhere Homologen hiervon mit bis zu 30 Ringatomen, davon 10 O-Atomen, oder Benzo-15-krone-5 (B-15-C-5) verwendet. Als anorganische komplexe Säure, bestehend aus einem Element der o.g. Elementgruppen des Perioden-Systems als Zentralatom und aus Halogenliganden, kann Hexa-chloro-antimon(V)-säure $H^+[SbCl_6]^-$ bzw. deren Salze $M^+[SbCl_6]^-$ oder Hexa-chloroantimonat(V)-dioxanate $M^+[SbCl_6]^-$ -Dioxan, wobei $M^+ = Na^+, K^+, NH_4^+$ oder Tl^+ bedeutet, verwendet werden.

Eine besonders günstige Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht die direkte Herstellung der Addukt-lösungen durch Auflösen der einzelnen Komponenten. Dies kann in Nitrobenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,1,2,2,-Tetrachlorethan oder 1,2-Dichlorethan im Molverhältnis makrocyclischer Polyether zu Komplexsäure bzw. Komplexsalz wie $\geq 1 : 1$ geschehen oder gemäß den Verfahrensschritten:

- a) Herstellung einer Lösung von beispielsweise $M^+[SbCl_6]^-$ in Salzsäure, wobei $M^+ = Na^+, K^+, NH_4^+$ bedeutet,
- b) Fällung eines 1,4-Dioxanates des Komplexsalzes (Dioxan-Addukt),

c) Herstellung der Kronenether-Adduktlösung durch Lösen von beispielsweise DB-21-C-7 und $M^+ [SbCl_6]^-$ -Dioxanat in einem polaren organischen Lösungsmittel. Beim Auflösen der beiden Komponenten erfolgt Überführung des Dioxan-Adduktes in das DB-21-C-7-Addukt durch Basenaustausch, beispielsweise am Sb(V). (Dioxan kann formal als 6-Krone-2 bezeichnet werden).

Die Dioxan / $M^+ [SbCl_6]^-$ -Addukte sind im Gegensatz zu den wesentlich schwerer zugänglichen reinen Salzen $M^+ [SbCl_6]^-$ ($M^+ = K^+, NH_4^+$) nicht hydrolyseempfindlich und somit sehr leicht zu handhaben.

Die Herstellung der Lösungen von mit komplexen Salzen bzw. deren Salzen gewonnenen Addukten kann jedoch auch erfolgen durch Extraktion der Komplexsäure aus (6-10 mol/l) Salzsäure mit einem Kronenether, gelöst in Nitrobenzol oder 1,2-Dichlorbenzol oder 1,1,2,2-Tetrachlorethan oder 1,2-Dichlorethan, bei einem Molverhältnis

Kronenether zu Komplexsäure wie $\geq 1 : 1$ oder

durch eine derartige Extraktion und anschließender Überführung in die entsprechende M^+ -Beladungsform durch Inkontaktbringen der Adduktlösung mit einer wässrigen M^+ -Salzlösung, wobei $M^+ = Na^+, K^+, NH_4^+$ und Tl^+ bedeutet.

Die Herstellung der Kronenether-Adduktlösungen über das Dioxan-Addukt hat neben dem direkten Auflösen der in fester Form vorliegenden Einzelkomponenten und der leichten Handhabung folgende Vorteile:

- die Adduktlösung braucht erst bei Bedarf hergestellt zu werden,
- es entfällt die Überführung der durch Extraktion erhaltenen Kronenetheradduktlösung in die entsprechende M^+ -Beladungsform, da das entsprechende M^+ -Ion bereits in den $M^+[SbCl_6]^-$ -Dioxanaten enthalten ist,
- eventuelle Verluste an Hexachloroantimonat(V) (Hydrolyse) können mit Hilfe des Dioxan-Adduktes leicht ausgeglichen werden, wodurch das ursprüngliche Kronenether : $M^+[SbCl_6]^-$ -Verhältnis ($\geq 1 : 1$) wiederhergestellt wird.

Die Herstellung der Adduktlösung, im Falle der Verwendung von Dibenzo-Kronenether/ $M^+[SbCl_6]^-$ -Addukten, kann auch durch Wiederauflösen einer durch

- a) Extraktion von $H^+[SbCl_6]^-$ aus 6 - 10 M Salzsäure mit einer Dibenzo-Kronenether/Dichlormethan-Lösung, Behandeln der Dichlormethan-Phase mit einer wässrigen M^+ -Chloridlösung, wobei $M^+ = Na^+, K^+$ oder NH_4^+ bedeutet, Abtrennen der wässrigen Phase von der Dichlormethan-Phase, Trocknen und Eindampfen der Dichlormethan-Phase erhaltenen, festen oder öligen Adduktverbindung oder
- b) nach a) und Umfällen über das entsprechende Etherat mit Diethylether oder Dioxan in kristallinem Zustand erhaltenen Adduktverbindung oder

c) Fällung mit Hilfe einer $\text{H}^+[\text{SbCl}_6]^-$ -Lösung in Salzsäure aus einer klaren Lösungsmischung eines Dibenzokronenethers mit einer wäßrigen M^+Cl^- -Lösung in kristallinem Zustand erhaltenen Adduktverbindung erfolgen.

Die Herstellung der Adduktlösung auf dem Umweg über die zuvor in festem Zustand gewonnenen Adduktverbindungen und Auflösen der festen, gut dosierbaren Addukte nach Bedarf bringt den Vorteil mit sich, daß die Addukte, in stabiler Form gelagert, direkt in der gewünschten M(I)-Beladungsform zur Verwendung kommen.

Zur Herstellung einer festen Ionenaustauscher-Phase (in lösungsmittelfreier, fester Form) auf Kieselgel oder Al_2O_3 (als Trägermaterial) werden die Komplexsäure (Komplexsalz)-Kronenether-Addukte, beispielsweise $\text{X}^+[\text{SbCl}_6]^-$ -Polyether-Addukte, wobei $\text{X}^+ = \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ oder Tl^+ bedeutet, aus ihren Lösungen in Aceton, Dichlormethan, Chloroform oder 1,2-Dichlorethan auf das Trägermaterial aufgebracht.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind außer den Kronenether-Addukten mit $\text{H}^+[\text{SbCl}_6]^-$ und deren Salzen auch Adduktverbindungen aus DB-21-C-7 und Natrium- oder Kaliumtetraphenylborat im Verhältnis 2 : 1, aus einem Kronenether und Natrium- oder Kalium-triphenylcyanoborat (NaTPCB oder KTPCB) oder aus Kronenether und Tetrajodoquecksilbersäure $\text{H}_2[\text{HgJ}_4]$ bzw. deren Na^- , K^- oder NH_4^+ -Salze oder aus Kronenether und Tetrajodobismutsäure $\text{H}[\text{BiJ}_4]$ bzw. deren Salze brauchbar,

die Adduktverbindungen mit $[\text{HgJ}_4]^{--}$ -Komplexen und $[\text{BiJ}_4]^-$ -Komplexen jedoch jeweils nur unter Einhaltung bestimmter Verfahrensbedingungen.

$\text{H}_2[\text{HgJ}_4]^*$ bzw. $\text{H}[\text{BiJ}_4]$ und deren Salze bilden mit DB-21-C-7 1 : 1-Addukte, wobei die entsprechenden Adduktlösungen ähnlich wie die der Hexachloroantimonate(V) durch Extraktion oder direktes Auflösen der Einzelkomponenten oder durch Wiederauflösung eines durch Fällung erhaltenen Adduktes hergestellt werden können. Für die Herstellung von Adduktlösungen mit Tetrajodomercuraten sind alle oben genannten Lösungsmittel geeignet. Für Addukte mit Tetrajodobismutaten(III) zeigt nur Nitrobenzol ein ausreichendes Lösungsvermögen.

In Abwesenheit von DB-21-C-7 oder eines anderen Kronenethers sind $\text{H}_2[\text{HgJ}_4]$ und ihre Salze in den genannten Lösungsmitteln nicht oder nur minimal löslich. Lösungen von $\text{H}[\text{BiJ}_4]$ in Nitrobenzol sind zwar bereits als Extraktionsmittel für Cs^+ beschrieben worden (M.Kyrš, S. Peděšva, Anal. Chim. Acta 27 (1962) 183), jedoch nicht in Kombination mit einem Kronenether.

Die Tetrajodobismutsäure bzw. ihre Salze bluten jedoch in Abwesenheit des Kronenethers stark aus und werden in oxidierendem Milieu schnell zerstört. Bei Verwendung eines Kronenetherüberschusses und Verwendung der K^+ -Form wird ein Ausbluten verhindert bzw. die oxidative Zerstörung zurückgedrängt.

*) Die mit einer wässrigen Lösung in Kontakt stehende Adduktlösung enthält in Wirklichkeit das $[\text{HgJ}_3]^-$ -Ion.

Addukte von DB-21-C-7 mit Tetrajodomercurat und Tetrajodobismutat sind jedoch für Extraktionen aus dem als Beispiel aufgeführten MAW nicht einsetzbar (Bildung von J_2 , HgJ_2 bzw. BiJ_3).

Die Störung wird verursacht durch Fe(III) und vermutlich auch durch Ruthenium. Die nachfolgend für diese Addukte aufgeführten Ausführungsbeispiele arbeiten daher mit Ru- und Fe-freien MAW-Lösungen.

Ein Einsatz im kontinuierlichen Extraktionsbetrieb in HNO_3 -sauren Lösungen ist für diese Addukte auch bei Abwesenheit von Fe und Ru nicht möglich.

So war die Cs^+ -Kapazität nach Durchsatz von 1 Liter einer 0,5 mol/l bis 1 mol/l HNO_3 -Lösung durch eine Vorlage von 20 ml einer 0,018 mol/l DB-21-C-7/ $K[BiJ_4]$ -(2 : 1)-Adduktlösung in Nitrobenzol bei einer Gesamtdauer von 6 h auf 77,1 % der eingesetzten Cs-Kapazität gesunken. Nach weiterem Ruhekontakt von ca. 20 h betrug die Cs-Kapazität noch 42,5 % der anfänglichen Kapazität von 0,018 mol Cs/l (Adduktlösung). Die wässrige Phase war durch das freigesetzte Jod braungelb gefärbt.

Der Einsatz der Tetrajodobismutat- und Tetrajodomercurat-Addukte dürfte daher bei kontinuierlicher Verfahrensweise auf nicht oxidierende MAW-Lösungen beschränkt sein. Wie die Beispiele zeigen, lassen sich jedoch mit Fe- und Ru-freien, HNO_3 -sauren MAW-Lösungen durchaus einfache

Batchoperationen mit gutem Erfolg durchführen.

Die Beschreibung der Darstellung der Addukte bzw. ihrer Lösungen erfolgt im jeweiligen Durchführungsbeispiel.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind hauptsächlich darin zu sehen, daß eine Kombination von Kronenethern, beispielsweise von DB-21-C-7, mit Cs^+ -spezifischen Extraktionsmitteln zu einer teilweise beträchtlichen synergistischen Erhöhung des Extraktionskoeffizienten führt, sowohl gegenüber dem des Extraktionsmittels (Komplexsäure bzw. deren Salze) allein als auch gegenüber dem des Kronenethers allein.

Dabei erhöht oder ermöglicht der Kronenether nicht nur die Löslichkeit bekannter Cs^+ -spezifischer (Fällungs-) Reagenzien in bestimmten organischen Lösungsmitteln, sondern verhindert auch fast völlig deren Ausbluten bzw. stabilisiert sie derart, daß sie außerhalb ihres normalen Existenzbereiches (stark saures Medium) eingesetzt werden können (bis $\text{pH} = 13$).

Die mit Komplexsäuren sich bildenden, synergistisch wirkenden Addukte stellen flüssige Austauscher in der H^+ -Form dar mit jeweils einem austauschfähigen Proton.

- 17 -

Andere Beladungsformen der flüssigen Austauscher (z.B. Na^+ -, K^+ -, NH_4^+ -, Tl^+ -Form) können leicht durch Schütteln der H^+ -Form mit der entsprechenden M(I) -Nitrat-Lösung erhalten werden (z.B. die NH_4^+ -Form durch 1-stünd. Schütteln mit 3 mol/l NH_4NO_3 -Lösung oder die K^+ -Form durch Schütteln mit 2 mol/l KNO_3 -Lösung).

Ein weiterer beachtlicher, anwendungsbezogener Vorteil der Erfindung ist der, daß die beladenen Addukte auf einfache Weise durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Rückextraktion der Cäsiumionen aus der organischen Phase mit Alkalimetall- oder Ammonium-Salzlösung regeneriert werden können und danach für eine weitere Chargewiederverwendbar sind. Die nach einer solchen Regenerierung erhaltene, das radioaktive Cäsium enthaltende Salzlösung kann eingedampft werden und das Konzentrat oder der sich bildende Salzkuchen in eine für die Endlagerung geeignete Verfestigungs-Matrix überführt werden. Das Konzentrat bzw. der Salzkuchen kann aber auch dem hochradioaktiven Abfall zugeschlagen werden.

Die Chloroantimonat-Addukte besitzen eine sehr große Löslichkeit in einigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (Dichlormethan, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan) und in 1,2-Dichlorbenzol. Die höchsten Extraktionskoeffizienten für eine einfache Batchextraktion aus MAW werden jedoch in Nitrobenzol erhalten, wie man nachstehender Tabelle für die Adduktkonzentrationen 0,018 und 0,036 mol/l (600-facher bzw. 1200-facher Überschuß des Extraktionsmittels bezogen auf

c_{Cs}^+ im MAW) am Beispiel der Na^+ -Form entnehmen kann:

Lösungsmittel	Extraktionskoeffizient für	
	DB-21-C-7 / $Na[SbCl_6]$	
	0,018 mol/l	0,036 mol/l
Chloroform	20,3	
1,2-Dichlorethan	25,6	54,0
1,1,2,2-Tetrachlorethan	27,9	64,3
1,2-Dichlorbenzol	28,3	68,4
Nitrobenzol	81,8	389,0

Bemerkenswert ist bei diesen Addukten der hohe synergistische Effekt ($S = D_{1,2}/D_1 + D_2$). Für die Chlorkohlenwasserstoffe liegt er bei etwa 1200 (die Chlorantimonate sind ohne den Kronenether nicht in diesen löslich).

Diese Addukte eignen sich ebenfalls für den Einsatz in kontinuierlich arbeitenden Extraktionsanlagen. Als Lösungsmittel für die Addukte sind, abgesehen von ihrer toxischen Wirkung, am besten Tetrachlorethan, Dichlorbenzol und Nitrobenzol (evtl. auch Dichlorethan) verwendbar, wie man nachstehender Gegenüberstellung der für die Extraktion maßgeblichen Lösungsmitelegenschaften entnehmen kann:

Lösungsmittel

Lösungsmitteldaten

	Partialdruck (torr; 25°C)	Dichte (25°C)	DK (25°C)	Flammpunkt (°C)
Dichlormethan	435,8	1,317	8,93	kein
Chloroform	194,8	1,480	4,8	kein
Dichlorethan	83,3	1,246	10,36	13,3
Tetrachlorethan	5,95	1,586	8,2	kein
Dichlorbenzol	1,28	1,300	9,93	66,0
Nitrobenzol	0,284	1,198	34,82	87,8

Dichlormethan und Chloroform scheiden als Lösungsmittel aus, da sie einen zu hohen Dampfdruck besitzen. In Chloroform wird zudem trotz 50 %-igen Kronenetherüberschusses ein stärkeres Ausbluten beobachtet (zu niedrige DK).

Die Addukte von DB-21-C-7 mit Chloroantimonaten(V) lassen sich in fester Form quantitativ isolieren, wenn man gemäß folgenden beispielhaften Arbeitsvorschriften verfährt:

1. 10 cm³ einer H[SbCl₆]-Stammlösung, die man sich herstellt durch Verdünnen von 5 cm³ SbCl₅ (d = 2,35 g/cm³) mit 10 mol/l HCl (10 Teile 37 %-ige HCl + 2 Teile

H₂O) auf 250 cm³, werden 1/2 h mit 20 cm³ Dichlormethan, in welchem 0,5 g DB-21-C-7 gelöst sind, kräftig geschüttelt. (Für diese und die folgenden Operationen verwendet man am besten Weithals-Polyethylen-Flaschen (50 oder 100 cm³) mit Schraubverschluß, die sich leicht in jede Schüttelmaschine einspannen lassen).

Die Dichlormethan-Phase, die das DB-21-C-7 / H[SbCl₆]-Addukt in reiner Form enthält, wird nach vollständiger Entmischung durch die wäßrige Phase hindurch mittels einer Pipette abgehebert, in eine Vorlage mit 10 cm³ der entsprechenden 3 mol/l M⁺Cl⁻-Lösung (bei Tl⁺ mit TlNO₃ oder Tl₂SO₄) überführt und 1/2 h kräftig geschüttelt. Dieser Schritt kann noch einmal wiederholt werden, was sich besonders bei der Herstellung der Na⁺-Form empfiehlt. Die organische Phase, welche die entsprechende M(I)-Beladungsform enthält, wird nach dem Abtrennen von der wäßrigen Phase über MgSO₄ getrocknet und anschließend in einem Rotationsverdampfer eingedampft. Dabei erhält man im Falle der K⁺-, NH₄⁺- und Tl⁺-Form ein festes Produkt, im Falle der H⁺- und Na⁺-Form ein viskoses Öl. Die K⁺-, NH₄⁺- und Tl⁺-Formen können im Prinzip so belassen werden. Man kann sie jedoch auch umfällen, indem man die Rückstände wieder in 5 cm³ Dichlormethan aufnimmt und mit 20 cm³ Diethylether gelbe bis gelborangefarbene Etherate ausfällt, die beim Abtrennen der Lösungsmittelreste bei 120°C den Ether wieder abspalten und dabei in orange-

braune Pulver übergehen. In gleicher Weise läßt sich aus den öligen Rückständen ein gelbes Etherat der H^+ - bzw. Na^+ -Formen fällen, welches bei Abtrennen der Lösungsmittelreste bei $80^{\circ}C$ in ein tiefgelbes Pulver übergeht. Statt des Diethylethers kann zum Umfällen auch Dioxan verwendet werden, wobei man die entsprechenden Dioxanate erhält.

Die so hergestellten Hexachloroantimonat(V)-Addukte sind unbegrenzt haltbar (trockene Aufbewahrung vorausgesetzt) und thermisch beständig (NH_4^+ -Form bis $200^{\circ}C$).

Auf besonders einfache Weise lassen sich die Hexachloroantimonat(V)-Addukte auch durch eine Fällung aus homogener Lösung gewinnen, wenn man gemäß den beiden nachstehenden beispielhaften Vorschriften verfährt. Die Darstellungsmöglichkeiten aus homogener Lösung sind jedoch nicht auf diese Vorschriften beschränkt.

- 2a) In einer Lösung von 0,5 g DB-21-C-7 in 20 cm^3 Dioxan wurde 1 g festes M^+Cl^- , wobei $M^+ = Na^+, K^+, NH_4^+$ bedeutet, durch Zufügen von $5 - 8\text{ cm}^3 H_2O$ und Erwärmen auf $50 - 60^{\circ}C$ vollständig aufgelöst (Lösung I).

Zur Herstellung des Fällungsreagenzes wurden einer ca. $0,4\text{ mol/l } H[SbCl_6]$ -Stammlösung, deren Herstellung durch Verdünnen von $5\text{ cm}^3 SbCl_5$ mit 10 mol/l HCl auf insgesamt 100 cm^3 erfolgte, genau $3,4\text{ cm}^3$

entnommen und mit 35 cm³ 10 mol/l HCl verdünnt (Lösung II).

Lösung II wurde anschließend innerhalb weniger Sekunden unter kräftigem Umrühren in die auf ca. 30°C abgekühlte Lösung I eingetragen, wobei sich ein voluminöser, gelb bis gelborangefarbener Niederschlag des entsprechenden DB-21-C-7 / M[SbCl₆]-Dioxanates absetzte, der nach Abnutschen über eine Glasfritte G 4 und Waschen mit 20 cm³ 10 mol/l HCl im Exsikkator über NaOH getrocknet wurde.

- 2b) In einer Lösung, die aus 5 cm³ der ca. 0,4 mol/l H[SbCl₆]-Stammlösung, 35 cm³ 10 mol/l HCl, 10 cm³ H₂O und 10 cm³ Methanol bestand, wurde 1 g M⁺Cl⁻, wobei M⁺ = Na⁺, K⁺, NH₄⁺ bedeutet, durch Erwärmen aufgelöst. In das noch ca. 30°C warme Lösungsgemisch wurde innerhalb weniger Sekunden eine Lösung von 0,5 g DB-21-C-7 in 10 cm³ Methanol unter kräftigem Rühren eingetragen, wobei ein voluminöser, gelber bis gelbbrauner Niederschlag gebildet wurde. Nach 15 minütigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde das kristalletherfreie DB-21-C-7 / M[SbCl₆]-Addukt gemäß 2a) isoliert.

Die nach den Vorschriften 1,2a) und 2b) gewonnen Addukte können, in Aceton oder Dichlormethan gelöst, unter vollständiger Entfernung des Lösungsmittels auf Kieselgel aufgezogen werden.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde gleichzeitig eine Methode zur vereinfachten Darstellung der sonst wesentlich schwerer zugänglichen $M^+[SbCl_6]^-$ -Salze, wobei $M^+ = K^+, NH_4^+$ bedeutet, entwickelt. Diese ließen sich nämlich, ähnlich wie die Kronenetheraddukte auf besonders einfache Weise als Dioxanaddukte isolieren, wenn gemäß nachstehender Vorschrift verfahren wurde.

Man pipettiert $2\text{ cm}^3\text{ SbCl}_5$ (0,0157 mol) in 30 cm^3 10 mol/l HCl und bringt darin 1,8 g NaCl oder 1,3g NH_4Cl oder 1,3g KCl durch Erhitzen in Lösung. Man läßt auf ca. 60°C abkühlen und setzt unter Rühren 5 cm^3 Dioxan zu, wobei sofort ein farbloser, voluminöser Niederschlag gebildet wird. Man läßt im Eisbad abkühlen und trennt das entsprechende Addukt über eine Glasfritte G 4 ab, wobei zunächst mit 10 cm^3 10 mol/l HCl und anschließend mit 20 cm^3 Dichlormethan gewaschen wird. Nach 15 min. Trockensaugen wird das Addukt 24 h im Exsikkator über NaOH getrocknet. Man erhält auf diese Weise Dioxanaddukte im Verhältnis $M[SbCl_6]:\text{Dioxan}$ wie 1 : 2. Sie sind sehr gut löslich in H_2O , wobei auch in Gegenwart von viel H_2O Hydrolyse erst einsetzt nach ca. 10 Minuten beim K^+ -Salz und erst nach mehreren Stunden beim NH_4^+ -Salz, desweiteren in Nitromethan und Nitrobenzol. In chlorierten Kohlenwasserstoffen sind sie wenig löslich, jedoch gut in Gegenwart von DB-21-C-7, wobei man gelb gefärbte Lösungen erhält. Wegen der guten Wasserlöslichkeit und der ver-

zögerten Hydrolyse ist es möglich, beim kontinuierlichen Extraktionsbetrieb mit DB-21-C-7 / Hexachloroantimonat-Adduktlösungen aufgetretene Verluste an Hexachloroantimonat wieder auszugleichen, indem man das entsprechende $M[SbCl_6]$ -Dioxan-Addukt der zu extrahierenden wäßrigen Phase zusetzt (leichte Phase), aus der es dann in die organische Phase (schwere Phase) unter Wiederherstellung des ursprünglichen Molverhältnisses extrahiert wird.

Die $M[SbCl_6]$ -Dioxan-Addukte können auch, in H_2O gelöst, als Cs^+ -spezifische Fällungsreagenzien in der qualitativen Analyse eingesetzt werden. Dabei stören im Gegensatz zu einigen anderen Cs^+ -spezifischen Reagenzien (z.B. Kalignost, Cäsignost, Heteropolysäure, $H_2[PtCl_6]$, Pikrinsäure) K^+ und NH_4^+ nicht. Ferner sind sie im gesamten pH-Bereich einsetzbar, während die meisten der üblichen Fällungsreagenzien auf bestimmte pH-Bereiche beschränkt sind.

Neben der Anreicherung von Cs^+ -Spuren sind die DB-21-C-7 / Hexachloroantimonat(V)-Addukte auch für Extraktionen von Lösungen größerer Cs^+ -Gehalte einsetzbar. Bei entsprechender Stabilisierung der orga-

- 25 -

nischen Phase (überschüssiger Kronenether) und bei ausreichender Na^+ - und/oder Cl^- -Konzentrationen der zu extrahierenden wäßrigen Phase sind Extraktionen im pH-Bereich 0 bis 7 und bei Verwendung der K^+ -Form auch darüberhinaus durchführbar.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit aller in vorliegender Erfindung aufgeführter Adduktlösungen ist ihr Einsatz als stationäre Phase in der Extraktionschromatographie (Flüssig-Flüssig-Verteilungschromatographie) mit Kieselgel als Trägermaterial.

Schließlich können die festen Addukte direkt als Säulenmaterial in der Ionenaustauschchromatographie eingesetzt werden.

Im folgenden wird die Erfindung durch einige Beispiele sowie durch die Beschreibung der nachfolgenden Figur 1 näher erläutert. Die Erfindung ist jedoch auf die Beispiele nicht beschränkt.

Beispiel 1:

Verwendung einer 0,018 mol/l DB-21-C-7/ $\text{M}^+ [\text{SbCl}_6]^-$ -Lösung. 0,5 dm³ einer 0,018 mol/l Adduktlösung wurden gemäß nachstehenden Vorschriften hergestellt:

- a) 1,7 g Sb_2O_3 (0,012 mol/l Sb(III)) wurden in 100 cm³ 6 mol/l HCl gelöst, mit insgesamt 2,5 g NaNO_2 (0,036 mol/l) durch portionsweises Zufügen oxidiert und nach Beendigung der NO_x -Entwicklung mit 0,5 dm³ des gewünschten Lösungsmittels, in welchem 3,7 g DB-21-C-7 (0,0091 mol/l) gelöst waren, extrahiert (30 min). Das Addukt lag danach größtenteils in der Na^+ -Form vor. Zur zusätzlichen Stabilisierung der Adduktlösung wurde vor der Überführung in die gewünschte Beladungsform ein bestimmter Überschuß an DB-21-C-7 in der organischen Phase gelöst. Dieser betrug für die H^+ - bzw. Na^+ -Form 50 bis 100 %, für die NH_4^+ -Form 50 % und für die K^+ -Form 10 - 100 %.

Anschließend erfolgte die Überführung in die einzelnen Beladungsformen:

1. H^+ -Form: durch Schütteln mit 10 mol/l HCl - Lösung,
2. Na^+ -Form: durch Schütteln mit 3 mol/l NaCl -Lösung,
3. K^+ -Form: durch Schütteln mit 3 mol/l KCl-Lösung,
4. NH_4^+ -Form: durch Schütteln mit 3 mol/l NH_4Cl -Lösung,
5. Tl^+ -Form: durch Schütteln mit ges. TlNO_3 - Lösung.

Will man die Adduktlösungen über längere Zeit aufbewahren, werden sie anschließend über MgSO_4 getrocknet. Bei sofortiger Verwendung kann jedoch eine Entwässe-

- 27 -

rung entfallen. Die entwässerten Lösungen sind monatelang haltbar (Gelegentlich auftretende Verfärbungen der Adduktlösungen nach rotbraun verschwinden wieder bei Kontakt mit HNO_3 . Bei Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel ist darauf zu achten, daß kein Überschuß an Sb_2O_3 verwendet wird, da $\text{H}[\text{SbCl}_6]$ auch in Abwesenheit von DB-21-C-7 in Nitrobenzol extrahiert wird).

- b) Um ganz sicher zu sein, daß man nur das $[\text{SbCl}_6]^-$ -Ion und nicht eine andere Spezies, zum Beispiel $[\text{SbCl}_5\text{OH}]^-$, vorliegen hat, wurde die Extraktion in 10 mol/l HCl durchgeführt. Statt Sb_2O_3 oder SbCl_3 wurde SbCl_5 eingesetzt. Damit entfiel die Oxidation mit NaNO_2 , und man erhielt eine Adduktlösung in der reinen H^+ -Form. Diese Variante der Adduktherstellung eignet sich auch besonders zur Reindarstellung der Addukte in fester Form (siehe entsprechendes Beispiel). Unterschiede im Extraktionsverhalten der nach a) und b) hergestellten Adduktlösungen bestehen nicht. Die Herstellung der Adduktlösung erfolgte ähnlich a), indem 100 cm³ einer 10 mol/l HCl-Lösung, in welcher 2 cm³ SbCl_5 enthalten waren, mit dem gewünschten Lösungsmittel, das den Kronenether enthielt, extrahiert wurden und das Addukt anschließend in der beschriebenen Weise in die gewünschte M(I)-Beladungsform überführt wurde.
- c) Man löst 3,7 g DB-21-C-7 + entsprechendem Überschuß und die entsprechende Menge des $\text{M}[\text{SbCl}_6]$ -Dioxan-Adduktes, d.h. 4,8 g $\text{NH}_4[\text{SbCl}_6] \cdot 2 \text{ Dioxan}$ bzw. 5,0 g

$K[SbCl_6] \cdot 2$ Dioxan, in 0,5 l des gewünschten Lösungsmittels. Auf diese Weise erhält man direkt die gewünschte Beladungsform der Adduktlösung. Da die Addukte Sb(V) enthalten, sind sie leicht hydrolysierbar. So hydrolysiert das Na^+ -Addukt z.B. bei Kontakt mit H_2O oder 1 mol/l HNO_3 praktisch vollständig. Seine Hydrolyse kann jedoch, wie festgestellt wurde, zurückgedrängt werden

- a) durch eine hohe Cl^- -Konzentration
- b) durch eine hohe Na^+ -Konzentration der zu extrahierenden Lösung (insofern wirkt sich die hohe Na^+ -Konzentration im o.g. MAW positiv aus) und
- c) wenn man statt der Na^+ -Form die NH_4^+ - bzw. die K^+ -Form verwendet. Dennoch bluteten bei einem Versuch (0,018 mol/l-Adduktlösung in 1,2-Dichloräthan, markiert mit ^{125}Sb) bei Durchsatz von 1 dm³ MAW noch 55 % der Na^+ - und 40 % der NH_4^+ -Form aus. Einer besonders günstigen Ausführungsform der Erfindung gemäß ließ sich die Hydrolyse jedoch fast völlig unterdrücken, wenn man zur Stabilisierung der 1:1 Adduktlösung nach ihrer Herstellung einen ca. 50 %-igen Überschuß an DB-21-C-7 zusetzte (1,9 g DB-21-C-7 auf 0,5 dm³ 1:1 Adduktlösung). Nur noch 1,8 % bzw. 0,6 % betrug dann im gleichen Versuch die Ausblutungsrate der Na^+ - bzw. der NH_4^+ -Form.

Gemäß Vorschrift b wurden 0,018 mol/l DB-21-C-7/ $X[SbCl_6]$ -Adduktlösungen in 1,1,2,2, Tetrachlorethan, wobei $X = H, Na, K, NH_4, Tl$ bedeutet, mit 50 %-igem Überschuß an DB-21-C-7 hergestellt. Jeweils 20 ml

dieser Adduktlösungen wurden 1 h mit 20 ml des als Beispiel genannten MAW geschüttelt. Dabei wurden die in nachstehender Tabelle aufgeführten Extraktionskoeffizienten erhalten (einmalige Verteilung):

DB-21-C-7/ X $[\text{SbCl}_6^-]$	D	proz. Extraktion (%)
DB-21-C-7/H $[\text{SbCl}_6^-]$	24	96,0
DB-21-C-7/Na $[\text{SbCl}_6^-]$	23	95,8
DB-21-C-7/ NH_4 $[\text{SbCl}_6^-]$	14	93,3
DB-21-C-7/K $[\text{SbCl}_6^-]$	12	92,3
DB-21-C-7/Tl $[\text{SbCl}_6^-]$	1,5	60,0

Beispiel 2:

Verwendung einer 0,018 mol/l DB-21-C-7/K $[\text{SbCl}_6^-]$ -Lösung (diskontinuierlich). 20 cm³ einer gemäß den in Beispiel 1 aufgeführten Vorschriften hergestellten 0,018 mol/l DB-21-C-7/K $[\text{SbCl}_6^-]$ -Lösung in Nitrobenzol wurden in einem diskontinuierlichen Extraktionsprozess bei stationärer Adduktphase mit o.g. MAW in Kontakt gebracht. Nach vier bis fünf Verteilungen (jeweils frische MAW-Zugaben gleichen Volumens nach Einstellen des Verteilungs-Gleichgewichts) hatte D für Cs^+ einen konstanten Wert von 18 erreicht. Eine anschließend durchgeführte Reextraktion

mit 2 mol/l KNO_3 -Lösung brachte bereits im ersten Verteilungsschritt (Volumenverhältnis 1 : 1) einen $\bar{D}$ -Wert von 33. Zu Beginn eines neuen Extraktionszyklusses lag der D-Wert zunächst bei 11, um schließlich wieder einem Grenzwert bei 18 zuzustreben.

Beispiel 3:

Verwendung einer 0,018 mol/l DB-21-C-7/K $[\text{SbCl}_6]^-$ -Lösung (kontinuierlich). Durch 40 cm³ einer 0,018 mol/l DB-21-C-7/K $[\text{SbCl}_6]^-$ -Lösung in Nitrobenzol mit 100 % DB-21-C-7-Überschuß, hergestellt gemäß Variante c) in Beispiel 1, wurden in einer Mischer-Absetzer-Einheit (siehe Figur 1) nacheinander 1 Liter "MAW pH 0", 1 Liter "MAW pH 13", 1 Liter "MAW pH 0", jeweils mit Nitrobenzol gesättigt, durchgesetzt (Gesamtdauer ca. 10 Stunden), und anschließend durch Extraktion einer neutralen 0,1 mol/l CsNO_3 -Lösung die Kapazität der Adduktverbindung bestimmt. "MAW pH 0" bezeichnet einen vereinfachten sauren MAW und hat die Zusammensetzung:

1 mol/l HNO_3 , 0,5 mol/l NaNO_3 , 50 ppm K^+ .

In einem entsprechenden Versuch konnte gezeigt werden, daß von den Bestandteilen des o.g. MAW nur H^+ , Na^+ und K^+ einen Einfluß auf die Cs^+ -Extraktion haben, so daß diese Vereinfachung zulässig ist.

- 31 -

"MAW pH 13" besitzt die gleiche Ionenstärke wie der o.g. simulierte stark saure MAW, ist stark vereinfacht und hat folgende Zusammensetzung:

1,5 mol/l NaNO_3 , 0,1 mol/l NaOH , 50 ppm K^+ .

(Eine anfänglich zu beobachtende milchige Eintrübung der organischen Phase verschwand nach ca. 1 h und war auf die Anwesenheit von Dioxan zurückzuführen, welches nach und nach aus der organischen Phase herausgespült wurde). Es wurde eine Kapazität $> 0,018 \text{ mol Cs}^+/\text{l}$ Adduktlösung festgestellt. Unter Berücksichtigung der trotz Sättigung durch Verlust von ca. 2 cm^3 Nitrobenzol erfolgten Aufkonzentrierung der Adduktphase ergab sich keine Kapazitätsabnahme. Die hohe Stabilität der DB-21-C-7/Hexachloroantimonat-Addukte ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß bei der reinen Hexachloroantimonsäure bereits unterhalb 3 mol/l HCl Hydrolyse einsetzt.

Beispiel 4:

Verwendung einer 0,018 mol/l DB-21-C-7/ $\text{K}[\text{SbCl}_6]$ -Lösung (kontinuierlich). Man verfährt analog Beispiel 3, statt eines 100 %-igen verwendet man nur einen 10 %-igen Über-

schuß an DB-21-C-7. Auch bei diesem Beispiel ergibt sich keine Kapazitätsabnahme, es wird die gleiche Kapazität, wie in Beispiel 3 angegeben, erhalten.

Beispiel 5:

Verwendung einer 0,018 DB-21-C-7/K $[SbCl_6]$ -Lösung. In einer kontinuierlich arbeitenden Demonstrationsapparatur, bestehend aus 5 Mixer-Settler-Einheiten, konnten bereits mehrere Liter der o.g. simulierten MAW-Lösung, erfolgreich dekontaminiert werden.

Die nachfolgende Figur 1 zeigt eine dieser Einheiten. Jede Einheit der Extraktionsapparatur bestand aus einem 100 cm³-Becherglas 1, in dem konzentrisch ein Glaszylinder 2 auf kleinen Füßen 3 stand. So blieb dicht über dem Becherglasboden 4 ein Verbindungsspalt 5 offen, durch den die mobile MAW-Phase 6 in die Absetzer-Kammer 7 (Zwischenraum zwischen Zylinder und Becherglaswand) übertreten konnte. In der Mixer-Kammer 8 wurde die kontinuierlich eingeführte MAW-Lösung 6 mit der vorgelegten (oder ebenfalls kontinuierlich durchgesetzten) Addukt-Lösung 9 durch Rühren mit Hilfe eines Rührers 10 gemischt. Der kontinuierliche Durchsatz der Adduktlösung 9 wird in der Figur nicht gezeigt.

Die aus der Figur ersichtliche Mixer-Settler-Einheit ist nicht Teil der Erfindung, sondern wurde in Anlehnung an W.Fischer et al., Angew. Chem. 78 (1966) 19, erstellt. Für das erfindungsgemäße Verfahren können jedoch auch andere Vorrichtungen verwendet werden.

Als stationäre Phase wurde jeweils 20-40 cm³ der entsprechenden Adduktlösung 9 eingefüllt. Zum Weiterpumpen der mobilen Phase (MAW) 6 diente eine Vielfach-Schlauchpumpe (in der Figur nicht gezeigt), deren Pumpgeschwindigkeit 250 cm³/h betrug. Die Kontaktzeiten reichten somit zur Gleichgewichtseinstellung aus und die Phasentrennung war trotz der einfachen Apparatur sehr gut.

Auf die fünf Mixer-Settler-Einheiten der beschriebenen kontinuierlich arbeitenden Modellapparatur wurden 140 cm³ einer gemäß Variante c) des Beispiels 1 hergestellten 0,018 mol/l DB-21-C-7/K[SbCl₆]-Lösung in Nitrobenzol wie folgt verteilt:

- 1. und 2. Gefäß: je 40 cm³
- 3. bis 5. Gefäß: je 20 cm³.

In einem entsprechenden Versuch konnte gezeigt werden, daß mit dieser einfachen Apparatur bei der genannten Adduktkonzentration und Volumenverteilung 12,5 l des o.g. MAW mit einem Gesamtdelokontaminationsfaktor von ca. 100

von radioaktivem Cs befreit werden können. Nach erfolgter kontinuierlicher Extraktion befand sich im ersten Extraktionsgefäß 57,7 %, im zweiten 28,5 %, im dritten 8,3 %, im vierten 3,6 % und im fünften 1,9 % der Gesamt- ^{134}Cs -Aktivität, was einer Kapazitätsausnutzung von 30,2 %, 14,9 %, 8,7 %, 3,7 % bzw. 2,0 % entsprach.

Für die anschließend in umgekehrter Richtung durchgeführte kontinuierliche Reextraktion bzw. Regenerierung waren bei verminderter Rührerdrehzahl und einer Durchsatzzeit von 1/2 h nur 50 cm³ einer 2 mol/l KNO₃-Lösung erforderlich.

Die das radioaktive Cs enthaltende KNO₃-Lösung wurde anschließend mit Hilfe einer IR-Lampe eingedampft, wobei ein farbloser Salzkuchen von ca. 5 cm³ Volumen erhalten wurde. Daraus errechnet sich ein Gesamteingungsfaktor von ca. 2500. Mit einer nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden 16-stufigen Mixer-Settler-Apparatur nach W.Ochsenfeld, S. Krawczynski, Kerntechnik 5 (1963) 218, sollten wesentlich höhere DF-Werte ($> 10^4$) und Durchsätze zwischen 20 und 30 Liter der genannten MAW-Lösung bei 100 cm³ Gesamtvolumen der Adduktlösung pro Extraktionszyklus möglich sein. Schließlich kann die Adduktkonzentration noch verdoppelt oder verdreifacht werden, was beim vorliegenden Addukt Extraktionskoeffizienten > 40 ergibt.

Beispiel 6:

Verwendung einer DB-21-C-7/Na[SbCl₆]-Lösung (einmalige Verteilung).

20 ml einer gemäß Vorschrift b in Beispiel 1 hergestellten 0,036 mol/l DB-21-C-7 Na[SbCl₆]-Lösung in 1,2-Dichlorbenzol mit 50 % Überschuß an DB-21-C-7 ($\approx$ 1,5:1-Addukt) werden 1 h mit 20 ml MAW-Lösung geschüttelt. Dabei erreicht man für Cs⁺ einen Extraktionskoeffizienten von 68.

Beispiel 7:

Verwendung einer DB-24-C-8/Na[SbCl₆]-Adduktlösung (einmalige Verteilung).

20 ml einer gemäß Vorschrift b in Beispiel 1 hergestellten 0,018 mol/l DB-24-C-8/Na[SbCl₆]-Lösung in 1,2-Dichlorethan mit 50 % Überschuß an DB-24-C-8 ($\approx$ 1,5:1-Addukt) werden 1 h mit 20 ml einer Lösung von 20 ppm Cs⁺ in 1 mol/l HNO₃ geschüttelt. Dabei erreicht man für Cs einen Extraktionskoeffizienten von 9,2.

Beispiel 8:

Verwendung einer DB-21-C-7/NaTPB-Adduktlösung (einmalige Verteilung).

Durch Auflösen von 6,2 g Natriumtetraphenylborat und

14,6 g DB-21-C-7 in 1 dm³ Nitrobenzol wurde die Addukt-lösung hergestellt. Sie enthielt 0,018 mol/l NaTPB und 0,036 mol/l DB-21-C-7 ($\approx$ 2:1-Addukt). 20 ml dieser Lösung wurden 1/2 h mit 20 ml MAW-Lösung geschüttelt. Dabei wurde für Cs⁺ ein Extraktionskoeffizient von 23,0 erreicht.

Beispiel 9:

Verwendung einer DB-21-C-7/NaTPB-Adduktlösung (einmalige Verteilung).

20 ml einer gemäß Beispiel 8 hergestellten DB-21-C-7/NaTPB-(2:1)-Adduktlösung in Nitrobenzol wurden 1 h mit 20 ml "MAW pH 13" (=4 ppm Cs⁺, 1,5 mol/l NaNO₃, 0,1 mol/l NaOH) geschüttelt. Dabei erreichte man für Cs⁺ einen Extraktionskoeffizienten D von 12,6.

Die anschließend durchgeführte Reextraktion mit 20 ml einer 2 mol/l KNO₃-Lösung lieferte einen $\bar{D}$ -Wert von 30,9 (vgl. dazu eine reine 0,018 mol/l NaTPB-Lösung in Nitrobenzol: D = 48,2, aber $\bar{D}$ = 1,0).

Beispiel 10:

Verwendung einer DB-21-C-7/NaTPB-Lösung (einmalige Verteilung).

20 ml einer gemäß Beispiel 8 hergestellten DB-21-C-7/NaTPB (2:1)-Adduktlösung in 1,2-Dichlorethan wurden 1 h

mit 20 ml "MAW pH 13" geschüttelt. Der dabei erzielte Extraktionskoeffizient für Cs^+ lag bei 8,4.

Vgl. dazu die Extraktion mit NaTPB in Abwesenheit von DB-21-C-7: 62 % des Cs^+ wurden als nicht extrahierbarer CsTPB-Niederschlag gefällt. (Wegen der minimalen Löslichkeit von NaTPB in 1,2-Dichlorethan wurde es der zu extrahierenden wäßrigen Phase zugesetzt, ebenfalls 0,018 mol/l.)

Beispiel 11:

Verwendung einer DB-21-C-7/K $[\text{HgJ}_3]$ -Adduktlösung (einmalige Verteilung) (Herstellung durch Extraktion).

0,6 g HgCl_2 wurden in 50 ml H_2O durch Erhitzen in Lösung gebracht. Unter Umrühren wurden in die noch heiße Lösung 1,8 g KJ eingebracht, wobei sich der Tetrajodokomplex bildete. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 50 ml 1,2-Dichlorethan, in welchem 0,73 g DB-21-C-7 gelöst war, 5 min kräftig geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über MgSO_4 getrocknet, mit weiteren 0,73 g DB-21-C-7 versetzt und im 100 ml Meßkolben mit 1,2-Dichlorethan bis zur Marke aufgefüllt.

Die so hergestellte Adduktlösung enthielt 0,018 mol/l K $[\text{HgJ}_3]$ und 0,036 mol/l DB-21-C-7.

20 ml dieser Adduktlösung wurden 1 h mit 20 ml einer Lösung von 20 ppm Cs^+ in 1 mol/l HNO_3 geschüttelt und weitere 20 h mit der wäßrigen Phase in Kontakt gelassen. Man erreichte einen Extraktionskoeffizienten

für Cs^+ von 20,3. Eine 1 : 1-Mischung aus 1,2-Dichlorethan und 1,2-Dichlorbenzol lieferte für dieses Addukt den gleichen Extraktionskoeffizienten.

Beispiel 12:

Verwendung einer DB-21-C-7/K $[\text{HgJ}_3]$ -Adduktlösung (einmalige Verteilung) (Herstellung durch Auflösen der Einzelkomponenten)

Durch Auflösen von 11,2 g K $[\text{HgJ}_3]$ und 14,6 g DB-21-C-7 in 1 dm³ 1,2-Dichlorethan wurde die Adduktlösung hergestellt. Die so entstandene Lösung enthielt 0,018 mol/l K $[\text{HgJ}_3]$ und 0,036 mol/l DB-21-C-7.

20 ml dieser Adduktlösung wurden 1 h mit 20 ml "MAW pH 13" geschüttelt. Der dabei erreichte Extraktionskoeffizient lag bei 4,3.

Beispiel 13:

Verwendung einer DB-21-C-7/K $[\text{HgJ}_3]$ -Lösung.
(Herstellung durch Wiederauflösen des in Substanz isolierten Adduktes).

0,8 g HgCl_2 wurden in 30 ml H_2O durch Erhitzen in Lösung gebracht. In die noch heiße Lösung wurden unter Umrühren 2,3 g KJ eingetragen, wobei sich der Tetrajodokomplex bildete (erkennbar an der Gelbfärbung der Lösung). Man ließ die Lösung abkühlen, überführte sie in einen 100 ml Schütteltrichter und extrahierte den Komplex mit einer Lösung von 1,0 g DB-21-C-7 in 30 ml Dichlormethan

- 39 -

(5 min). Die das Addukt enthaltende organische Phase wurde abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde sie im Rotationsverdampfer bis auf wenige ml eingedampft und mit 5 ml Dioxan versetzt. Bei Zugabe von 20 ml Ethanol kristallisierte das Addukt aus. Man nutschte über einen Büchnertrichter ab, wusch mit etwas Ethanol und trocknete bei 60°C . (Ausbeute: 84 % d.Th.).

Durch Auflösen von 23,0 g des so hergestellten (1:1)-Adduktes und 7,3 g DB-21-C-7 in 1 dm^3 1,2-Dichlorethan wurde die Adduktlösung hergestellt. Sie enthielt 0,018 mol/l K $[\text{HgJ}_3]$ und 0,036 mol/l DB-21-C-7 ($\approx$ 2:1-Addukt).

20 ml dieser Adduktlösung wurden 1 h mit 20 ml einer Lösung von 100 ppm Cs^+ in 1 mol/l HNO_3 / 0,5 mol/l NaNO_3 geschüttelt und weitere 20 h mit dieser Lösung in Kontakt gelassen. Bereits nach der 2. Verteilung wurde ein Extraktionskoeffizient von 7,6 erreicht. (1. Verteilung: $D = 6,2$).

Beispiel 14:

Wie voriges Beispiel, statt 1,2-Dichlorethan wurde Nitrobenzol verwendet. Es wurde ein Extraktionskoeffizient von 7,1 erreicht. (1. Verteilung).

Beispiel 15:

Verwendung einer DB-24-C-8/ $\text{Na}[\text{BiJ}_4]$ -Adduktlösung (einmalige Verteilung). (Herstellung durch Wiederauflösen

eines durch Fällung aus homogener Lösung isolierten Adduktes).

2,2 g basisches Bismut(III)nitrat wurden in 80 ml 96 %-iger Essigsäure in der Hitze gelöst. Nach dem Abkühlen wurden unter Rühren 5 g NaJ zugegeben, wobei sich der orange-rote $[\text{BiJ}_4]^-$ -Komplex bildete. Zu dieser Lösung ließ man innerhalb von 5 min unter Rühren eine Lösung von 3 g DB-24-C-8 in 80 ml 96 %-iger Essigsäure zutropfen, wobei ein voluminöser orangefarbener Niederschlag gebildet wurde. Man ließ noch 1/2 h bei Raumtemperaturiterrühren und trennte dann das 1:1-Addukt über einen Büchner-Trichter ab. Dieses wurde mit H_2O und Chloroform gewaschen und bei 50°C getrocknet.

Ausbeute: 7,7 g orangefarbenes Pulver (= 97 % d. Th.).

Durch Auflösen von 14,3 g des so hergestellten Adduktes und 5,4 g DB-24-C-8 in 1 dm^3 Nitrobenzol wurde die Adduktlösung hergestellt. Sie enthielt 0,012 mol/l $\text{Na}[\text{BiJ}_4]$ und 0,024 mol/l DB-24-C-8.

20 ml dieser Adduktlösung wurden mit 20 ml einer Lösung von 20 ppm Cs^+ in 1 mol/l HNO_3 1 h geschüttelt und weitere 20 h mit dieser Lösung in Kontakt gelassen. Der dabei erreichte Extraktionskoeffizient lag bei 3,8.

Beispiel 16:

Verwendung einer DB-21-C-7/ $\text{Na}[\text{BiJ}_4]$ -Lösung (einmalige Verteilung).

Durch Wiederauflösen von 20,6 g des analog Beispiel 15 hergestellten DB-21-C-7/ $\text{Na}[\text{BiJ}_4]$ -Adduktes und 7,3 g DB-21-C-7 in 1 dm³ Nitrobenzol wurde die Adduktlösung hergestellt. Sie enthielt 0,018 mol/l $\text{Na}[\text{BiJ}_4]$ und 0,036 mol/l DB-21-C-7 ($\approx 2:1$ -Addukt).

20 ml der so hergestellten Adduktlösung wurden 1 h mit einer Lösung von 100 ppm Cs^+ in 1 mol/l HNO_3 / 0,5 mol/l NaNO_3 geschüttelt und weitere 20 h mit dieser Lösung in Kontakt gelassen. Dabei wurde ein Extraktionskoeffizient von 23,5 erreicht.

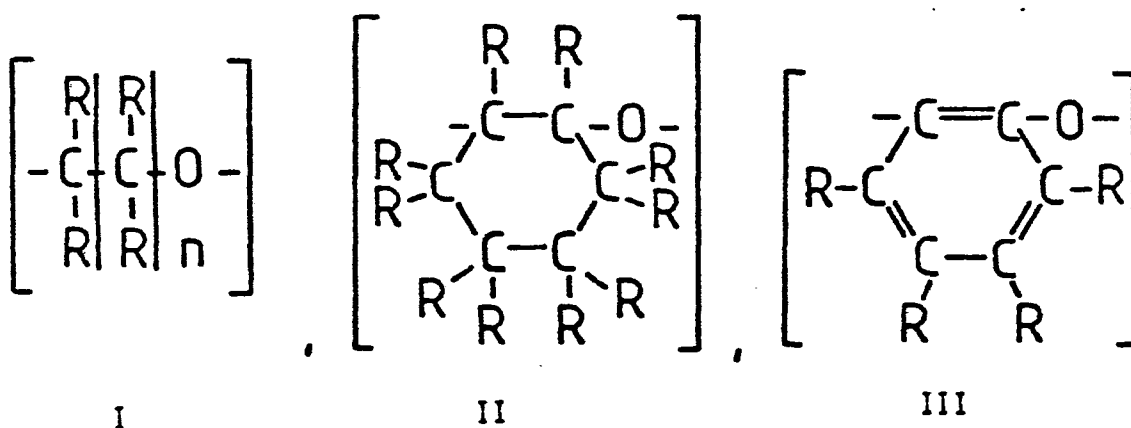
Figur 2 zeigt schematisch die verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung von DB-21-C-7 / Hexachloroantimon(V)-säure/salz-Adduktlösungen.

Kernforschungszentrum
Karlsruhe GmbH

Karlsruhe, 24.08.1981
PLA 8135 Gl/hr

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Abtrennen von Cäsiumionen aus wäßrigen Lösungen,
gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte
 - a) Herstellung einer Adduktverbindung eines makrocyclischen Polyethers, bestehend aus mindestens einer Species der Strukturelemente



wobei R = H, Alkyl oder Aryl und n eine der Ziffern 0, 1 oder 2 bedeuten,

mit einer anorganischen komplexen Säure bzw. deren Salzen, bestehend aus einem mehrwertigen Element der dritten oder fünften Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems als Zentralatom und mehreren Atomen eines Elementes der siebten Hauptgruppe oder mehreren Phenyl-

bzw, Cyano-Resten als Liganden in einem polaren organischen Lösungsmittel, - ausgenommen die Herstellung eines Adduktes aus Dibenzo-18-Krone-6 mit Natriumtetraphenylborat (DB-18-C-6/NaTPB)-

- b) Inkontaktbringen der Cäsiumionen enthaltenden wäßrigen Lösung mit der Adduktverbindung aus
 - a) zur Extraktion des Cäsiums aus der wäßrigen in die organische Phase und
 - c) Abtrennen der mit Cäsiumionen beladenen, organischen Phase von der cäsiumfreien oder nur noch geringe Mengen Cäsium enthaltenden wäßrigen Lösung.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adduktverbindung gelöst in einem organischen Lösungsmittel aus der Gruppe Nitrobenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,1,2,2 -Tetrachlorethan, 1,2-Dichlorethan verwendet wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adduktverbindung als flüssige Ionenaustauscher-Phase auf Kieselgel (als Trägermaterial) verwendet wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adduktverbindung als feste Ionenaustauscher-Phase (in lösungsmittelfreier, fester Form) auf Kieselgel oder Aluminiumoxid (als Trägermaterial) verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Adduktverbindung nach Entfernung des organischen Lösungsmittels direkt in fester Form als stationäre Phase verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der Adduktverbindung 2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexa-oxa-cyclo-octadeca-2,11-dien (Dibenzo-18-krone-6, abgekürzt DB-18-C-6) oder 2,5,8,15,18,21-hexa-oxa-tricyclo [20.4.0.0^{9,14}] -hexacosan (Dicyclohexyl-18-krone-6, abgekürzt DC-18-C-6) oder höhere Homologen hiervon mit bis zu 30 Ringatomen, davon 10 O-Atomen, oder Benzo-15-krone-5 (B-15-C-5) verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der Adduktverbindung Hexachloroantimon(V)-säure $\text{H}^+[\text{SbCl}_6]^-$ bzw. deren Salze $\text{M}^+[\text{SbCl}_6]^-$, worin $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ oder Tl^+ bedeutet, verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der Adduktverbindung Hexachloroantimonat(V)-dioxanate $\text{M}^+[\text{SbCl}_6]^-$ -Dioxan, wobei $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ oder Tl^+ bedeutet, verwendet.

- 4 -

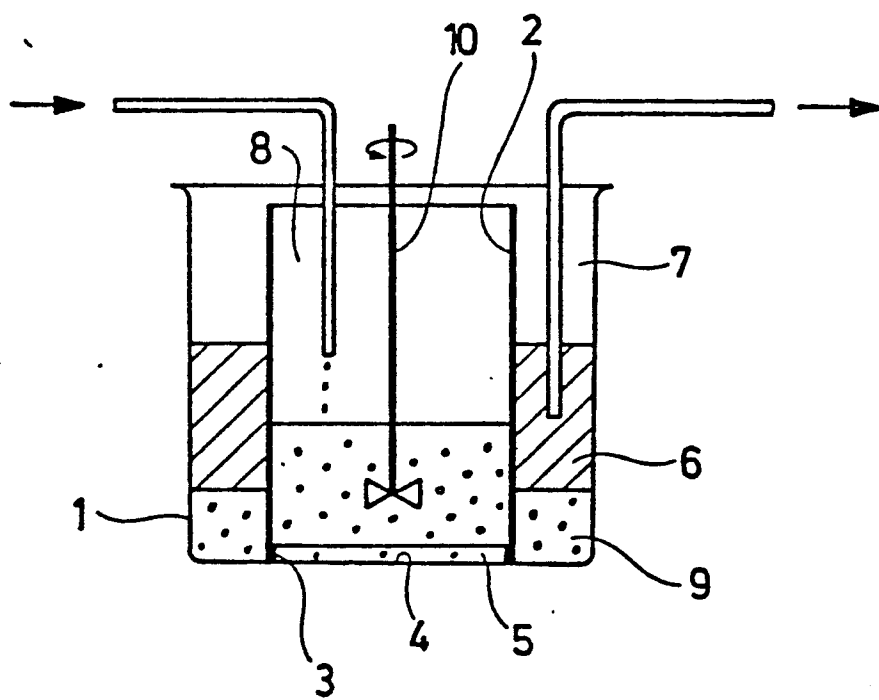
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Adduktverbindungen durch Auflösen der Einzelkomponenten in Nitrobenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,1,2,2,-Tetrachlorethan oder 1,2-Dichlorethan im Molverhältnis makrocyclischer Polyether zu Komplexsäure bzw. Komplexsalz wie $\geq 1:1$ erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung einer Addukt-Lösung durch Wiederauflösen einer durch
- a) Extraktion von $H^+[SbCl_6]^-$ aus 6 - 10 mol/l Salzsäure mit einer Dibenzo-Kronenether/Dichlormethan-Lösung, Behandeln der Dichlormethan-Phase mit einer wäßrigen M^+ -Chloridlösung, wobei $M^+ = Na^+, K^+$ oder NH_4^+ bedeutet, Abtrennen der wäßrigen Phase von der Dichlormethan-Phase, Trocknen und Eindampfen der Dichlormethan-Phase erhaltenen, festen oder öligen Adduktverbindung oder
 - b) nach a) und Umfällen über das entsprechende Etherat mit Diethylether oder Dioxan in kristallinem Zustand erhaltenen Adduktverbindung oder
 - c) Fällung mit Hilfe einer $H^+[SbCl_6]^-$ -Lösung in

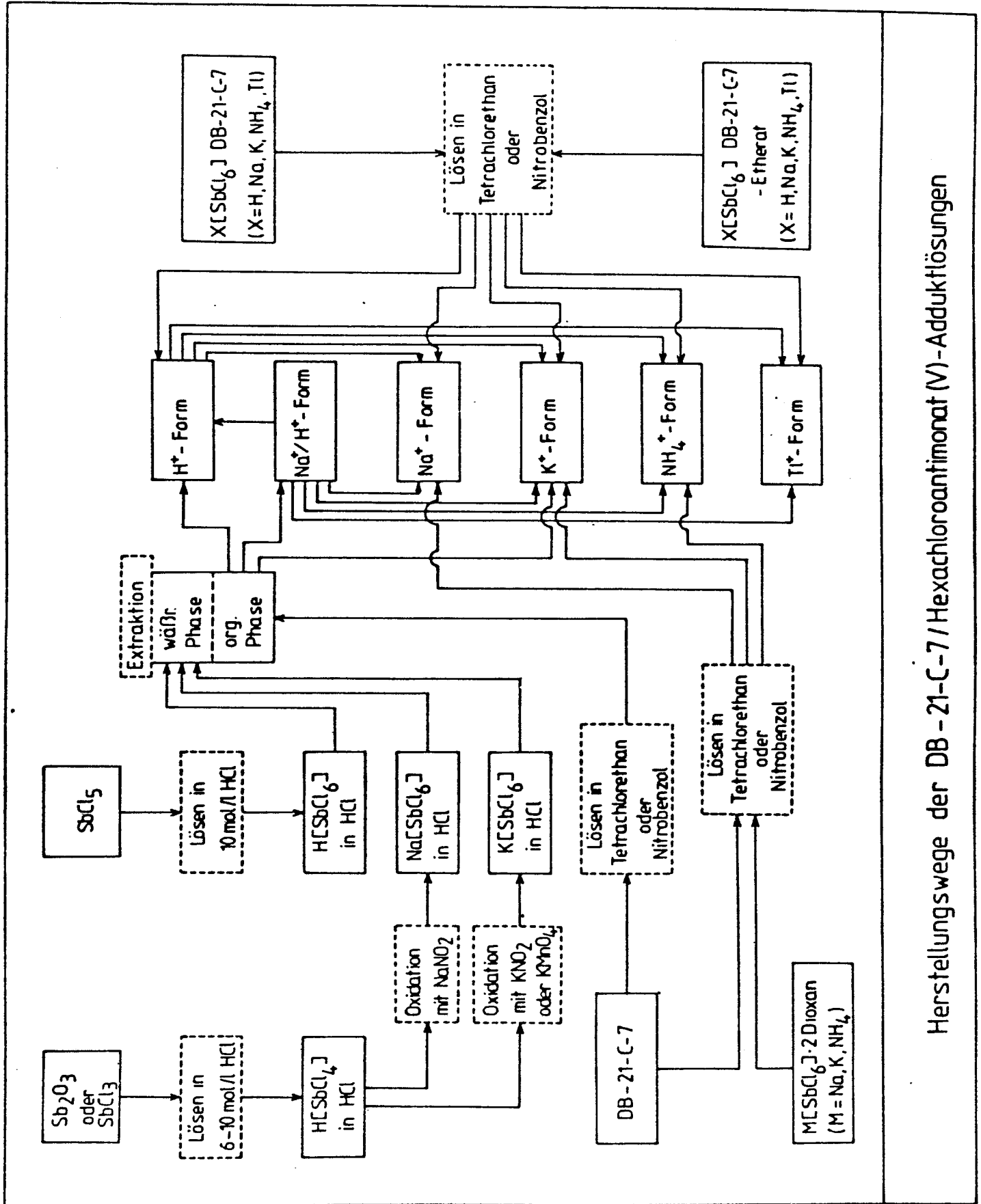
- 5 -

Salzsäure aus einer klaren Lösungsmischung eines Dibenzokronenethers mit einer wäßrigen M^+Cl^- -Lösung, wobei M^+ die gleiche Bedeutung wie in Schritt a) hat, in kristallinem Zustand erhaltenen Adduktverbindung erfolgt.

11. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der $X^+ [SbCl_6]^-$ Polyether-Addukte, wobei $X^+ = H^+, Na^+, K^+, NH_4^+$ oder Tl^+ bedeutet, auf Kieselgel oder Al_2O_3 aus Adduktlösungen in Aceton, Dichlormethan, Chloroform oder 1,2-Dichlorethan vorgenommen wird.

Fig. 1





Herstellungswege der DB-21-C-7/Hexachloroantimonat (V) - Adduktlösungen



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0073263

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 6784

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
Y	ANALYTICAL CHEMISTRY, volume 52, 1980 WASHINGTON D.C. (US) L.A.FERNANDO et al.: "Ion-Exchange Properties of Crown Ether-Phosphomolybdic Acid Precipitates" Seiten 1115-1119 * Seite 1115; "Experimental" *	1,5,6	G 21 F 9/00
Y	CS - A - 165 751 (RAIS) * Anspruch *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) G 21 F 9 C 08 G C 08 L
			KATEGORIE DER GENANTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-04-1982	Prüfer NICOLAS