

Aufnahme von Spuren Mengen Antimon (Radioantimon) durch einige Metalloxidhydrat-Niederschläge*

Von

T. Schönfeld und Ch. Friedmann

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien
und dem Institut für Strahlenschutz, Reaktorzentrum Seibersdorf

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Juni 1970)

Mit trägerfreiem ^{125}Sb bzw. trägerarmem ^{124}Sb wurde die Aufnahme von Spuren Mengen Antimon(III) durch Fe(III)-, Al-, Zr- und Ti-Oxidhydrat untersucht. Für die Aufnahme von Antimon durch Mitfällung wurde gefunden: $\text{Zr} \approx \text{Ti} > \text{Fe} \gg \text{Al}$. Bei Mitfällung aus 1M-NaCl und bei pH 7 sind etwa folgende Metallionenmengen erforderlich, um Antimon zur Hälfte mitzufällen: Zr oder Ti 0,02 mMol/l, Fe 0,1 mMol/l bzw. Al 3 mMol/l. Bei Fe-, Zr- und Ti-Oxidhydrat beträgt die Radioantimonaufnahme durch Mitfällung das 5- bis 8fache der Aufnahme durch Sorption an vorgebildeten Niederschlägen. Bei Mitfällung überwiegt daher hier Einbau in das Innere des Niederschlags sehr stark gegenüber Adsorption an der Oberfläche. Versuche mit Radiostrontium (trägerarmem ^{85}Sr) ergeben im Gegensatz hierzu, daß bei Fe-, Al- und Ti-Oxidhydrat Mitfällung und Sorption an vorgebildeten Niederschlägen zu ungefähr gleich starker Aufnahme führen. Ferner wurde die Abhängigkeit der Radioantimonaufnahme vom pH und von der NaCl-Konzentration der Lösungen ermittelt und daraus Schlüsse auf die Natur des Aufnahmeprozesses gezogen.

Uptake of Trace Amounts of Antimony (Radioantimony) by Precipitates of Some Hydrated Metal Oxides

Uptake of trace amounts of antimony(III) by the hydrated oxides of Fe(III), Al, Zr and Ti was investigated using carrier-free ^{125}Sb or ^{124}Sb of high specific activity. For uptake of antimony by coprecipitation, the following order was found: $\text{Zr} \approx \text{Ti} > \text{Fe} \gg \text{Al}$. The amounts of metal ions required to coprecipitate half of the antimony from 1M-NaCl at pH 7 are: Zr or Ti — 0.02 mMol/l, Fe — 0.1 mMol/l, Al — 3 mMol/l. With the hydrated oxides of Fe, Zr and Ti, uptake of radio-

* Für E. B. (Univ.-Prof. Dr. Engelbert Broda) mit herzlichsten Wünschen zum 60. Geburtstag.

antimony by coprecipitation is 5 to 8 times as great as uptake by sorption on preformed precipitates. In coprecipitation, incorporation into the interior of these precipitates thus exceeds adsorption on the surfaces considerably. In contrast, experiments with radiostrontium (^{85}Sr of high specific activity) have shown that for the hydrated oxides of Fe, Al and Ti uptake by sorption on preformed precipitates is about equal to that by coprecipitation. Dependence of uptake of radioantimony upon pH and concentration of NaCl was also determined and conclusions regarding the nature of the processes responsible for uptake were drawn.

Die Aufnahme von in Spuren Mengen vorliegenden Radioelementen durch Metalloxidhydrat-Niederschläge — sei es durch Mitfällung oder durch Sorption an vorgebildeten Niederschlägen — findet bei der Lösung verschiedener Aufgaben Anwendung, insbesondere bei der Ausführung radiochemischer Trennungen für Analyse und Radionuklidgewinnung und bei der Dekontaminierung von Abwässern aus Atomenergieanlagen und radiochemischen Laboratorien (vgl. z. B. 1–3). Beobachtungen über Mitfällung und Adsorption von Spuren Mengen sind aber auch in Verbindung mit anderen Fragestellungen von Interesse. Sie geben z. B. Einblick in verschiedene analytisch-chemische und geochemische Prozesse.

Gelegentliches Auftreten von Radioantimon in Abwässern des Reaktorzentrums Seibersdorf hat uns veranlaßt, die Mitfällung dieses Radioelementes mit einigen Metalloxidhydraten näher zu untersuchen. Dabei sollten sowohl Grundlagen für die Ausarbeitung möglichst wirksamer Dekontaminierungsmethoden geschaffen wie auch Einblick in die Natur der Mitfällungs- und Adsorptionsprozesse gewonnen werden.

Die Untersuchung der Aufnahme von Radioelementen durch Metalloxidhydrate wird häufig durch die Tatsache wesentlich erschwert, daß der Zustand der Niederschläge von zahlreichen, oft nur mit Schwierigkeit reproduzierbar zu kontrollierenden Faktoren bestimmt wird. Teilchengröße und Struktur von Oxidhydratniederschlägen hängen unter anderem von der Konzentration der zu fällenden Metallionen, von der Art und Konzentration von Fremdionen, vom pH und von der Geschwindigkeit der Fällungsmittelzugabe ab. Veränderungen der Niederschläge können durch Alterung eintreten⁴.

¹ E. Broda und T. Schönfeld, Radiochemische Methoden der Mikrochemie, in: Handbuch der mikrochemischen Methoden (F. Hecht und M. K. Zacherl, Herausgeber), Band II, Wien 1955.

² G. B. Amphlett, Treatment and Disposal of Radioactive Wastes, Oxford 1961.

³ S. J. B. Krawczynski, Radioaktive Abfälle, München 1967.

⁴ I. Je. Starik, Grundlagen der Radiochemie, Berlin 1963 (Übersetzung aus dem Russischen, Moskau-Leningrad 1959), insbesondere S. 302 ff.

Arbeitsmethodik

1. *Versuchsablauf*: Die Versuche wurden mit Flüssigkeitsvolumina von 10 bis 14 ml durchgeführt. Bei Bestimmungen der Aufnahme durch Mitfällung wurde in folgender Weise vorgegangen: a) Kontaminieren von Wasser oder NaCl-Lösung durch Zugabe von salzsaurer Radionuklidlösung (in Tropfenmengen). b) Zugabe des Metallions in Form von Lösungen der Salze FeCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZrOCl_3 bzw. TiCl_4 . (Zugegebenes Volumen an Metallsalzlösung in der Regel 0,05 bis 0,3 ml; Konzentration der Lösungen meist in der Größenordnung 0,1M, jedenfalls im Bereich 0,002 bis 1,0M. Die Metallsalzlösungen waren sauer, um Ausfällen durch Hydrolyse zu verhindern; insbesondere die Lösungen von TiCl_4 mußten angesäuert werden — $[\text{HCl}]$ meistens 0,2 oder 0,75M.) c) Einstellen des gewünschten pH-Wertes der Fällung durch Zugabe von NaOH. (Die Konzentration der NaOH wurde so gewählt, daß einerseits nur geringe Volumina erforderlich waren, andererseits aber ausreichende Genauigkeit bei der Einstellung des pH-Wertes erzielt werden konnte.) d) Schütteln der Niederschlagssuspension mit einer mechanischen Vorrichtung während der Dauer der Aufnahme. e) Abzentrifugieren des Niederschlags. — Die Versuche über die Sorption durch vorgebildete Niederschläge wurden in ähnlicher Weise — mit entsprechender Änderung der Reihenfolge der Zugaben — durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurden die Radionuklide in Form eines genau abgemessenen Volumens (meist 1 ml) einer wesentlich verdünnten Lösung zugegeben.

2. *Radionuklide und Meßtechnik*: Für die Versuche über die Aufnahme von Antimon wurde trägerfreies ^{125}Sb ($T_{1/2} = 2,7 a$) oder trägerarmes ^{124}Sb ($T_{1/2} = 60 d$) mit einer spezif. Aktivität von $\sim 15 \text{ mCi/mg}$ (zum Zeitpunkt des Eintreffens) eingesetzt. Diese Radionuklide wurden vom Radiochemical Centre Amersham, in 4M-HCl gelöst, bezogen. Bei Versuchen mit ^{124}Sb betrug die Konzentration an Sb(III) in den Lösungen, aus denen die Aufnahme gemessen wurde, 10^{-8} bis $10^{-7}M$. Diese Konzentrationen liegen zumindest um zwei Größenordnungen unter der Konzentration von Sb(III) in einer gesätt. Lösung von Sb_2O_3 (in H_2O)^{5, 6}. Ein Ausfallen von Sb durch Hydrolyse zu Sb_2O_3 ist also nicht möglich. In einer Reihe von Vergleichsversuchen wurde für die verschiedenen Oxidhydrate geprüft, ob mit ^{124}Sb und ^{125}Sb übereinstimmende Aufnahmewerte erhalten werden. Bei der Mehrzahl der Versuche ergab sich Übereinstimmung, darunter bei allen Versuchen mit Oxidhydratmengen von 0,2 mMol pro Liter oder darüber. In einigen Versuchen mit geringen Oxidhydratmengen wurde jedoch eine stärkere Aufnahme des ^{125}Sb gefunden. Wir neigen zur Annahme, daß diese Effekte auf Unterschieden in den Fällungsbedingungen beruhen. Jedoch muß erst sorgfältig untersucht werden, bei der Unterschreitung welcher Mengen der Oxidhydratniederschläge die ja grundsätzlich zu erwartenden Unterschiede in der in relativen Einheiten ausgedrückten Aufnahme von trägerfreiem ^{125}Sb einerseits und von trägerarmem ($[\text{Sb}] = 10^{-8}$ bis $10^{-7}M$) ^{124}Sb andererseits deutlich nachweisbar sind.

Für die Versuche mit Radiostrontium wurde ^{85}Sr ($T_{1/2} = 65 d$) vom Radiochemical Centre Amersham bezogen. Die spezif. Aktivität betrug beim

⁵ K. H. Gayer und A. B. Garrett, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2353 (1952).

⁶ L. G. Sillén und A. E. Martell, Stability Constants, 2nd Ed., London 1964.

Eintreffen ~ 15 mCi/mg. In den Lösungen für die Aufnahmeversuche betrug die Sr-Konzentration 10^{-8} bis $10^{-7}M$.

Die Konzentrationen der Radionuklide in den Lösungen wurden durch Messung der von 2-ml-Proben (in Glasröhrchen) ausgesendeten Gammastrahlung mit einem Szintillationszähler [NaJ(Tl)-Bohrlochkristall, Einkanalsspektrometer] bestimmt. ^{125}Sb zerfällt unter Bildung der radioaktiven Tochtersubstanz ^{125}Te ($T_{1/2} = 58$ d). Um Störungen der Messung durch deren (niederenergetische) Gammastrahlung ($E_{\gamma} = 0,11$ MeV) auszuschalten, wurden die Messungen zur Bestimmung von ^{125}Sb ($E_{\gamma} = 0,43$ und $0,60$ MeV) mit geeigneter Diskriminatoreinstellung durchgeführt.

3. *Zusammensetzung der Lösungen für die Aufnahmeversuche:* Um möglichst reproduzierbare Bedingungen für die Mitfällungs- und Sorptionsprozesse zu gewährleisten, wurde bei der Mehrzahl der Versuche mit Zusatz eines inerten Salzes (NaCl) gearbeitet, meistens in einer Konzentration von $1,0M$. Vergleichsversuche mit $1M\text{-NaClO}_4$ zeigten gute Übereinstimmung. Komplexbildung von Cl^- -Ionen mit Antimon oder mit den zur Bildung der Oxidhydrate eingesetzten Metallionen spielt also in den $1M\text{-NaCl}$ -Lösungen keine Rolle.

4. *Zeitlicher Verlauf der Aufnahmeprozesse:* Die Radioelementaufnahme durch die Oxidhydrate wurde üblicherweise bei jedem Versuch nach zwei Zeiten, nämlich nach 1 Stde. und nach 20 Stdn. bestimmt. Diese beiden Aufnahmewerte stimmten bei einem großen Teil der Versuche gut überein, bei manchen Versuchen wurden jedoch starke Veränderungen festgestellt, und zwar traten sowohl Vergrößerungen wie Verringerungen des aufgenommenen Anteils auf. Eine eingehende Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Aufnahmeprozesse wurde noch nicht durchgeführt. Einige Versuche zeigten jedoch, daß nach einem Tag im allgemeinen keine starke Änderung des Aufnahmewertes mehr eintritt. Daher werden hier — wenn nicht anders vermerkt — immer die nach 20 Stdn. gemessenen Aufnahmewerte angegeben.

5. *Einfluß der Geschwindigkeit der Niederschlagserzeugung:* Im allgemeinen wurde die Laugenzugabe in etwa 5 Min. durchgeführt. Möglichst gleichbleibende Dauer und Verlauf der Laugenzugabe sind von Bedeutung, weil in

Tabelle 1. Einfluß der Geschwindigkeit der Laugenzugabe auf die Radioantimonaufnahme durch Oxidhydratniederschläge (Mitfällung)

Bei allen Versuchen: $1M\text{-NaCl}$, pH 7. Schnelle Laugenzugabe: 3 Min.; langsame Laugenzugabe: 45 Min.

| Oxidhydrat und Menge des Metallions | pH der Lösung vor der Laugenzugabe | Geschwindigkeit der Laugenzugabe | R | R |
|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|--------|---------|
| | | | 1 Std. | 20 Std. |
| Fe 1,00 mMol/Liter | ~ 3 | schnell | 0,033 | 0,031 |
| | | langsam | 0,016 | 0,017 |
| Zr 0,25 mMol/Liter | ~ 5 | schnell | 0,015 | 0,011 |
| | | langsam | 0,010 | 0,060 |
| Ti 0,25 mMol/Liter | ~ 2 | schnell | 0,020 | 0,024 |
| | | langsam | 0,010 | 0,014 |

Kontrollversuchen gefunden wurde, daß die Radioantimonaufnahme, und zwar vor allem die durch Mitfällung, von der Geschwindigkeit der Laugenzugabe beeinflußt wird. Tab. 1 zeigt die relativen Restaktivitäten nach Aufnahmedauer von 1 Stde. und von 20 Stdn., die einerseits bei verhältnismäßig schneller Laugenzugabe (~ 3 Min.) und andererseits bei langsamer Laugenzugabe (~ 45 Min.) auftreten. Diese Werte zeigen, daß die Radioantimonaufnahme durch langsame Laugenzugabe vergrößert wird, und zwar gilt dies für Aufnahmedauern von 1 Stde. und von 20 Stdn. Auch die Sorption durch vorgebildete Niederschläge wird verstärkt, wenn der Niederschlag durch verlangsamte Laugenzugabe erzeugt wurde. Diese Effekte sind jedoch geringer als die bei der Mitfällung.

Größen für die Beschreibung der Radioelementaufnahme

Bei den Versuchen über die Aufnahme der Spurenmengen von Antimon und Strontium durch die Oxidhydratniederschläge wurde jeweils die in Lösung verbliebene mit der ursprünglich in Lösung vorhandenen Menge durch Aktivitätsmessung verglichen. So wurde zunächst die „relative Restaktivität“ R erhalten ($1 > R > 0$). Wir geben die Versuchsergebnisse hier entweder in Form von R an oder drücken sie

mittels der Größe $Q = \frac{1-R}{R}$ aus. Q und $\log Q$ sind für die Diskussion von Versuchsergebnissen nützlich, weil sie in Gleichungen aufscheinen, die für Aufnahmeprozesse gültig sind, welche in den untersuchten Systemen eine Rolle spielen können.

Wird ein in Spurenmenge vorliegender Stoff A in einen von der Makrokomponente C gebildeten Kristall durch Mitkristallisation aufgenommen und stellt sich hierbei zwischen dem ganzen Kristall und der Lösung Gleichgewicht ein, so liegt eine *Berthelot-Nernst-Verteilung* vor:

$$K_D = [A]_K/[A]_L,$$

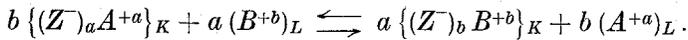
wobei K_D einen für das betreffende System (Stoffpaar A, C ; Temperatur) konstanten Verteilungskoeffizienten, $[A]_K$ und $[A]_L$ die Konzentrationen des in Spurenmenge vorliegenden Stoffes A in den abgeschiedenen Kristallen bzw. in der Lösung bezeichnen. Durch Einführen der Stoffmengen n (Molzahlen: $n_{A,K}$, $n_{A,L}^0$, $n_{A,L}$, $n_{C,K}$; wobei $n_{A,L}^0$ die vor der Aufnahme in Lösung vorliegende Menge von A bezeichnet) und des Volumens der Lösung V sowie durch geeignete Wahl der Konzentrations-einheiten erhält man den Ausdruck für einen den Konzentrations-einheiten angepaßten Verteilungskoeffizienten D :

$$D = \frac{n_{A,K} / n_{C,K}}{n_{A,L} / V} = \frac{n_{A,L}^0 - n_{A,L}}{n_{A,L}} \cdot \frac{V}{n_{C,K}} = Q \cdot \frac{V}{n_{C,K}}.$$

Erfolgt die Aufnahme von A durch Ionenaustausch an der Oberfläche der Niederschlagsteilchen, so wird die gerade angegebene Be-

ziehung ebenfalls gelten, vorausgesetzt daß die spezifischen Oberflächeneigenschaften der Niederschlagsteilchen konstant gehalten werden und die Zusammensetzung der Lösung hinsichtlich der Makrokomponenten konstant bleibt.

Nun ergibt sich eine Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D von der Konzentration jener Ionen in Lösung, die mit dem betrachteten Stoff (Ion) A um die Ionenaustausch-Adsorptionszentren an der Niederschlagsoberfläche konkurrieren können. Handelt es sich um einen Kationenaustauschprozeß, bei dem die in Makromengen vorliegenden Ionen B^{+b} mit den Ionen A^{+a} um die Besetzung von Adsorptionszentren Z^- konkurrieren, so kann man für den Austauschprozeß schreiben:



Nimmt man Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für das Ionenaustauschgleichgewicht an, so erhält man

$$K = \frac{[A]_K^b \cdot [B]_L^a}{[A]_L^b \cdot [B]_K^a}.$$

Da A nur in Spurenmengen vorliegt, sind praktisch alle Adsorptionszentren von B besetzt, daher $[B]_K = \text{const.}$ Unter Berücksichtigung der oben gegebenen Definition für D folgt:

$$Q_A^b \left(\frac{V}{n_{C,K}} \right)^b = K' [B]_L^{-a}$$

und bei Konstanthaltung des Mengenverhältnisses von Niederschlag zu Lösung ($n_{C,K}/V$):

$$\frac{d \log Q_A}{d \log [B]_L} = -\frac{a}{b}.$$

Diese Beziehung gilt allerdings nur, wenn die Ionen B^{+b} die „Hauptkonkurrenten“ für A^{+a} sind und wenn an der Oberfläche eine relativ hohe Konzentration von Adsorptionszentren vorliegt. Sind nur wenige Adsorptionszentren vorhanden, so sind die Abstände zwischen ihnen groß. Mehrwertige Ionen werden dann jeweils nur durch *ein* Zentrum Z^- adsorbiert und die Kompensation der Ladungsdifferenz $a - 1$ erfolgt nicht durch andere Ladungszentren Z^- , sondern durch Anionen aus der Lösung. Die Stöchiometrie des Ionenaustauschprozesses ändert sich dann entsprechend und die Steigung $d \log Q_A / d \log [B]_L$ wird weniger negativ sein. Sie kann dann z. B. auch bei Austausch eines mehrwertigen Ions A^{+a} gegen ein in Makromengen vorliegendes Ion B^- einen Wert von ~ -1 annehmen.

Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde die Mitfällung von Radioantimon in 1,0M-NaCl und bei konstantem pH-Wert (pH 7) in Abhängigkeit von der eingesetzten Metallionenmenge ermittelt (Abb. 1). Dabei ergab sich folgende Reihung der Wirksamkeiten der Oxidhydrate: $Zr \approx Ti > Fe \gg Al$. Die gestrichelte Kurve in Abb. 1 gibt den Verlauf von R_{Sb} , der zu erwarten ist,

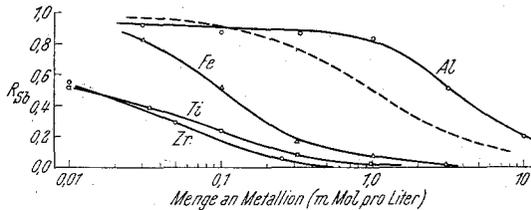


Abb. 1. Mitfällung von Radioantimon durch verschiedene Metalloxidhydrate. Abhängigkeit von der eingesetzten Metallionenmenge. Alle Fällungen in 1M-NaCl und bei pH 7. R_{Sb} = relative Restaktivität in Lösung nach 20 Stunden; gestrichelt: „theoretische“ Kurve (vgl. Text)

wenn *Berthelot-Nernst*-Verteilung vorliegt und die eingesetzte Metallionenmenge praktisch vollständig ausgefällt wird. (Als Bezugspunkt für diese „theoretische“ Kurve wurde willkürlich angenommen, daß 1 mMol Metallion pro Liter das Radioantimon zur Hälfte mitfällt.) Für die Mitfällung durch Fe- und Al-Oxidhydrat ergibt sich ein der „theoretischen“ Kurve ähnlicher Verlauf. Die Kurven für die Mitfällung durch Zr- und Ti-Oxidhydrat sind im Bereich geringer Metallionenmengen merklich flacher, d. h. Radioantimon wird wesentlich stärker mitgefällt, als bei Gültigkeit der Annahmen für die theoretische Kurve zu erwarten wäre. Diese verstärkte Mitfällung durch geringe Niederschlagsmengen könnte darauf beruhen, daß bei der Aufnahme in die sich bildenden Niederschlagsteilchen keine laufende Gleichgewichtseinstellung des ganzen Niederschlages mit der Lösung möglich ist, daß also nicht *Berthelot-Nernst*-, sondern *Doerner-Hoskins*-Verteilung auftritt, oder auch auf Änderungen in Eigenschaften der Niederschlagsteilchen, die sich bei Verringerung der Metallionenmenge ergeben. Es ist denkbar, daß bei Einsatz kleinerer Metallionenmengen kleinere Niederschlagsteilchen gebildet werden. Diese würden eine vergrößerte spezifische Oberfläche und dadurch vergrößerte Wirksamkeit für die Aufnahme von Fremdelementspuren besitzen. Schließlich kann die Bildung der Niederschlagsteilchen bei kleinen Metallionenmengen stark verlangsamt werden. Eine Verlangsamung der Niederschlagsbildung wirkt aber, wie bereits besprochen, ebenfalls in Richtung auf eine Steigerung der Aufnahme.

Die gefundene Reihung der Wirksamkeiten für die Radioantimon-mitfällung ist jener ähnlich, die wir für die Mitfällung von Spuren Mengen Strontium (ebenfalls in 1,0M-NaCl, aber bei pH 11) festgestellt haben (Abb. 2). Auch hier gilt: $Zr \approx Ti > Fe \gg Al$. Allerdings sind bei der Radiostrontiumaufnahme Zr- und Ti-Oxidhydrat nur wenig stärker wirksam als Fe-Oxidhydrat. Überdies wurde eine stärkere Parallelität des Kurvenverlaufes für Zr und Ti einerseits und für Fe andererseits festgestellt. Bei der Radiostrontiummitfällung tritt also keine so starke Erhöhung der relativen Wirksamkeit geringer Niederschlagsmengen von Zr- und Ti-Oxidhydrat auf.

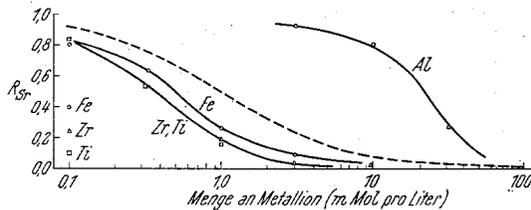


Abb. 2. Mitfällung^h von Radiostrontium durch verschiedene Metalloxydhydrate. Abhängigkeit von der eingesetzten Metallionenmenge. Alle Fällungen in 1M-NaCl und bei pH 11. R_{Sr} = relative Restaktivität in Lösung nach 20 Stunden; gestrichelt: „theoretische“ Kurve (vgl. Text)

Bei der Durchführung radiochemischer Trennungen oder von Fällungen zur Dekontaminierung von Abwässern sind üblicherweise viel geringere Salzkonzentrationen anwesend als bei den eben mitgeteilten Versuchen ($[NaCl] = 1,0$). Daher wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen die NaCl-Konzentration möglichst klein gehalten wurde, d. h. sie wurde auf jenen Wert reduziert, der sich als Folge der zur Ausfällung erforderlichen Menge an NaOH ergibt. (Dieser hängt natürlich vor allem von der Menge an Metallion ab, die für die Oxidhydratbildung eingesetzt wird.) Die Ergebnisse solcher Versuche mit Fe- und Al-Oxidhydrat sind in Abb. 3 dargestellt, wo sie mit der Mitfällung aus 1,0M-NaCl verglichen werden. Die Anwesenheit von NaCl bewirkt also bei diesen Oxidhydraten eine wesentliche Verringerung der Radioantimonmitfällung. Hingegen wurde bei der Mitfällung durch Ti-Oxidhydrat kein nennenswerter Einfluß der NaCl-Zugabe festgestellt. Bei Zr-Oxidhydrat ist die Wirkung der NaCl-Zugabe ähnlich der bei den Oxidhydraten von Fe und Al. Auf den Mechanismus dieser Einflüsse und auf die Abhängigkeit der Radioantimonmitfällung von $[NaCl]$ wird später näher eingegangen.

Die Radioantimon- und Radiostrontiumaufnahme durch Adsorption an vorgebildeten Oxidhydratniederschlägen wurde mit der Aufnahme durch Mitfällung verglichen. Die Niederschläge wurden üblicherweise

vor der Radioelementzugabe einer Alterung von 2 Stdn. unterworfen. (Kontrollversuche zeigten, daß kein nennenswerter Einfluß der Alterungsdauer auf die Aufnahmewerte besteht.) Die Ergebnisse von Versuchen über die Radioantimonaufnahme durch Fe-Oxidhydrat aus 1,0M-NaCl sind in Abb. 4 dargestellt. Aus ihnen ergibt sich $Q_{Sb, M}/Q_{Sb, S} \sim 5$ (M = Mitfällung, S = Sorption durch vorgebildeten Oxidhydratniederschlag). Ähnliche Vergleiche wurden auch für Al-, Zr- und Ti-Oxidhydrat durchgeführt (in 1,0M-NaCl; pH 7 und verschiedenen Oxidhydratmengen). Sie ergaben $Q_{Sb, M}/Q_{Sb, S}$ -Verhältnisse von 1,5 bis

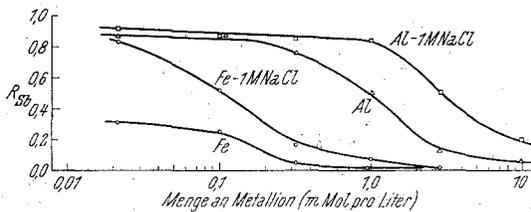


Abb. 3. Mitfällung von Radioantimon durch Fe- und Al-Oxidhydrat. Vergleich der Mitfällung aus 1M-NaCl und aus Lösungen mit sehr geringer NaCl-Konzentration. Alle Fällungen bei pH 7

2,2 für Al-Oxidhydrat, von 4,5 bis 7,5 für Zr-Oxidhydrat und von 5,6 bis 8,0 für Ti-Oxidhydrat.

Die Unterschiede zwischen den Aufnahmewerten für Mitfällung einerseits und Sorption durch einen vorgebildeten Niederschlag andererseits sind natürlich grundsätzlich so zu erklären, daß bei der Mitfällung sowohl Einbau in das Innere der Niederschlagsteilchen wie Adsorption an der Oberfläche dieser Teilchen eine Rolle spielen können, während die Aufnahme durch vorgebildete Niederschläge praktisch nur auf der Adsorption an der Oberfläche der Teilchen beruht. Die gefundenen $Q_{Sb, M}/Q_{Sb, S}$ -Verhältnisse zeigen also, daß bei der Mitfällung durch Fe-, Ti- und Zr-Oxidhydrate der Einbau in das Innere der Niederschlagsteilchen stark überwiegt, während die Radioantimonmitfällung durch Al-Oxidhydrat etwa in gleichem Ausmaß auf einem Einbau ins Innere der Teilchen und auf einer Adsorption an der Oberfläche beruht.

Beim Vergleich der Aufnahme von Radiostrontium durch Mitfällung und durch Adsorption an vorgebildeten Niederschlägen fanden wir wesentlich geringere Verhältniszahlen. Versuche in 1,0M-NaCl (pH 10 oder pH 11) ergaben $Q_{Sr, M}/Q_{Sr, S}$ -Verhältnisse von ~ 1 für Fe-Oxidhydrat, ~ 1 für Ti-Oxidhydrat, $\sim 0,7$ für Al-Oxidhydrat und 1,5 bis 3,5 für Zr-Oxidhydrat. Bei Fe-, Ti- und Al-Oxidhydrat werden also nahezu dieselben Aufnahmewerte erreicht, unabhängig davon, ob es sich um Mitfällung oder um Aufnahme durch den vorgebildeten Niederschlag

handelt. Die Radiostrontiummitfällung beruht daher bei diesen Oxidhydraten nur auf Adsorption an der Oberfläche der Niederschlagsteilchen. Bei der Radiostrontiummitfällung durch Zr-Oxidhydrat spielt auch Einbau in die Niederschlagsteilchen eine wesentliche Rolle. Im Vergleich zur Radioantimonmitfällung ist jedoch der Anteil dieses Einbaus stark verringert.

Die Abhängigkeit der Radioantimonaufnahme durch Fe-Oxidhydrat vom pH-Wert ist ebenfalls aus Abb. 4 ersichtlich. Die entsprechenden

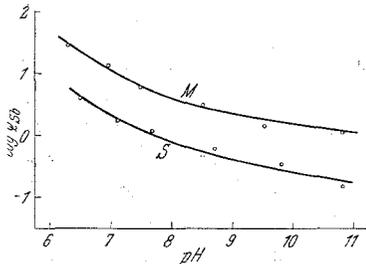


Abb. 4

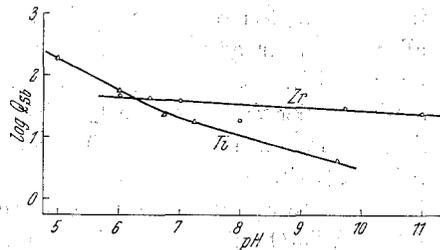


Abb. 5

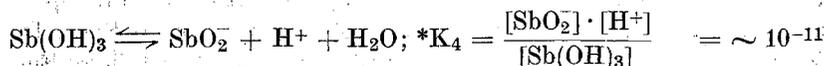
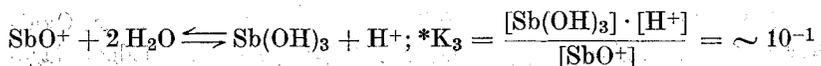
Abb. 4. Aufnahme von Radioantimon durch Fe-Oxidhydrat. *M* = Mitfällung, *S* = Sorption an vorgebildetem Niederschlag. Bei allen Versuchen: Aufnahme aus 1*M*-NaCl, 1 mMol Fe pro Liter. Die vorgebildeten Niederschläge wurden vor der Zugabe des Radioantimons ½ Stde. altern gelassen.

Abb. 5. Mitfällung von Radioantimon durch Zr- und Ti-Oxidhydrat. Abhängigkeit der Aufnahme vom pH. Eingesetzte Metallionenmenge: 1 mMol Zr bzw. 1 mMol Ti pro Liter. Alle Fällungen in 1*M*-NaCl

Abhängigkeiten für Ti- und Zr-Oxidhydrat zeigt Abb. 5 (bezüglich Ti vgl. auch⁷). Die Unterschiede in den pH-Abhängigkeiten für diese drei Oxidhydrate weisen darauf hin, daß sich diese Abhängigkeiten in erster Linie aus spezifischen Eigenschaften der einzelnen Oxidhydrate ergeben und erst in zweiter Linie von den Eigenschaften des Antimons bewirkt werden dürften. Änderungen des pH-Wertes können die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung, die Größe der Niederschlagsteilchen und die Ausbildung sorbierender Zentren beeinflussen und man kann vermuten, daß die Beeinflussung der Aufnahme bei Änderung des pH-Wertes vor allem auf diesen Wegen erfolgt.

Der Zustand des Radioantimons in Lösung wird sich bei einer Erhöhung des pH vor allem in der Weise ändern, daß der Anteil, der in kationischer Form vorliegt, abnimmt, während der in anionischer Form zunimmt. Es handelt sich um die Gleichgewichte:

⁷ H. W. Levi, Nukleonik 4, 319 (1962).



Aus den Werten für $*K_3$ und $*K_4$ (vgl. ^{5, 6}) folgt, daß das Radioantimon im untersuchten pH-Bereich vor allem in Form von Sb(OH)_3 bzw. anderen neutralen Species mit unterschiedlicher Hydratisierung vorliegt. Der Anteil in Form von Sb(OH)_3 ändert sich mit dem pH-Wert im untersuchten Bereich bis pH 10 nur wenig. Hingegen ändern sich die allerdings sehr geringen Anteile in Form von SbO^+ und SbO_2^- sehr beträchtlich. Der Anteil in Form von SbO^+ nimmt bei Erhöhung des pH stark ab, der Anteil an SbO_2^- nimmt zu. Würde die Verringerung des Anteiles in Form von Sb(OH)_3 eine wesentliche Rolle spielen, so würde bei $\text{pH} > 10$ eine sprunghafte Änderung des Aufnahmewertes auftreten. Eine solche Änderung ist aber bei den eingehend untersuchten Fe- und Ti-Oxidhydraten nicht festgestellt worden. Ferner ist zu berücksichtigen, daß pH-Wert-Erhöhung bei allen untersuchten Systemen zu einer Verringerung der Radioantimonaufnahme führt. Soweit Änderungen des Zustandes von Radioantimon für die pH-Abhängigkeit der Aufnahme verantwortlich sind, dürfte es sich daher vor allem um die Verringerung des Anteiles in Form von SbO^+ handeln, die durch eine Steigerung des pH eintritt.

Eine Erklärung der beobachteten Abhängigkeit der Radioantimonaufnahme vom pH, durch die die Rolle der einzelnen Faktoren genauer erfaßt wird, kann vorläufig nicht gegeben werden.

Wie schon einleitend erwähnt, wurde der Großteil der Aufnahmeversuche in 1,0M-NaCl durchgeführt. Wir haben aber auch den Einfluß von Veränderungen in der NaCl-Konzentration untersucht. Die Aufnahme von Radioantimon durch Fe-Oxidhydrat erwies sich im Bereich $[\text{NaCl}] = 0,05$ bis 1,0M praktisch unabhängig von der NaCl-Konzentration (pH 7, 1 mMol Fe pro Liter). Damit in Übereinstimmung waren auch die Ergebnisse einer Versuchsreihe, in der die Fällung bei $[\text{NaCl}] = 0,05\text{M}$ durchgeführt und anschließend NaCl zugegeben wurde, um verschiedene Werte von $[\text{NaCl}]$ (bis 1,0M) einzustellen. Auch hier wurde kein Einfluß von $[\text{NaCl}]$ auf R_{Sb} festgestellt. Schließlich wurde die Aufnahme durch vorgebildetes Fe-Oxidhydrat in folgender Weise untersucht: Zunächst wurde der Niederschlag durch Fällung in 0,05M-NaCl erzeugt. Nach einer Alterung von 2 Stdn. würde noch NaCl zugegeben, um verschiedene Werte von $[\text{NaCl}]$ (bis 1,0M) einzustellen. Dann erfolgte die Zugabe des Radioantimons und die Messung seiner Aufnahme. Auch bei dieser Versuchsreihe wurde kein wesentlicher Einfluß von NaCl auf R_{Sb} gefunden. NaCl übt also keine verdrängende Wirkung auf aufgenommenes Radioantimon aus. Das gilt sowohl für die bei Mitfällung in Niederschlagsteilchen eingebauten Mengen wie für die durch Adsorption an den Teilchenoberflächen aufgenommenen Mengen. Die Unter-

schiede zwischen den in Abb. 3 dargestellten Kurven für die Radioantimonmitfällung aus 1,0*M*-NaCl einerseits und aus Lösungen mit sehr geringer NaCl-Konzentration andererseits ergeben sich also nicht aus einer verdrängenden Wirkung von NaCl. Vielmehr ist anzunehmen, daß die Bildung des Niederschlags bei geringer NaCl-Konzentration wesentlich langsamer erfolgt und die Radioantimonaufnahme hierdurch begünstigt wird. Versuche, die den Einfluß der Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung auf die Radioantimonaufnahme zeigen, sind bereits oben besprochen worden.

Ähnliche Versuchsreihen wurden mit Zr-Oxidhydrat durchgeführt. Sowohl bei der Mitfällung aus Lösungen verschiedener NaCl-Konzentration, wie auch bei der Aufnahme durch vorgebildete Niederschläge, die in Lösungen mit verschiedener NaCl-Konzentration erzeugt worden waren, ergab sich zwar eine Verringerung der Radioantimonaufnahme mit zunehmender NaCl-Konzentration, die Wirkung war jedoch wesentlich geringer als die, die eine Verdrängung charakterisiert. Wenn eine Verdrängung auf der Grundlage eines Ionenaustauschprozesses den Hauptmechanismus darstellt, müßte $d \log Q_{\text{Sb}}/d \log [\text{NaCl}]$ einen Wert von -1 oder einen noch stärker negativen Wert annehmen. Aus den Versuchen ergaben sich aber nur Werte von $-0,2$ bis $-0,4$. Die beobachtete Aufnahmeverringering bei Zusatz von NaCl beruht also offensichtlich auch hier entweder auf einer Beeinflussung der Größe und Struktur der Niederschlagsteilchen oder auf einer Veränderung der Fällungsgeschwindigkeit.

Bei analogen Versuchen mit Ti-Oxidhydrat wurde entweder keine Abhängigkeit der Radioantimonaufnahme von $[\text{NaCl}]$ oder sogar eine Steigerung der Aufnahme bei Zunahme von $[\text{NaCl}]$ gefunden. Eine solche Erhöhung ergab sich in einer Versuchsreihe, in der Radioantimon zunächst bei $[\text{NaCl}] = 0,05\text{M}$ mitgefällt wurde (0,5 mMol Ti pro Liter, pH 7; $Q_{\text{Sb}} = 10,5$), nach 1 Stde. Alterung des Niederschlages dann zusätzliches NaCl zugegeben wurde, um verschiedene NaCl-Konzentrationen (bis 1,0*M*) einzustellen. Für $[\text{NaCl}] = 1,0\text{M}$ stieg Q_{Sb} auf 32 an. Hier herrscht also eine ausfällende Wirkung des NaCl-Zusatzes vor, die möglicherweise darin besteht, daß nach der Mitfällung noch in Lösung vorhandene Anteile von Ti, wie suspendierte Kolloidteilchen, die Teilmengen des Radioantimons gebunden haben, zur Abscheidung gebracht werden. Eine Verdrängung von aufgenommenem Radioantimon durch NaCl wurde jedenfalls auch bei Ti-Oxidhydrat nicht beobachtet.

Im Gegensatz zu den Oxidhydraten von Fe, Zr und Ti wird die Radioantimonaufnahme durch Al-Oxidhydrat bei Zusatz von NaCl stark verringert. Abb. 6 zeigt das Verhalten bei Mitfällung. Bei den höheren NaCl-Konzentrationen ergibt sich $d \log Q_{\text{Sb}}/d \log [\text{NaCl}] \approx -1$. Das zeigt an, daß es sich um eine Ionenaustauschverdrängung handeln kann. Daß die Neigung -1 nicht schon bei niedrigeren NaCl-Konzen-

trationen auftritt, dürfte dann damit zusammenhängen, daß bei Anwesenheit von nur wenig Na^+ eine andere Ionenart, nämlich H^+ , der „Hauptkonkurrent“ für die Antimonaufnahme ist. Erst wenn Na^+ zur hauptsächlichen verdrängenden Ionenart wird, nimmt die Neigung $d \log Q_{\text{Sb}}/d \log [\text{NaCl}]$ den Wert -1 an. Inwieweit auch andere Mechanismen für die Wirkung des NaCl-Zusatzes verantwortlich sind, kann aber vorläufig nicht ausgesagt werden.

Um den Unterschied zwischen den Aufnahmeprozessen für Radioantimon und Radiostrontium durch die Oxidhydrate mit starker Radioantimonaufnahme deutlich zu machen, sollen hier

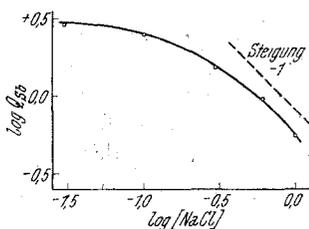


Abb. 6

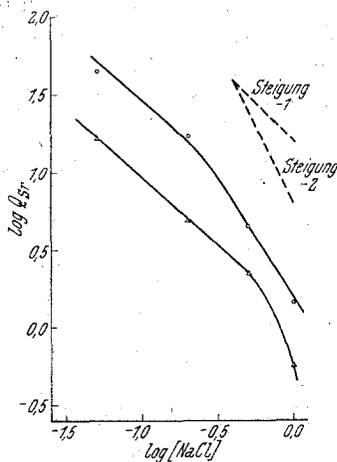


Abb. 7

Abb. 6. Mitfällung von Radioantimon durch Al-Oxidhydrat. Abhängigkeit der Aufnahme von $[\text{NaCl}]$. Bei allen Fällungen: 3 mMol Al pro Liter, pH 7

Abb. 7. Aufnahme von Radiostrontium durch Fe- und Zr-Oxidhydrat. Abhängigkeit von $[\text{NaCl}]$. Bei allen Versuchen: pH 11. Fe — obere Kurve: Mitfällung von Radiostrontium durch 1 mMol Fe pro Liter aus 0,05M-NaCl; nach 1 Stunde Zugabe von NaCl zur Einstellung des bezeichneten $[\text{NaCl}]$ -Wertes. Zr — untere Kurve: Inaktiver Oxidhydratniederschlag von 1 mMol Zr pro Liter in Lösung mit angegebener NaCl-Konzentration ausgefällt; nach 2 Stunden Zugabe von Radiostrontium zur Suspension

auch einige Ergebnisse über den Einfluß von NaCl auf die Radiostrontiumaufnahme angeführt werden. Abb. 7 zeigt die Radiostrontiumaufnahme durch Mitfällung mit Fe-Oxidhydrat in Lösungen mit $[\text{NaCl}] = 0,05M$ und nachträglicher weiterer NaCl-Zugabe sowie die Aufnahme durch Adsorption an vorgebildetem Zr-Oxidhydrat, das in Lösungen mit verschiedenen NaCl-Konzentrationen gebildet worden war. In diesen beiden Versuchsreihen, wie auch bei ähnlichen, hier nicht im einzelnen angeführten Versuchen, erhält man $d \log Q_{\text{Sr}}/d \log [\text{NaCl}] \leq -1$. Radiostrontium wird also durch Ionenaustausch an der Oberfläche der Niederschlagsteilchen auf-

genommen (vgl. ⁸). Bei der Radioantimonaufnahme sind hingegen andere Bindungsmechanismen wirksam, die offensichtlich sowohl beim Einbau in das Innere der Niederschlagsteilchen wie bei der Adsorption an deren Oberfläche jenen Bindungen verwandt sind, die in den Oxidhydratteilchen selbst vorliegen.

⁸ Z. Kolarik, Collect. Czech. Chem. Communic. **27**, 938 (1962).