

## Aufnahme von Spuren Mengen Antimon (Radioantimon) durch Metalloxidhydrat-Niederschläge, 2. Mitt.:

Oxidhydrate von Yttrium, Lanthan und Ytterbium\*

Von

T. Schönfeld und Ch. Friedmann

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Juni 1971)

*Uptake of Trace Amounts of Antimony (Radioantimony) by  
Precipitates of Hydrated Metal Oxides, II: Hydrated Oxides of  
Yttrium, Lanthanum, and Ytterbium*

Uptake of carrier-free radioantimony ( $^{125}\text{Sb}$ ) by the hydrated oxides of Y, La and Yb is influenced strongly by the aging of the precipitates: Coprecipitated radioantimony is released from the precipitates as aging proceeds, uptake is reduced strongly if preformed precipitates are aged. Such influence of aging of these hydrated oxides is not found for the uptake of all trace elements. Uptake of radioantimony due to coprecipitation exceeds sorption on preformed precipitates by about one order of magnitude. Thus, coprecipitated radioantimony is predominantly incorporated into the precipitate particles. Only a small fraction is adsorbed on the surface. The dependence of the uptake on pH and addition of NaCl was determined.

Die Aufnahme von trägerfreiem Radioantimon ( $^{125}\text{Sb}$ ) durch die Oxidhydrate von Y, La und Yb wird durch die Alterung der Niederschläge stark beeinflusst: Mitgefälltes Radioantimon wird bei der Alterung der Niederschläge wieder abgegeben; die Aufnahme durch vorgebildete Niederschläge wird durch Alterung stark verringert. Ein solcher Einfluß der Alterung dieser Oxidhydrat-Niederschläge wird aber nicht bei Aufnahme von Spuren aller Elemente beobachtet. Die Radioantimon-Aufnahme durch Mitfällung übertrifft die Sorption durch vorgebildete Niederschläge um etwa eine Größenordnung. Bei der Mitfällung wird daher das Radioantimon zum größten Teil in die Niederschlagsteilchen eingebaut und befindet sich nur zu einem gerin-

---

\* Herrn Univ.-Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

gen Teil an der Oberfläche. Die Abhängigkeit der Radioantimon-aufnahme vom pH und von NaCl-Zugaben wurde ermittelt.

In einer früheren Untersuchung haben wir gefunden, daß in wäßrigen Lösungen vorliegendes Radioantimon [Sb(III)] von verschiedenen Oxidhydrat-Niederschlägen stark aufgenommen wird, und zwar sowohl durch Mitfällung wie durch Sorption an den vorgebildeten Niederschlägen<sup>1</sup>. Um besseren Einblick in die Aufnahmeprozesse zu erhalten, wurden nun weitere Oxidhydrate untersucht. Hier soll über Ergebnisse mit den Oxidhydraten von Yttrium, Lanthan und Ytterbium berichtet werden.

#### Arbeitsmethodik

Es wurden im wesentlichen dieselben Arbeitsmethoden wie bei den früheren Versuchen verwendet<sup>1</sup>. Als Radionuklid wurde trägerfreies <sup>125</sup>Sb eingesetzt. Der Zusatz der Metallionen (Y<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>) zur Bildung der Oxidhydrate erfolgte meist in Form der 0,1M-Lösungen der Chloride. Bei Versuchen mit sehr geringen Niederschlagsmengen (< 0,05 mMol Metallion pro Liter) wurden verdünntere Lösungen (z. B. 0,01M) verwendet. Da unsere Untersuchungen in Verbindung mit der Entwicklung von Dekontaminierungsverfahren für schwach radioaktive Abwässer durchgeführt werden, wurde vor allem die Wirkung geringer Mengen der Oxidhydrat-Niederschläge untersucht. Meist wurde mit Mengen von der Größenordnung 1 mMol Metallion pro Liter gearbeitet. Die Bildung der Oxidhydrate erfolgte durch Zugabe von NaOH. Die Flüssigkeitsvolumina betragen 10 bis 18 ml.

#### Beschreibung der Radioelementaufnahme

Die in Lösung verbleibende Menge Radioantimon wurde durch Aktivitätsmessung bestimmt und mit der ursprünglich vorliegenden Menge verglichen. Die Versuchsergebnisse werden durch die in Lösung verbliebene „relative Restaktivität“  $R$  ( $1 > R > 0$ ) oder durch das Aufnahmeverhältnis  $Q = (1 - R)/R$  ausgedrückt.

#### Aufnahme durch Mitfällung

Versuche über Mitfällung ergaben: Wenn man die Y-, La- und Yb-Oxidhydrat-Niederschläge in den Lösungen suspendiert läßt, aus denen sie in Anwesenheit von Radioantimon gefällt wurden, so nimmt die in Lösung vorliegende Radioantimonmenge mit der Zeit zu. Die Geschwindigkeit der Wiederabgabe von mitgefälltem Radioantimon ist dabei nicht sehr gut reproduzierbar. Das hängt offensichtlich mit der Tatsache zusammen, daß die Natur von Oxidhydratniederschlägen von den Fällungsbedingungen stark beeinflußt wird, diese jedoch schwer zu reproduzieren sind (vgl. z. B.<sup>2, 3</sup>). Die Versuche zeigen aber eindeutig, daß die Wiederabgabe bei La-Oxidhydrat bedeutend schneller als bei Y- und Yb-Oxidhydrat erfolgt. Aus Abb. 1 sind die Ergebnisse einer Versuchsreihe bei pH = 12,5 ersichtlich. Die Art der Darstellung ( $\log Q_{Sb}$  gegen  $\log t$ ) wurde gewählt, weil die Wiederabgabe pro Zeit-

einheit mit zunehmender Versuchsdauer abnimmt und die Messungen daher in zunehmend größer werdenden Zeitabständen vorgenommen wurden. Mit dieser Darstellung soll aber nicht ausgesagt werden, daß aus theoretischen Überlegungen ein linearer Verlauf in einem derartigen Diagramm zu erwarten wäre.

Versuche bei pH 12 ergaben dieselbe Reihung der Geschwindigkeiten der Wiederabgabe des mitgefällten Radioantimons ( $La \gg Y > Yb$ ). Die Wiederabgabe aus La-Oxidhydrat bei verschiedenen pH-Werten ist

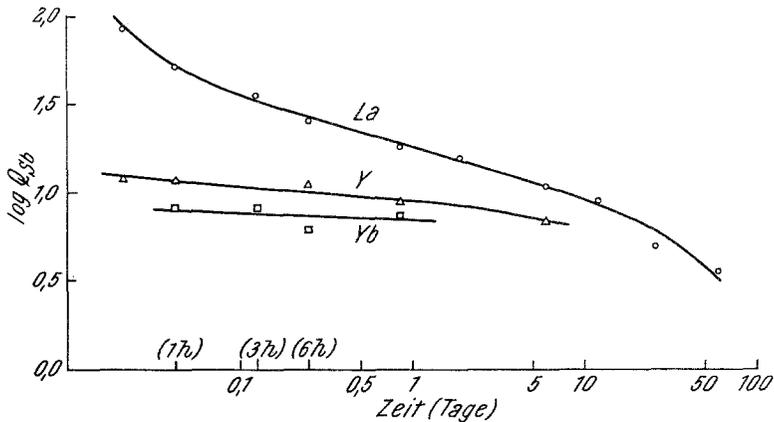


Abb. 1. Mitfällung von Radioantimon mit Oxidhydraten; Abhängigkeit des Aufnahmeverhältnisses  $Q_{sb}$  von der Zeit nach der Niederschlagsbildung (1 mMol  $M^{3+}$  pro Liter, pH 12,5)

aus Abb. 2 ersichtlich. Betrachtet man den ganzen Versuchszeitraum (60 Tage), so zeigt sich, daß eine Zunahme des pH zu einer Verlangsamung der Wiederabgabe führt.

Die Ergebnisse dieser Versuche können mit Befunden über die Alterung von Oxidhydraten der Seltenen-Erden-Elemente in Beziehung gebracht werden: Es ist schon länger bekannt, daß bei der Fällung dieser Oxidhydrate zunächst Niederschläge gebildet werden können, die aktiv und — wie Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen — amorph sind, und verhältnismäßig schnell altern<sup>3, 4</sup>. Genauere Untersuchungen von *Haire* und *Willmarth*<sup>5</sup> haben ergeben, daß bei der Ausfällung aller dieser Oxidhydrate (Hydroxide) zunächst gelatinöse Niederschläge entstehen, die amorph sind. Durch wiederholtes Waschen dieser Niederschläge wurden kolloidale Suspensionen erhalten und diese der Alterung unterworfen. Der dabei stattfindende Übergang in einen kristallinen Zustand wurde durch Elektronenmikroskopie und Röntgenbeugungsaufnahmen verfolgt. Die Oxidhydrate der leichten Elemente (La bis Dy) zeigten verhältnismäßig schnelle Kristallisation, bei den schwereren (Ho bis Lu) und bei Yttrium

verlief dieser Prozeß wesentlich langsamer. Am schnellsten kristallisierte Lanthanhydroxid; die Kristallisation war in etwa einer Stunde weitgehend abgeschlossen. Bei Yttriumhydroxid wurde ein entsprechender Grad der Kristallisation nach ungefähr einem Monat, bei Ytterbiumhydroxid nach 2 bis 4 Monaten erreicht. Die Geschwindigkeiten der Wiederabgabe von mitgefälltem Radioantimon zeigen also einen Gang, der dem der Alterungs- oder Kristallisationsgeschwindigkeit der Oxidhydrat-Niederschläge qualitativ ähnlich ist.

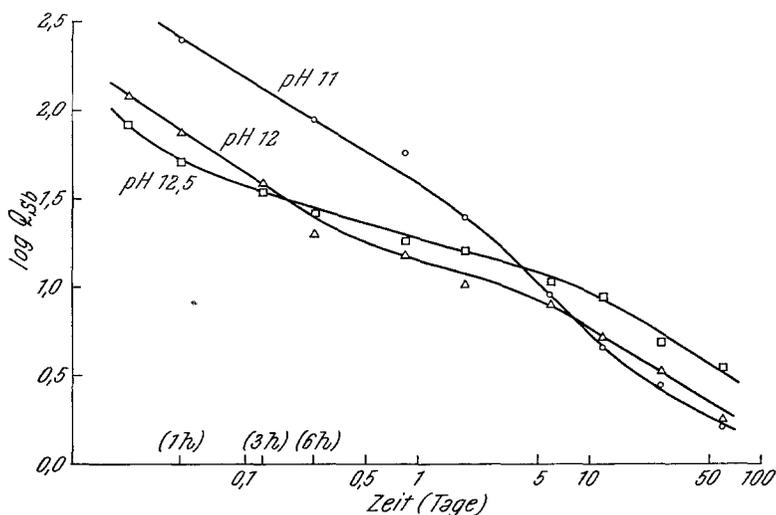


Abb. 2. Mitfällung von Radioantimon mit La-Oxidhydrat; Abhängigkeit des Aufnahmeverhältnisses  $Q_{sb}$  von der Zeit nach der Niederschlagsbildung (1 mMol  $La^{3+}$  pro Liter)

Diese Parallelität ist auf Grund folgender Zusammenhänge verständlich: Die Wiederabgabe mitgefällten Radioantimons kann — wie vor allem die starke Abgabe aus La-Oxidhydrat in Verbindung mit weiter unten dargelegten Befunden über die Verteilung des Radioantimons in den Niederschlägen zeigt —, nicht als Desorption von der Oberfläche der Teilchen gedeutet werden, sondern beruht vor allem auf der Abgabe von Radioantimon, das bei der Fällung in die Teilchen eingebaut wurde. Eine derartige Abgabe ist aber nur bei einem Kristallisations- bzw. Rekristallisationsprozeß möglich.

Die Verlangsamung der Radioantimonabgabe durch Erhöhung des pH (vgl. Abb. 2) steht mit der Vorstellung in Einklang, daß Kristallisation und Rekristallisation über die Lösung ablaufen. In diesem Fall wird die Kristallisationsgeschwindigkeit abnehmen, wenn die Löslichkeit, d. h. die Konzentration an  $M^{3+}$ -Ionen, verringert wird. Durch Erhöhung des pH wird eine solche Verringerung bewirkt.

Ein quantitativer Vergleich der Radioantimonabgabe mit den von *Haire* und *Willmarth*<sup>5</sup> beobachteten Kristallisationsgeschwindigkeiten ist jedoch schwierig, weil die Kristallisation bei wesentlich niedrigeren pH-Werten (pH  $\sim$  8) und höheren Suspensionsdichten ( $\sim$  0,5 Mol  $M^{3+}$  pro Liter) untersucht wurde.

Die Wiederabgabe von mitgefälltem Radioantimon aus den hier untersuchten Oxidhydraten ist nicht Spezialfall einer bei allen mitgefällten Radioelementen wirksamen Eigenschaft dieser Niederschläge.

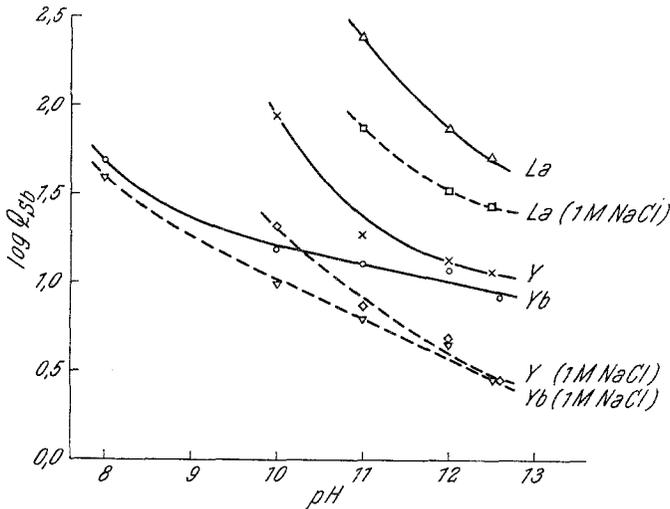


Abb. 3. Mitfällung von Radioantimon mit Oxidhydraten; Aufnahmeverhältnis  $Q_{sb}$  1 Stde. nach der Niederschlagsbildung (1 mMol  $M^{3+}$  pro Liter)

Die Untersuchung der Aufnahme von Spuren Mengen Zn durch die Oxidhydrate von Seltenen-Erden-Elementen ergab z. B. keine Wiederabgabe bei der Alterung<sup>6</sup>. Es gibt also Elemente, die von der amorphen Form der Niederschläge stärker aufgenommen werden als von der kristallinen, während bei anderen Elementen kein ausgeprägter Unterschied in der Stärke der Aufnahme durch die beiden Formen besteht.

Die Abhängigkeit der Radioantimon-Mitfällung vom pH und von einer NaCl-Zugabe ist aus Abb. 3 ersichtlich. (Es sind hier die Werte 1 Stde. nach der Niederschlagsbildung angegeben.) Für einen bestimmten pH-Wert nimmt die Aufnahme in folgender Reihe ab: La > Y > Yb. Bei den höheren pH-Werten ist die Aufnahme durch Y- und Yb-Oxidhydrat sehr ähnlich. Mit zunehmendem pH-Wert nimmt die Radioantimonaufnahme für alle drei Oxidhydrate ab. Diese Abnahme ist der bei den früher untersuchten Oxidhydraten [Fe(III), Al, Ti, Zr] ähnlich<sup>1</sup>, und dürfte sich in erster Linie aus Änderungen der Eigenschaften der

Niederschlagsteilchen (spezif. Oberfläche, Konzentration sorbierender Zentren) ergeben. Änderungen im Zustand des gelösten Radioantimons können nur eine untergeordnete Rolle spielen (vgl. <sup>1</sup>).

Zugabe von NaCl zu den Radioantimonlösungen verringert die Aufnahme. Der Effekt ist jedoch geringer, als bei einer Verdrängung durch einen Ionenaustauschprozeß zu erwarten wäre. Das gelöste NaCl dürfte daher vor allem auf dem Weg einer Veränderung der Niederschlags- teilchen wirken.

#### Aufnahme durch vorgebildete Niederschläge

Da mitgefälltes Radioantimon bei Alterung der Oxidhydrat-Nieder- schläge allmählich wieder an die Lösung abgegeben wird, war zu erwarten, daß gealterte Niederschläge Radioantimon weniger stark aufnehmen als

Tabelle 1. Aufnahme von Radioantimon durch vorgebildete Oxidhydrat-Niederschläge verschiedenen Alters ( $Q_{sb}$ -Werte bei pH 12)

Oxidhydrat- Niederschlag	$t^a$	Alter des Niederschlags <sup>b</sup>				
		5 Min.	1 Stde.	4 Stdn.	1 Tag	2 Tage
Y	1 Stde.	5,7	3,0	2,5	1,44	0,92
1 mMol Y <sup>3+</sup> /l	1 Tag	5,7	3,6	3,2	2,23	1,50
La	1 Stde.	5,3	3,4	3,2	1,13	0,43
1 mMol La <sup>3+</sup> /l	3 Tage	4,9	3,2	2,5	1,63	0,59
Yb	1 Stde.	21,2	12,5	10,1	2,23	
3 mMol Yb <sup>3+</sup> /l	1 Tag	26,0	22,3	18,6	5,25	

<sup>a</sup> Zeit zwischen Radioantimonzugabe und Messung der Aufnahme.

<sup>b</sup> Zeit zwischen Fällung und Radioantimonzugabe.

frisch gefällte Niederschläge. Die Versuche bestätigten dies (s. Tab. 1): Die Aufnahmeverhältnisse  $Q$  nach 1 Stde. und auch nach 1 bzw. 3 Tagen zeigen, daß die Aufnahme mit der Alterungszeit abnimmt. Aussagen über den genauen Einfluß der Alterung auf die Aufnahme werden dadurch erschwert, daß nach Zugabe des Radioantimons die Alterung weitergeht, also Aufnahme und Alterung einander überlagern. Zusätzlich muß angenommen werden, daß die Geschwindigkeit der Aufnahme vom Alterungszustand des Niederschlags abhängt. Bei den meisten in Tab. 1 wiedergegebenen Versuchen nimmt die Aufnahme von der ersten Messung (nach 1 Stde.) zur zweiten (nach 1 bzw. 3 Tagen) zu. Wiederabgabe von Radioantimon durch Alterung spielt also hier in der beobachteten Periode keine vorherrschende Rolle. Das trifft für alle Versuche mit den Oxidhydraten von Y und Yb zu sowie für die Versuche mit La-Oxidhydrat, bei denen die Radioantimonzugabe erst längere Zeit nach der

Niederschlagsbildung erfolgte. Wiederabgabe durch Alterung zwischen der ersten und der zweiten Messung ist hingegen der vorherrschende Effekt bei den Versuchen mit verhältnismäßig frisch gefälltem La-Oxidhydrat. Die schnelle Alterung frisch gefällten La-Oxidhydrats und ihr Einfluß auf die Radioantimonaufnahme machen sich also auch in diesen Versuchen bemerkbar.

Ein Vergleich des Einflusses der Alterung auf die Wiederabgabe mitgefällten Radioantimons einerseits und auf die Radioantimonaufnahme

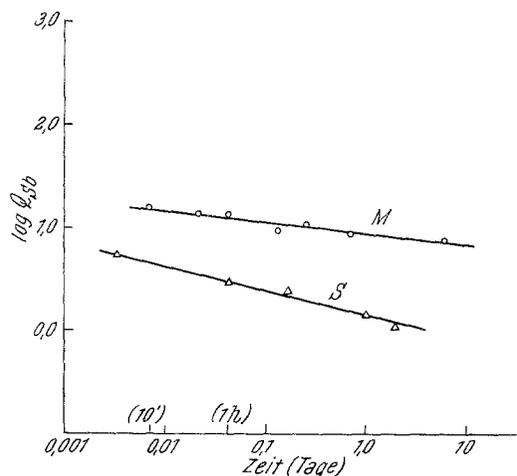


Abb. 4. Radioantimon-Aufnahme durch Y-Oxidhydrat; Einfluß der Alterung auf die Aufnahme durch Mitfällung (Kurve *M*) und auf Sorption durch vorgebildete Niederschläge (Kurve *S*) (1 mMol  $Y^{3+}$  pro Liter; pH 12)

durch vorgebildete Niederschläge andererseits ist auf Grund der Versuche mit Y-Oxidhydrat möglich (Abb. 4) und ergibt, daß sich die Aufnahme durch die vorgebildeten Niederschläge stärker verändert. Folgende Deutung ist plausibel: Die Alterung beruht vor allem auf einer über die Lösungsphase ablaufenden Kristallisation und verändert die Niederschläge zuerst an der Oberfläche der Teilchen. Innere Schichten der Teilchen werden bei der Alterung daher langsamer erfaßt. Da bei der Mitfällung Radioantimon vorwiegend in diese Schichten eingebaut wurde (siehe die folgende Diskussion der  $Q_{Sb,M}/Q_{Sb,S}$ -Verhältnisse), erfolgt die Wiederabgabe mitgefällten Radioantimons langsamer als die Veränderung der oberflächennahen Schichten, die für die Sorption bestimmend sind.

Die Aufnahme von Radioantimon bei Mitfällung und bei Sorption durch vorgebildete Niederschläge kann durch Berechnung des Verhältnisses  $Q_{Sb,M}/Q_{Sb,S}$  (*M* = Mitfällung, *S* = Sorption durch vorgebildeten Niederschlag) verglichen werden. Für diesen Vergleich wurden die

$Q$ -Werte für die Aufnahme 1 Stde. nach der Mitfällung bzw. für 1 Stde. Alterung des Niederschlags und Aufnahme 1 Stde. nach der Zugabe des Radioantimons zur Suspension herangezogen. Bei Niederschlagsmengen von 1 mMol pro Liter beträgt  $Q_{sb,M}/Q_{sb,S}$  für Y-Oxidhydrat  $\sim 5$  bis 7, für La-Oxidhydrat 8 bis 15 und für Yb-Oxidhydrat  $\sim 10$ . Bei größeren Niederschlagsmengen sind die Verhältnisse kleiner, bei kleineren Niederschlagsmengen größer. Die Aufnahmeverhältnisse  $Q$  nach Mitfällung übertreffen jedenfalls um etwa eine Größenordnung die für Sorption durch den vorgebildeten Niederschlag. Einbau in die Niederschlagsteilchen überwiegt also bei der Mitfällung sehr stark gegenüber Adsorption an der Oberfläche der Teilchen.

Die Einflüsse der Natur des Oxidhydrats, des pH-Wertes und einer NaCl-Zugabe auf die Radioantimonaufnahme durch vorgebildete Niederschläge sind aus Tab. 2 ersichtlich. Unter den hier für den Vergleich gewählten Bedingungen gilt also für die Stärke der Aufnahme aus Lösungen geringer Salzkonzentration (s. Spalte „ $H_2O$ “?) durch die drei Oxidhydrate:  $La > Y > Yb$ . Das stimmt mit der Reihung bei der Mitfällung überein. Zusatz von NaCl verringert die Aufnahme durch La-Oxidhydrat beträchtlich, während bei Y-Oxidhydrat auch Aufnahmeerhöhung eintritt. Erhöhung des pH (von pH 11 auf pH 12) verringert die Aufnahme, wenn die Niederschläge bei geringer Salzkonzentration gebildet wurden. Bei Fällung in 1 M-NaCl bleibt jedoch eine solche Verringerung der Sorption aus. Die zum Teil komplizierten Zusammenhänge dürften vor allem auf dem Einfluß der NaCl-Zugabe auf die Natur der Niederschläge und ihre Alterung beruhen.

Tabelle 2. Aufnahme von Radioantimon durch vorgebildete Oxidhydratniederschläge unter verschiedenen Bedingungen ( $Q_{sb}$ -Werte)

Zur Niederschlagsbildung wurde 1 mMol  $M^{3+}$  pro Liter eingesetzt. Die Radioantimonzugabe erfolgte 1 Stde. nach der Niederschlagsbildung und die Aufnahme wurde 1 Stde. nach der Radioantimonzugabe gemessen

Oxidhydrat- Niederschlag	„ $H_2O$ “?		1M-NaCl	
	pH 11	pH 12	pH 11	pH 12
Y	5,3	3,0	4,6	5,3
La	6,7	3,4	1,22	1,23
Yb	4,9	1,4		

Hinsichtlich der Bindungsmechanismen, die die Radioantimonaufnahme durch die Oxidhydrate der Seltenen Erden bewirken, ergeben sich ähnliche Schlüsse wie für die früher untersuchten Oxidhydrate<sup>1</sup>. Ionenaustausch spielt keine nennenswerte Rolle. Sowohl beim Einbau in die Niederschläge wie bei der Adsorption an deren Oberflächen geht das

Antimon Bindungen ein, die jenen in den Oxidhydratteilchen selbst verwandt sind.

Wir danken Frau Dr. *H. Mikler* für die Überlassung von Ytterbiumacetat und Univ.-Doz. Dr. *K. Rossmanith* für Literaturhinweise.

### Literatur

- <sup>1</sup> *T. Schönfeld* und *Ch. Friedmann*, Mh. Chem. **101**, 1518 (1970).
- <sup>2</sup> *I. Je. Starik*, Grundlagen der Radiochemie. Berlin: 1963. (Übersetzung aus dem Russischen, Moskau-Leningrad: 1959.)
- <sup>3</sup> *W. Feitknecht* und *P. Schindler*, Pure appl. chem. **6**, 126 (1963).
- <sup>4</sup> *H. Saechling* und *H. Zocher*, in: *R. Fricke* und *G. F. Hüttig*, Hydroxyde und Oxyhydrate (Handbuch der allgem. Chem., Band 9), S. 117. Leipzig: 1937.
- <sup>5</sup> *R. G. Haire* und *T. E. Willmarth*, USAEC Report ORNL-TM-2387 (1968).
- <sup>6</sup> *Ch. Friedmann* und *T. Schönfeld*, unveröffentlichte Ergebnisse.