

**KfK 3754**  
**August 1984**

**Rückhaltung von  
Molybdatanionen an  
anorganischen  
Metalloxaustauschern in  
salpetersauren Prozeßlösungen  
und thermische Desorption des  
Molybdäns aus der  
Adsorbermatrix**

**J. Bürck, Sameh A. Ali, H. J. Ache**  
**Institut für Radiochemie**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 3754

Rückhaltung von Molybdatanionen an anorganischen  
Metalloxidaustauschern in salpetersauren Prozeß-  
lösungen und thermische Desorption des Molybdäns  
aus der Adsorbermatrix

J. Bürck, Sameh A. Ali und H. J. Ache

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

In statischen Experimenten wurde die Austauschkinetik und die Rückhaltekapazität der wasserhaltigen anorganischen Austauscher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  für Molybdatanionen in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration in der wäßrigen Phase untersucht.

Hierbei zeigte  $\text{SnO}_2$  aufgrund seiner konstanten Molybdänrückhalteeigenschaften über einen großen Aciditätsbereich eine deutliche Überlegenheit gegenüber den anderen Metalloxidaustauschern. Vergleichende Sorptionsversuche mit den prozeßrelevanten Spaltprodukten Ce, Ru, Zr und Nb an  $\text{SnO}_2$  weisen auf günstige Dekontaminationsbedingungen hin. Die herausragenden Vorzüge des  $\text{SnO}_2$  bestätigten sich in den anschließenden thermischen Desorptionsexperimenten; es wurden im Vergleich zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erheblich höhere Verflüchtigungsausbeuten erzielt. Die Annahme, daß durch wasserdampfhaltige mobile Gasphasen eine Verbesserung der  $\text{MoO}_3$ -Sublimationsausbeuten aus der Austauschermatrix erreicht werden, konnte bestätigt werden.

## Retention and Thermic Desorption of Molybdate Anions on Inorganic Exchangers

### Abstract

Exchange kinetics and retention capacities of the inorganic ion exchangers  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  for molybdate anions in nitric acid solutions of different molarities were determined. A distinct superiority of  $\text{SnO}_2$ -exchanger compared with the other oxides could be established. This is due to the fact, that its retention capacity remains constant over a wide range of acid concentration. In a series of sorption experiments using  $\text{SnO}_2$  as ion exchanger it could be observed that the relevant fission products Ce, Ru, Zr and Nb display significantly different sorption behaviour from Mo, which will allow a separation of these products from Mo and thus lead to effective (pre)decontamination. The extraordinary properties of  $\text{SnO}_2$  as adsorber were demonstrated by the thermal volatilization of  $\text{MoO}_3$  from the exchanger matrix; compared to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  considerable higher sublimation yields were obtained.

Furthermore it could be confirmed that water vapor present in the mobile  $\text{N}_2$ -gas phase applied during the sublimation process leads to a drastic increase of the  $\text{MoO}_3$ -yields.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1.0 Einleitung	1
2.0 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Ionenaustauschverhalten von oberflächenaktiven wasserhaltigen Metalloxiden	3
2.2 Chemie der Spaltprodukte Mo, Ru, Zr, Ce, Nb im HNO <sub>3</sub> -System	5
2.3 Sublimationsverhalten von MoO <sub>3</sub>	8
2.4 Konkurrierende Mischoxidbildung bei der Sublimation von MoO <sub>3</sub> aus molybdänbeladenen Metalloxydoberflächen	9
3.0 Experimenteller Teil	11
3.1 Reagenzien und Ionenaustauscher	11
3.2 $\gamma$ -spektroskopische Messungen	11
3.3 Bestimmung der Molybdänsorptionskinetik bei SnO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und MnO <sub>2</sub>	12
3.4 Statische Versuche zur Bestimmung der Rückhaltekapazitäten von wasserhaltigen Metalloxiden für Mo, Ru, Zr, Ce und Nb	12
3.5 Ermittlung des pH-Einflusses auf die Molybdänrückhaltung an Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und SnO <sub>2</sub>	13
3.6 Beschreibung der Sublimationsapparatur und Durchführung der Verflüchtigungsexperimente	13
4.0 Ergebnisse und Diskussion	17
4.1 Kinetik der Molybdänsorption an SnO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17
4.2 Molybdänrückhaltekapazitäten von SnO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub> und Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im HNO <sub>3</sub> -Medium	19
4.3 Sorptionsverhalten der Spaltprodukte Ce, Ru, Zr und Nb an SnO <sub>2</sub> im HNO <sub>3</sub> -Medium	24
4.4 MoO <sub>3</sub> -Sublimationsverhalten aus molybdänbeladenen Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - und SnO <sub>2</sub> -Adsorbermatrices	28
5.0 Literaturverzeichnis	33

## 1.0 Einleitung

Anorganische Austauscher haben aufgrund ihrer Beständigkeit gegenüber oxidierenden und reduzierenden Medien sowie ihrer Strahlenresistenz ausgedehnte Anwendung bei der radiochemischen Separationstechnik und als stationäre Phasen der weltweit eingesetzten Radionuklidgeneratoren gefunden /1/. Die Generatortechnik beruht auf der chromatographischen Fixierung der längerlebigen Mutter auf einer stationären Phase und der Elution des nachgebildeten, an sich gewünschten Tochternuklids mit einer geeigneten dynamischen Phase, wobei das Mutternuklid möglichst quantitativ auf der chromatographischen Säule fixiert bleiben sollte. Das Haupteinsatzgebiet der Radionuklidgeneratoren ist die Nuklearmedizin. Hier ist es möglich, unter Nutzung der beschriebenen Technik organspezifische und aufgrund ihrer kurzen Halbwertszeit radiotoxisch vertretbare Nuklide direkt vor ihrem Einsatz aus dem Mutter/Tochtergleichgewicht abzutrennen und somit sehr kostspielige Schnelltransporte der kurzlebigen Isotope zu umgehen. Der mit großem Abstand am meisten benutzte Generator ist der Technetium-99m-Generator. Dieses Nuklid verfügt wegen seiner geringen  $\gamma$ -Energie von 140,5 keV und seiner Halbwertszeit von 6,02 Stunden über alle genannten Vorzüge. Die weltweite Ausbreitung des Tc-99m-Generators setzte erst ein nach der Auffindung geeigneter Austauscher für das Mutternuklid Molybdän-99, das in zunehmendem Maß aufgrund der hier möglichen extrem hohen spezifischen Aktivitäten aus speziell dafür bestrahlten, kurz abgekühlten Brennelementtargets isoliert wird. Als stationäre Phase in den Technetiumgeneratoren bewährten sich hydratisierte Metalloxide, vor allem saures Aluminiumoxid. Es vermag Molybdatanionen aus schwach sauren Lösungen mit hohen Rückhaltegraden zu fixieren, während das im Gleichgewicht befindliche bzw. nachgewachsene Technetium durch die Kolonne wandert und eluiert wird. In verschiedenen Entwicklungsarbeiten wurde versucht, unter Nutzung der günstigen Rückhalteeigenschaften und der Strahlenresistenz, anorganische Austauscher, insbesondere Aluminiumoxid bei der Spaltmolybdänreinigung und Konzentrierung durch Optimieren der Prozeßbedingungen einzusetzen. Die bisher erzielten Ergebnisse führten dazu, daß anorganische Austauscherkolonnen zu einem festen Bestandteil in den meisten Molybdänseparationsprozessen geworden sind; üblicherweise wird das weitgehend dekontaminierte Molybdän aus schwach sauren Lösungen auf  $Al_2O_3$ -Säulen fixiert und nach Abschluß der Waschprozesse mit Ammoniak eluiert. In einigen Produktionsanlagen wird zur Beseitigung sämtlicher organischer

Verunreinigungen in einem zeitraubenden Verfahrensschritt, die molybdänhaltige Lösung zur Trockene eingedampft und das Molybdän bei 1000°C als Molybdäntrioxid sublimiert /2/.

In der vorliegenden Publikation wird erstmalig versucht, durch Kombination der Mo-Fixierung an hydratisierten Metalloxiden und anschließender direkter Sublimation des Molybdäns aus der Adsorbermatrix eine Straffung des Prozesses herbeizuführen. Ein Gelingen dieser Variante würde zu einer deutlichen Reduzierung des personellen und zeitlichen Aufwandes der jeweiligen Produktionskampagnen führen sowie eine Verringerung der anfallenden radioaktiven Abfallösungen ermöglichen, ohne dabei Qualitätseinbußen am Endprodukt hinnehmen zu müssen.

Ein wichtiger Aspekt bei der Auswahl der einzusetzenden stationären Phasen ist die Vermeidung der Bildung schwer zersetzlicher Mischoxide des Molybdäns mit dem Adsorber. Die quantitative Freisetzung des Molybdäns aus solchen Verbindungen dürfte erheblich höhere Temperaturen benötigen. Mit Rücksicht auf die Umsetzung der angestrebten Entwicklung auf echte Produktionsprozesse, sollte die Verflüchtigung bei möglichst niederen Temperaturen ablaufen können. Ein entscheidender Fortschritt in dieser Richtung könnte durch die Nutzung des bei niedriger Temperatur flüchtigen Molybdänoxohydroxids erreicht werden;  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  ist eine gasförmige Verbindung, die im reinen  $\text{MoO}_3$ -Wasserdampf-System bei Temperaturen um 650°C beobachtet wurde /3/.

In grundlegenden Experimenten wurde das Austauschverhalten von Molybdän und der prozeßrelevanten Spaltprodukte Cer, Ruthen, Zirkonium und Niob in salpetersauren, die jeweiligen wasserhaltigen anorganischen Austauscher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  enthaltenden Medien untersucht. Weiterhin wurde in thermischen Desorptionsversuchen das Verflüchtigungsverhalten von Molybdän in Abhängigkeit von der Austauschermatrix und ihrer Beladung, der Prozeßtemperatur und der Zusammensetzung der mobilen Gasphase bestimmt.

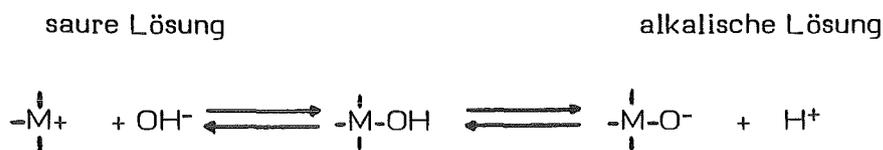
## 2.0 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Ionenaustauschverhalten von oberflächenaktiven, wasserhaltigen Metalloxiden

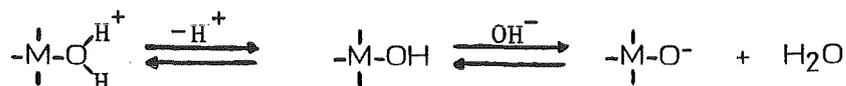
Wasserhaltige Metalloxide zeigen in Abhängigkeit vom pH-Wert Kationen- bzw. Anionenaustauschereigenschaften. Hohe chemische und thermische Beständigkeit sowie extreme Strahlenresistenz prädestinieren sie für den Einsatz bei radiochemischen Separationen /4 - 14/.

Die Bezeichnung "wasserhaltige Oxide" bzw. "Hydrous Oxid" oder "Hydrated Oxid" im Englischen, darf nicht zu der Annahme führen, daß es sich hier um kristallwasserhaltige Hydrate mit genau definiertem Wassergehalt handelt. Dieser variiert je nach Herstellungsbedingungen und Temperatur bei denen die gefällten Oxidhydrate oder auch Hydroxidniederschläge getrocknet werden. Beim weiteren Erhitzen auf höhere Temperaturen verlieren diese "feuchten" Oxide kontinuierlich ihren Wassergehalt, im Gegensatz zu echten Hydraten, die stufenweise, innerhalb relativ enger Temperaturbereiche ihr Kristallwasser abgeben. Dies wurde z. B. beim wasserhaltigen SnO<sub>2</sub> durch differentialthermoanalytische Messungen sowie durch Röntgenbeugungsuntersuchungen nachgewiesen /10/.

Das Anionen- bzw. Kationenaustauschverhalten der Oxide läßt sich nach /4/ und /6/ durch folgende mögliche Gleichgewichte an der Austauschoberfläche beschreiben:



oder



Der Anionenaustausch in saurem Medium kann wie folgt beschrieben werden:

M = Metallatom des Oxids

A, B = freie Ionen in Lösung

$\bar{A}$ ,  $\bar{B}$ ,  $\bar{OH}$ ,  $\bar{H}$  = an den Austauscher gebundene Gegenionen



beziehungsweise direkte Substitution der OH-Gruppe am Metallatom:



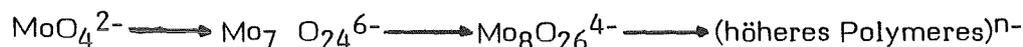
Kationenaustausch im basischen Medium:



Die Lage dieser Gleichgewichte hängt von der Basizität der Gruppe  $\begin{array}{c} | \\ -M-O^- \\ | \end{array}$  und somit auch von der Elektronenaffinität der Metallatome des Oxids ab. Sie beeinflusst das Verhältnis der Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindung zur Stärke der Sauerstoff-Wasserstoff-Bindung der Hydroxyl-Gruppe. Je stärker die Fähigkeit der  $\begin{array}{c} | \\ -M-O^- \\ | \end{array}$ -Gruppe ist, Wasserstoffionen zu binden, desto höher ist der pH-Wert, bei dem ein Übergang von Anionen- zu Kationenaustausch erfolgt. So wirkt SnO<sub>2</sub>, im Vergleich mit ZrO<sub>2</sub> schon bei viel niedrigeren pH-Werten als Kationenaustauscher /14/, was auf die geringe Basizität der  $\begin{array}{c} | \\ -Sn-O^- \\ | \end{array}$ -Gruppe zurückzuführen ist. Auch beim Austauschverhalten von wasserhaltigem SiO<sub>2</sub>, spielt die hohe Elektronenaffinität des Si<sup>4+</sup>-Ions und die damit verbundene äußerste geringe Basizität der  $\begin{array}{c} | \\ -Si-O^- \\ | \end{array}$ -Gruppe eine entscheidende Rolle. Die Elektronendichte des Sauerstoffatoms der Hydroxyl-Gruppe ist so stark zum Si<sup>4+</sup>-Ion verlagert, daß das Wasserstoffatom sehr leicht durch andere Kationen ersetzt werden kann. Daher zeigt wasserhaltiges SiO<sub>2</sub> selbst bei stark sauren pH-Werten nur Kationenaustauschereigenschaften, wobei vor allem solche Kationen ausgetauscht werden, die leicht mit Sauerstoffatomen koordinieren /6/.

## 2.2 Chemie der Spaltprodukte Mo, Ru, Zr, Ce, Nb im HNO<sub>3</sub>-System

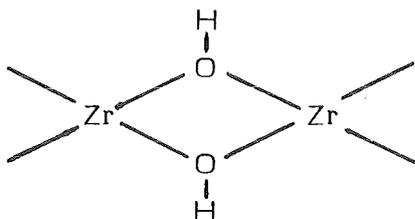
Um die Sorption der relevanten Spaltprodukte an wasserhaltigen Metalloxiden im HNO<sub>3</sub>-sauren Medium verstehen und interpretieren zu können, ist es wichtig, die Oxidationsstufen, die Neigung zur Komplexbildung sowie die Löslichkeit der verschiedenen Elemente zu kennen. Molybdän liegt nach dem Auflösen der Brennelementtargets als MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ion in der beständigsten Oxidationsstufe VI vor. Diese Molybdationen kondensieren beim Ansäuern mit HNO<sub>3</sub> zu mehrkernigen anionischen Spezies. Über die Aggregate, die bei der stufenweisen Kondensation der Molybdatanionen auftreten, wird in der Literatur kontrovers berichtet. Während eine Gruppe von Autoren /15, 16, 17/ die Bildung eines Tetrameren Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub><sup>2-</sup>-Anions anhand von Leitfähigkeitsmessungen, kryostatischen Versuchen und potentiometrischen Titrations als erste Kondensationsstufe postuliert, nehmen andere /18, 19, 20, 21/ aufgrund photospektrometrischer Arbeiten und ebenfalls potentiometrischer Titrations eine Kondensation über folgende Stufen an:



Weitere Autoren, die in ihrer Publikation einen Überblick über diese Kontroverse geben /22/, gehen einen anderen Weg und untersuchen die Kondensation mittels Ionenaustauschertechniken. Sie fanden ebenfalls das Tetramere Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub><sup>2-</sup> als erstes Kondensationsprodukt sowie Mo<sub>10</sub>O<sub>32</sub><sup>4-</sup> als höheres Polymeres. In stark angesäuerten Molybdatlösungen treten nach der Bildung von neutralen Molybdänsäurepolymeren bei pH-Werten < 1 auch mehrkernige kationische Molybdänspezies auf, die bei sehr hohen Säurekonzentrationen depolymerisieren, so daß hauptsächlich Molybdänyl-Ionen wie z. B. (MoO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> oder (Mo(OH)<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> vorliegen /23/.

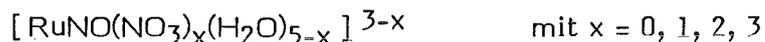
Die verschiedenen anionischen, neutralen und kationischen Formen des Molybdäns stehen im Gleichgewicht miteinander, wobei je nach pH-Wert die eine oder andere Spezies dominiert; die Gleichgewichte werden überdies durch die Molybdänkonzentration, die Protonierung der Anionen und Hydrolyse der höheren Aggregate beeinflusst.

Zirkonium zeigt in der Brennstofflösung ausschließlich die Oxidationsstufe IV. Seine Chemie im HNO<sub>3</sub>-Medium wird durch die Neigung zur Komplex-, Polymer- und Kolloidbildung sehr kompliziert /24/. In wässriger, nitrathaltiger Lösung kann Zirkonium mit verschiedenen Liganden wie OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O oder NO<sub>3</sub><sup>-</sup> koordinieren. In den polymeren Aggregaten sind die Zr-Ionen an Oxoanionen gebunden bzw. über OH<sup>-</sup>-Brücken verbunden:



Die Koordinationszahl 8 wird in diesen Komplexen gefunden, wobei Wassermoleküle die Koordinationssphäre der Zirkoniumatome vervollständigen. Die Polymeren, die positiv, elektroneutral oder anionisch auftreten können, /25/, bilden sich schon in Lösungen mit Zr-Konzentrationen von 10<sup>-4</sup> mol/l /24/. So liegen bei ca. 5 m HNO<sub>3</sub> positive, neutrale und negative Komplexe wie z. B. Zr(NO<sub>3</sub>)<sup>3+</sup>, Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup> bis hin zu (Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>)<sup>2-</sup> oder auch (Zr(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>0</sup> und (Zr(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> etc. vor. In niedrigen HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen hingegen, werden die NO<sub>3</sub>-Liganden hydrolytisch durch OH<sup>-</sup> bzw. H<sub>2</sub>O-Liganden ersetzt, und es bilden sich neben kolloiden Zirkoniumpartikeln hauptsächlich positiv geladene Formen wie (Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>)<sup>2+</sup>, (Zr(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>)<sup>+</sup> usw. /25/.

Wesentlich komplizierter ist die Ruthenchemie in Salpetersäure. Ru liegt überwiegend in der Oxidationsstufe III vor und bildet in HNO<sub>3</sub> die außerordentlich stabile (RuNO)<sup>3+</sup>-Spezies, die eine Vielfalt von gemischten Nitrosyl-Komplexen mit NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>O-Liganden bilden kann /24, 26/. Das NO im Rutheniumnitrosyl wird formal als NO<sup>+</sup> gebunden, wobei es ein Elektron an das Ru<sup>3+</sup>-Ion abgibt, so daß sich quasi Ru-II-Komplexe bilden. Die gemischten Nitrosyl-Nitrato-Aquo-Komplexe lassen sich durch die allgemeine Formel



wiedergeben, wobei das Ru-Zentralatom oktaedrisch von den Liganden umgeben ist. In HNO<sub>3</sub>-Medien < 0,1 m liegt im Gleichgewicht hauptsächlich der reine

(Ru NO (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>)<sup>3+</sup>-Komplex vor - neben wenig Mononitrato-Komplex. Mit zunehmender HNO<sub>3</sub>-Konzentration verschieben sich die Gleichgewichte zugunsten des Di- und Trinitratokomplexes. Bei Berücksichtigung der verhältnismäßig raschen Protonendissoziation z. B.:



liegen im Salpetersäuremedium insgesamt über 20 verschiedene kationische, neutrale und anionische Ru-Spezies nebeneinander vor.

Cer bildet als Ce<sup>3+</sup> in wäßriger, HNO<sub>3</sub>-saurer Lösung Nitratokomplexe der allgemeinen Form Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>3-n</sup> /27/. Die Zusammensetzung der Komplexe ist von der Acidität und der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration des Mediums abhängig. Bei niederen Konzentrationen ist n = 1 (Ce(NO<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>), bei zunehmender NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Menge steigt n bis zu n = 7. Generell geht aus den Untersuchungen hervor, daß bei HNO<sub>3</sub>-Konzentrationen bis zu 1,5 mol/l kationische Komplexe vorherrschen, zwischen 3 und 4 mol/l vorwiegend neutrale und bei noch höheren Molaritäten anionische Komplexe auftreten /28/.

Niob bildet beim Auflösen in Alkali lösliche Niobate in der Oxidationsstufe V. In wäßriger Alkaliniobatlösung existieren nach Ansicht der meisten Autoren in Abhängigkeit vom pH-Wert mehrere Ionen, die sich von einem (Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>)<sup>8-</sup>-Anion durch Protonierung ableiten lassen /29, 30/. Beim Ansäuern der alkalischen Niobatlösungen bilden sich durch Hydrolyse kolloide Lösungen, die ab pH 7 als Niobaquoxid Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · X H<sub>2</sub>O ausfallen. Die Löslichkeit im HNO<sub>3</sub>-sauren Medium beträgt zwischen pH 0 und pH 7 1,4 · 10<sup>-5</sup> mol/l (= 1,3 mg Nb/l) /31/. In HNO<sub>3</sub>-Lösungen > 5 m steigt die Löslichkeit auf ungefähr 10<sup>-4</sup> mol/l Niob an. Die Bildung von Oxoniob-Kationen wie z. B. (Nb(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>)<sup>3+</sup> wird in diesem pH-Gebiet vermutet, ist aber nicht hinreichend bewiesen.

### 2.3 Sublimationsverhalten von Molybdäntrioxid

Molybdäntrioxid, eine weiße kristalline Substanz mit grünlichem Schimmer, das sich beim Erhitzen von metallischem Molybdän, niederen Molybdänoxiden, Molybdänsulfiden sowie Molybdaten auf höhere Temperaturen an der Luft bildet, zeigt ab 610° C schon meßbare Dampfdrücke.

Bei 795° C wird der Schmelzpunkt erreicht, und ab hier läßt sich der Dampfdruck zwischen 800 und 1100° C durch die Formel

$$\lg p = 8,26 - \frac{7685}{T(K)} \quad (p \text{ in Torr})$$

wiedergeben /32/. Bei ca. 1150° C wird Atmosphärendruck erreicht. Eine massenspektrometrische Analyse zeigt, daß der Dampf über Molybdäntrioxid zwischen 600 und 800° C im wesentlichen aus tri-, tetra- und pentameren Molekülen  $\text{Mo}_3\text{O}_9$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$  und  $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$  besteht. Diese größeren Assoziatete können dann im Dampfzustand zu  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Mo}_2\text{O}_6$  dissoziieren. Der Anteil des trimeren  $\text{Mo}_3\text{O}_9$  am Dampf fällt zwischen 600 und 800° C von 75 auf 36 %, während der von  $\text{Mo}_4\text{O}_{12}$  und  $\text{Mo}_5\text{O}_{15}$  von 23 auf 45 % bzw. 1,3 auf 45,5 % zunimmt /33/.

Weiterhin zeigt  $\text{MoO}_3$  nach /3/ eine scheinbare Erhöhung seines Dampfdrucks in Gegenwart von Wasserdampf. Diese Erscheinung ist durch eine Wechselwirkung zwischen dem festen Oxid und gasförmigen Wassermolekülen zu erklären und läßt sich durch ein heterogenes Gleichgewicht beschreiben:



Anhand thermodynamischer Messungen wurde die Gleichgewichtskonstante dieser heterogenen Reaktion bestimmt und durch energetische und strukturelle Überlegungen gezeigt, daß die Reaktion mit großer Wahrscheinlichkeit nach folgendem Gleichgewicht verläuft:



Tatsächlich wurde durch massenspektrometrische Untersuchungen am System  $\text{WO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , das ebenfalls erhöhte Flüchtigkeit von  $\text{WO}_3$  bei Anwesenheit von Wasserdampf zeigt, bewiesen, daß als Reaktionsprodukt im Temperaturbereich

zwischen 900 und 1100° C nur das einkernige  $\text{WO}_2(\text{OH})_2$  gebildet wird. Dieser experimentelle Befund kann auf die Umsetzungen des  $\text{MoO}_3$  übertragen und die Bildung eines einkernigen  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  angenommen werden. Diese Verbindung ist nur in gasförmigem Zustand bei Temperaturen  $> 600^\circ \text{C}$  stabil, beim Abkühlen zerfällt sie wieder in Oxid und Wasser. In festem Zustand ist keine Verbindung  $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$  bekannt, sondern nur die Oxidhydrate des  $\text{MoO}_3$ , von denen  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  sicher nachgewiesen sind.

#### 2.4 Konkurrierende Mischoxidbildung bei der Sublimation von $\text{MoO}_3$ aus molybdänbeladenen Metalloxidoberflächen

Beim Erhitzen von molybdänbeladenen Metalloxaustauschern auf hohe Temperaturen kann in Konkurrenz mit der erwünschten Verflüchtigung des Molybdänoxids eine Reaktion mit der Austauschermatrix zur Bildung von Mischoxiden führen, die die Verflüchtigung des fixierten Molybdäns erheblich erschweren können. Zwar ist die Reaktion als Festkörperreaktion diffusionskontrolliert und benötigt relativ lange Kontaktzeiten, doch sollte durch Auswahl einer geeigneten Oxidmatrix, die entweder keine oder instabile Mischoxide bildet, diese Nebenreaktion möglichst unterdrückt werden. Im folgenden wird kurz dargestellt, inwiefern bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  solche unerwünschten Konkurrenzreaktionen auftreten können. Wie aus Röntgenuntersuchungen hervorgeht, entsteht beim Erhitzen von  $\text{MoO}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gemischen ab  $535^\circ \text{C}$   $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  /34/. Diese Verbindung ist nicht hygroskopisch und bildet keine Hydrate. Unterhalb der Schmelztemperatur, die zwischen  $940 - 965^\circ \text{C}$  liegt /35/ erfolgt bereits die Zersetzung zu den Ausgangsprodukten.

$\text{MnO}_2$  bildet ebenfalls mit  $\text{MoO}_3$  das Mischoxid  $\text{MnMoO}_4$ , welches durch 24-stündiges Erhitzen von  $\text{MoO}_3$  mit  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  oder auch  $\text{MnCO}_3$  auf  $700^\circ \text{C}$  erhalten wird /36/.

Der Mechanismus der  $\text{MnMoO}_4$ -Bildung aus  $\text{MnCO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  wurde mittels Differentialthermoanalyse und Röntgenbeugung näher untersucht /37/; dabei wird  $\text{MnCO}_3$  bei  $300 - 400^\circ \text{C}$  zu  $\text{MnO}_2$  zersetzt, das sich dann bei  $520^\circ \text{C}$  mit  $\text{MoO}_3$  zum Endprodukt verbindet. Die Bildung des Molybdats fällt in den Temperaturbereich  $450 - 580^\circ \text{C}$ ; aufgrund des Übergangs von  $\text{MnO}_2$  zu  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  in diesem Temperaturbereich /38/, liegt die Vermutung nahe, daß

$\text{Mn}_2\text{O}_3$  das reaktive zu  $\text{MnMoO}_4$  führende Zwischenprodukt ist. Erhitzt man die Reaktionspartner hingegen in  $\text{N}_2$ -Inertgasatmosphäre, wird das Molybdat nicht gebildet. Unter diesen Bedingungen entsteht aus  $\text{MnCO}_3$  die Verbindung  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  anstelle von  $\text{MnO}_2$ , welche nicht mit  $\text{MoO}_3$  reagiert. Über die Zersetzungstemperatur des  $\text{MnMoO}_4$  konnte keine Angabe gefunden werden.

$\text{SnO}_2$ - $\text{MoO}_3$ -Gemische zeigen auch beim wiederholten Tempern auf  $700^\circ \text{C}$  keine Reaktionen /39/; ein Ergebnis, das auch durch andere Autoren bestätigt wird /40/.

### 3.0 Experimenteller Teil

#### 3.1 Reagenzien und Ionenaustauscher

Sämtliche verwendete Chemikalien waren von der Fa. MERCK und von p.a.-Qualität, so daß auf eine weitere Reinigung verzichtet werden konnte. Die benutzten anorganischen Metalloxidaustauscher sind alle kommerziell erhältlich. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (saurer, chromatographisches Aluminiumoxid, Aktivitätsstufe I, 70 - 200 mesh) wurde ebenfalls von der Fa. MERCK bezogen.

$\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  sind p.a.-Produkte der Fa. C. ERBA. Die radiochemischen Tracer (Mo-99, Ru-103, Ru-106, Zr-95, Nb-95, Ce-144) stammen alle aus der im Institut vorhandenen Spaltmolybdänproduktion. Das Mo-99 lag als  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -Lösung vor, die anderen Spaltprodukte waren in 3 M  $\text{HNO}_3$  gelöst.

#### 3.2 $\gamma$ -spektroskopische Messungen

Die Messung der verschiedenen Indikatoraktivitäten zur Ermittlung der Austauscherkapazitäten und Sublimationsausbeuten erfolgte mittels eines abgeschirmten Ge(Li)-Halbleiterdetektors und der allgemein üblichen Elektronik (Vorverstärker, Hauptverstärker, ADC, Vielkanalimpulshöhenanalysator). Die Auflösung des Detektors betrug bei der vollen Halbwertsbreite (FWHM) 2,8 keV für die 1332 keV Co-60-Linie. Die in der folgenden Tabelle aufgeführten  $\gamma$ -Linien wurden zum Nachweis der einzelnen Radioisotope verwendet:

Nuklid	$T_{1/2}$	$E_\gamma$ (keV)	$I_\gamma$ abs (%)
$^{99}\text{Mo}$	66 h	739.4	13.0
$^{95}\text{Nb}$	34.9 d	766.4	99.8
$^{103}\text{Ru}$	39.4 d	497.3	86.4
$^{106}\text{Ru}$	368.0 d	-	-
$^{106}\text{Rh}$	30.0 s	511.8	19.0
		621.8	9.0
$^{95}\text{Zr}$	64.0 d	724.7	44.2
$^{141}\text{Ce}$	32.5 d	145.4	48.4
$^{144}\text{Ce}$	284.8 d	133.5	11.1

### 3.3 Bestimmung der Molybdänsorptionskinetik von $\text{SnO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{MnO}_2$

Um die Kinetik der Molybdänsorption an die 3 Austauscher zu ermitteln, wurde in einer 250 ml-Polyäthylenflasche eine mit Mo-99 - Indikator versehene Trägermolybdatlösung vorgelegt. Das Molybdat war in 0,02 m  $\text{HNO}_3$  aufgenommen, so daß in bezug auf die im gleichen Medium ermittelten Rückhaltekapazitäten vergleichbare Bedingungen vorlagen. Anschließend wurde eine der jeweiligen Aufgabebeladung entsprechende Menge an gesiebttem Austauscher, dessen Korngröße zwischen 70 - 100 mesh lag, zur Lösung hinzugegeben, wobei gleichzeitig die Zeit gestartet wurde. Die 250 ml - Polyäthylenflasche wurde mechanisch geschüttelt, so daß eine gute Durchmischung von Austauscher und Lösung gegeben war. Im Abstand einiger Minuten wurden dann Proben gezogen. Dies geschah durch kurzes Unterbrechen des Schüttelvorgangs, wobei sich der Austauscher schnell absetzte, und Abpipettieren eines 0,2 ml Aliquots der überstehenden Lösung. Das Volumen aller entnommenen Proben war im Verhältnis zum Gesamtvolumen gering ( $< 2\%$ ), so daß die Aufgabebeladung als konstant anzunehmen war. Die Proben wurden mit 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt, um eventuell vorhandene Austauscherreste abzutrennen, zentrifugiert und anschließend die erhaltenen, austauscherfreien Meßproben  $\gamma$ -spektroskopisch bestimmt. Durch Vergleich mit einer Molybdänstandardlösung konnte die der jeweiligen Adsorptionszeit entsprechende Rückhaltung errechnet werden.

### 3.4 Statische Versuche zur Bestimmung der Rückhaltekapazitäten von wasserhaltigen Metalloxiden für Mo, Ru, Zr, Ce und Nb

Zur Bestimmung der Rückhaltekapazitäten der Austauscher für die Spaltprodukte, wurden Mengen von 20 bis 2000 mg an gesiebttem Metalloxid mit einem Korndurchmesser  $> 0,15$  mm in 10 ml - Polyäthylenfläschchen eingewogen. Anschließend wurden 8 ml einer mit dem entsprechenden Radionuklid versetzten, geträgerten Spaltproduktlösung hinzupipettiert. Diese Lösungen waren auf die gewünschte  $\text{HNO}_3$ -Konzentration vorkonditioniert. Die Konzentrationen der Spaltprodukte lagen zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-3}$  mol/l; nur Niob war bedingt durch seine geringe Löslichkeit im sauren Medium (siehe 2.2) trägerfrei vorhanden.

Um die Gleichgewichtseinstellung zu gewährleisten, wurden die Proben 20 Stunden mechanisch geschüttelt. Nachdem jeder Probe und einem gleichzeitig angesetzten Standard ein 2 ml - Aliquot entnommen war, konnte durch Vergleich der  $\gamma$ -spektroskopisch gemessenen Impulsraten mit der Standardimpulsrate die Rückhaltung der einzelnen Spezies errechnet werden.

### 3.5 Ermittlung des pH-Einflusses auf die Molybdänrückhaltung an $\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SnO}_2$

Jeweils 500 mg Austauscher wurden in Weithalspolyäthylenfläschchen eingewogen und mit der durch Zugabe von  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{NaOH}$  auf die gewünschten Bedingungen konditionierten, getracerten Trägermolybdatlösung in Kontakt gebracht. Die Molybdänkonzentration lag bei allen Proben bei  $2 \times 10^{-3}$  mol/l, wobei die Molybdänmenge so gewählt war, daß eine Aufgabeladung von 3 mg Mo/g Austauscher gegeben war. Nach einer Kontaktzeit von 20 h wurden die Molybdänrückhaltung und der pH-Wert nach der Gleichgewichtseinstellung gemessen.

Die Ermittlung der Mo-Rückhaltung erfolgte wie unter 3.4 beschrieben. Die pH-Messung der Proben erfolgte mit einer Glaselektrode. Für Proben mit Säurekonzentrationen  $> 1 \text{ M HNO}_3$ , bei denen der Säurefehler der Glaselektrode bei der pH-Messung zu groß ist, wurde der pH-Wert über die vorgegebene Säurekonzentration berechnet. Der Fehler, der durch den Austausch von  $\text{OH}^-$ -Ionen der Austauscher gegen  $\text{NO}_3^-$ -Ionen entstand, wurde bei der Berechnung nicht berücksichtigt, da bei Säurekonzentrationen  $> 1 \text{ M HNO}_3$  der Einfluß auf den pH-Wert durch diesen Vorgang als vernachlässigbar anzusehen ist.

### 3.6 Beschreibung der Sublimationsapparatur und Durchführung der Sublimationsexperimente

Die Experimente zur Ermittlung der  $\text{MoO}_3$ -Sublimationsausbeuten bei der thermischen Behandlung von molybdatbeladenem  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Austauscher wurden in einer Quarzglasapparatur ausgeführt (siehe Abbildung 1). Der untere Teil, ein auf einer Seite zugeschmolzenes 14 cm langes Quarzrohr ( $\phi$  4,5 cm), war über einen Kugelschliff KS 64 ( $\phi$  6,4 cm), bestehend aus Hülse und Schliffkopf, mit dem Oberteil, das als Vorlage für das Sublimat diente, verbunden. Die

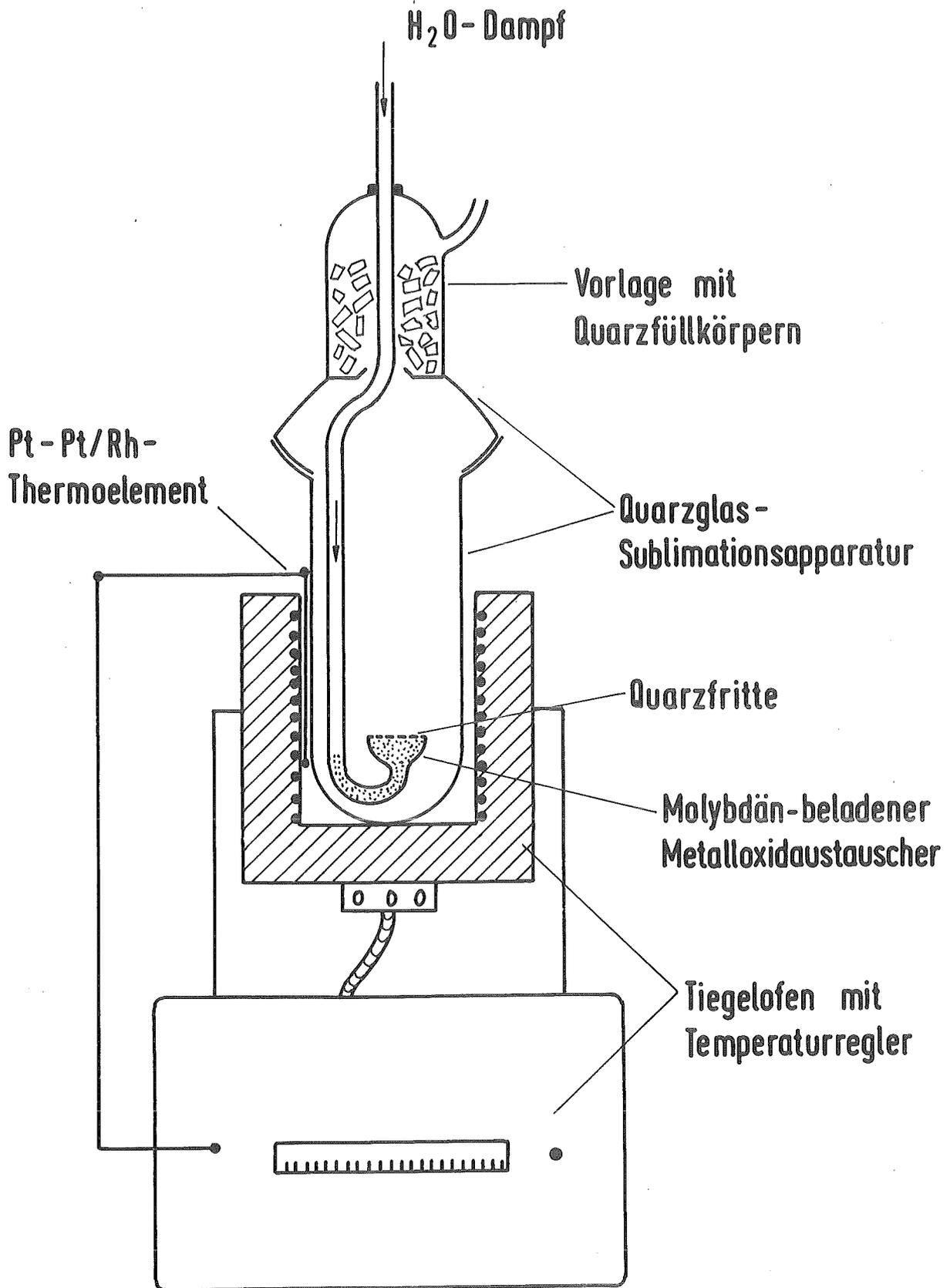


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Sublimationsapparatur

Vorlage bestand aus einem sich nach oben verjüngenden, offenen Glasrohr, das mit Quarzkörpern gefüllt werden konnte, welche über geeignete Einbuchtungen in ihrer Lage gehalten wurden. Sie bildeten eine ausreichende Kondensationsfläche für die  $\text{MoO}_3$ -Dämpfe.

Ein Quarzrohr von 0,5 cm Innendurchmesser, das in einer Öffnung mit Quickfitschraubverschluß im oberen Teil der Apparatur festgehalten wurde, führte hinab bis auf den Boden des Unterteils und mündete dort in eine trichterförmige Öffnung, die mit einer Quarzfritte abgedeckt war. Die Erweiterung des Quarzrohrs diente zur Aufnahme der zu erheizenden molybdänbeladenen Austauscherpartikel; so konnte bei Versuchen zur Ermittlung der erhöhten Flüchtigkeit von  $\text{MoO}_3$ , in Gegenwart von Wasserdampf, ein befeuchteter  $\text{N}_2$ -Gasstrom durch die Austauscherprobe geleitet werden. Das einer Druckgasflasche entstammende  $\text{N}_2$  wurde feindosiert über mehrere Waschflaschen geführt und gelangte in den Befeuchter, der aus einem mit destilliertem Wasser gefüllten und auf  $90^\circ \text{C}$  thermostatisierten Kolben bestand. Das durch eine Fritte feinverteilte Gas sättigte sich beim Durchlaufen des destillierten Wassers mit Wasserdampf. Der befeuchtete Inertgasstrom wurde durch eine Bohrung im Verschluß des Kolbens in ein flexibles Stahlrohr weitergeleitet, welches zur Vermeidung von Wasserdampfkondensation mit regelbaren Heizmanschetten erwärmt wurde. Das ebenfalls auf die Befeuchtungstemperatur von  $90^\circ \text{C}$  geheizte Rohr führte den  $\text{N}_2$ -Strom schließlich zum Quarzrohr der Sublimationsapparatur.

Die Eichung des verwendeten Durchflußmessers erfolgte durch volumetrische Bestimmung des aus einem Meßkolben in einer bestimmten Zeit verdrängten Wasservolumens.

Zur Bestimmung der pro Zeiteinheit transportierten Wassermenge, wurde der Wasseranteil des befeuchteten Gasstromes in einem separaten Experiment in einer Kühlfalle (Trockeneis/Methanol) ausgefroren und durch Wägung ermittelt. Die Aufheizung der Quarzglasapparatur erfolgte in einem Tiegelofen mit Fe-Cr-Al-Heizleiter der Fa. Heraeus, Typ TIK 5/7,5. Die Temperatur wurde zwischen Apparatur und Heizkammerwand in Höhe der Probenposition mittels eines Pt-Pt/Rh-Thermoelements gemessen, dessen Thermospannung als Istwerteingabe für einen elektronischen Temperaturregler mit digitaler Ist- und Sollwertanzeige diente (Fa. MESSNER, TEMPAT 3000 TS).

Um einer eventuellen Freisetzung von  $\text{MoO}_3$ -Aerosolen und der damit verbundenen Kontamination vorzubeugen, wurde der Sublimationsprozeß in einer Handschuhbox durchgeführt, wobei die übliche Schwebstoffrückhaltung durch zusätzliche Filterstrecken ergänzt war.

Die Ventilation der Glovebox lag bei fünffachem Luftwechsel pro Stunde, wobei die Unterdruckdifferenz ca. 300 mm WS betrug. Der Sublimationsofen war mit den außerhalb der Handschuhbox befindlichen Komponenten, wie Befeuchter, Temperaturregler und Gasdurchflußmesser, über beidseitig absperrende Edelstahlschnellverschlußkupplungen verbunden. Die Messung der Sublimationsausbeuten wurde auf folgende Weise durchgeführt:

500 mg Austauscher wurden wie unter Punkt 3.4 beschrieben in 0,02 M HNO<sub>3</sub>-Medium mit einer der vorgesehenen Molybdänbeladung entsprechenden Molybdätmenge beladen. Nach  $\gamma$ -spektroskopischer Bestimmung der vollständigen Adsorption wurde die Probe in die Handschuhbox überführt. Dort wurde die stationäre Phase von der überstehenden Lösung durch Filtration getrennt, mit 0,02 M HNO<sub>3</sub> gewaschen und 10 Minuten bei 100° C im Tiegelofen getrocknet. Anschließend wurde der getrocknete Austauscher jeweils in 10 ml-Polyäthylenfläschchen eingebracht und die  $\gamma$ -Aktivität bestimmt.

Nach der Messung wurde das beladene Oxidpulver in die Sublimationsapparatur überführt und bei den jeweils zu wählenden Bedingungen verflüchtigt.

Durch Messung der  $\gamma$ -Aktivität des Rückstandes ließen sich die Sublimationsausbeuten berechnen. Diese Verfahrensweise wurde auch bei den Experimenten mit befeuchteter Gasphase angewandt.

#### 4.0 Ergebnisse und Diskussion

##### 4.1 Kinetik der Molybdänsorption an SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MnO<sub>2</sub>

Ein wichtiges Kriterium für die Anwendbarkeit eines Ionenaustauschers bei der chromatographischen Separation ist eine schnelle Austauschkinetik. Diese ist mit Rücksicht auf die in der stationären Phase bei der Beladung vorherrschenden Dosisleistungen und eventuell damit verbundenen chemischen Veränderungen der fixierten Spezies, von besonderer Bedeutung. In statischen Versuchen (3.3) wurde die Zeitabhängigkeit der Molybdänrückhaltung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> und MnO<sub>2</sub> in 0,02 m HNO<sub>3</sub> bestimmt. In Abbildung 2 wird gezeigt, daß bei einer Molybdänkonzentration von  $1 \times 10^{-4}$  mol/l (10 mg Mo/l) und einer Aufgabebelastung von 1 mg Mo/g Austauscher alle drei Oxide innerhalb von 10 Minuten die Molybdatanionen quantitativ zurückhalten.

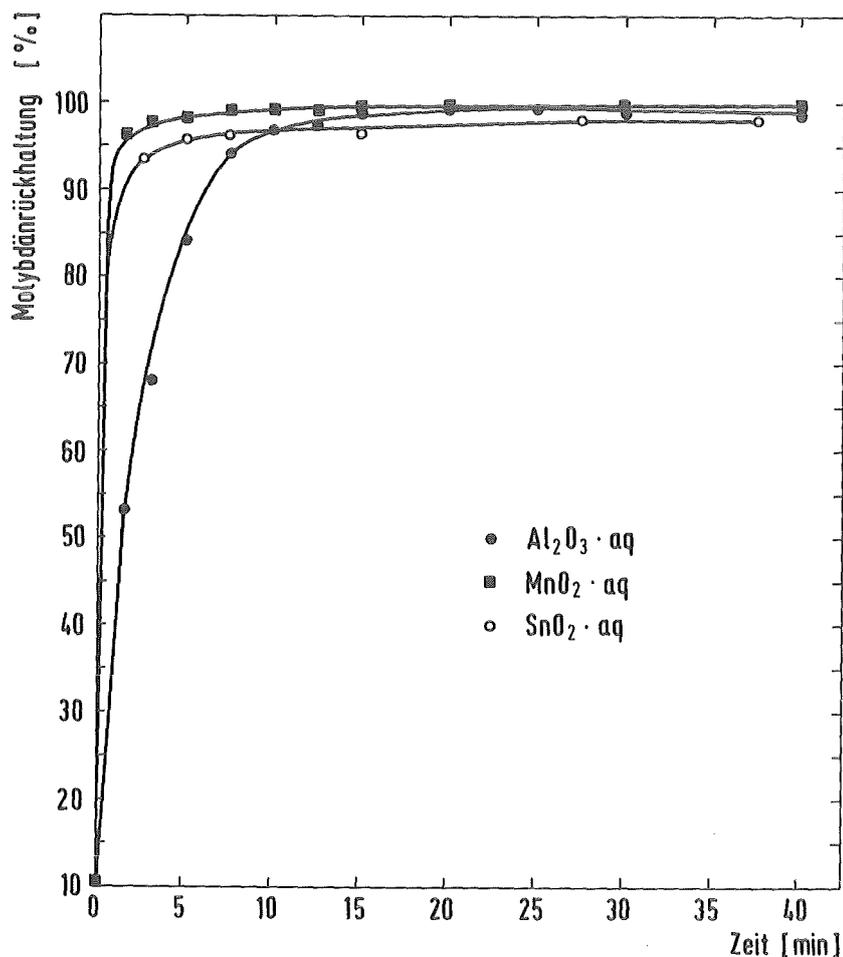


Abbildung 2: Kinetik der Molybdänsorption an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> in 0,02 m HNO<sub>3</sub>-Medium; jeweilige Mo-Konzentration  $c_{\text{Mo}} = 1,04 \cdot 10^{-4}$  mol/l; Aufgabebelastung: 1 mg Mo/g Austauscher

MnO<sub>2</sub> und SnO<sub>2</sub> tauschen nahezu gleichschnell aus, während das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bedingt durch seine stark poröse Struktur, die die Diffusion der größeren anionischen Molybdänaggregate (2.2) an die Austauscheroberfläche behindert, eine etwas langsamere Sorption aufweist.

In den anschließenden Experimenten wurde der Einfluß der Aufgabeladung und der Molybdänkonzentration auf die Austauschkinetik untersucht. Ein Vergleich der Zeitabhängigkeit der statischen Rückhalteausbeuten im SnO<sub>2</sub>-System bei verschiedener Aufgabeladung (Kurve a) und c)) bzw. bei unterschiedlicher Molybdänkonzentration der Aufgabelösung (Kurve b) und c)) ist in Abbildung 3 dargestellt. Aus diesen Daten geht hervor, daß zur Erzielung vollständiger Molybdänrückhalteausbeuten, bei gleichzeitig kurzen Kontaktzeiten eine möglichst hohe Mo-Konzentration in der Aufgabelösung anzustreben ist und eine SnO<sub>2</sub>-Beladung von mehr als 1 mg Mo/g SnO<sub>2</sub> nicht überschritten werden darf.

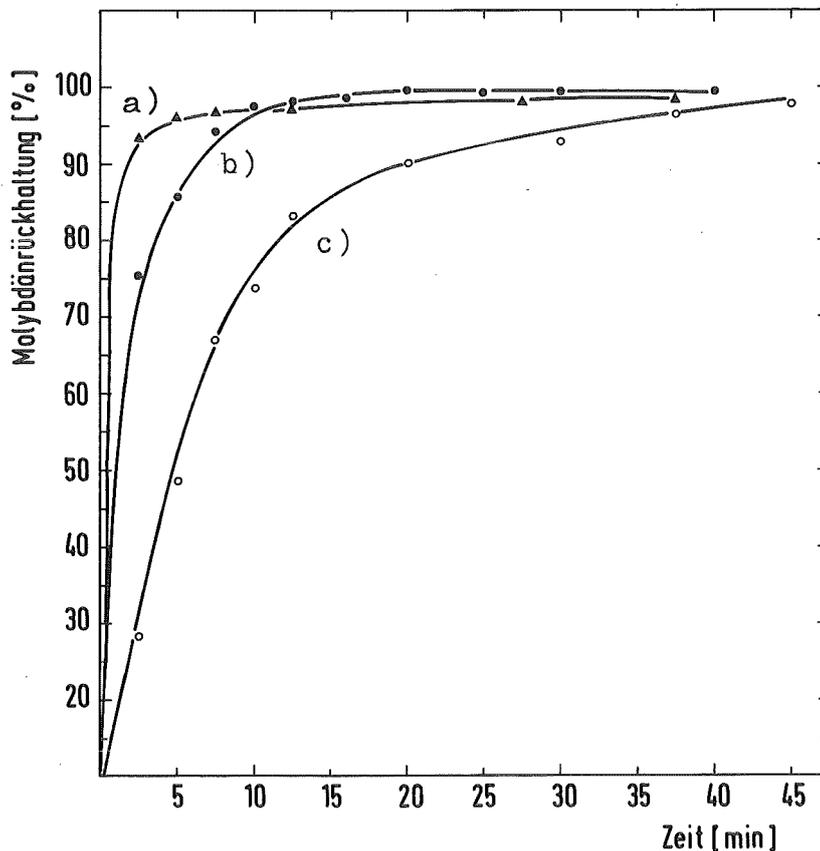


Abbildung 3: Einfluß der Molybdänkonzentration und Aufgabeladung auf die Molybdänsorptionskinetik an SnO<sub>2</sub>-Austauscher; 0,02 m HNO<sub>3</sub>-Medium;  $c_{Mo} = 1,04 \cdot 10^{-4}$  mol/l, 1 mg Mo/g SnO<sub>2</sub> Aufgabeladung (a);  $c_{Mo} = 1,77 \cdot 10^{-3}$  mol/l, 2 mg Mo/g SnO<sub>2</sub> Aufgabeladung (b);  $c_{Mo} = 1,04 \cdot 10^{-4}$  mol/l, 2 mg Mo/g SnO<sub>2</sub> Aufgabeladung (c)

#### 4.2 Molybdänrückhaltekapazitäten von $\text{SnO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{MnO}_2$ und $\text{Sb}_2\text{O}_5$ im $\text{HNO}_3$ -Medium

Die nächsten Experimente dienen zur Ermittlung der statischen Molybdänrückhaltekapazität der vier anorganischen Austauscher in salpetersaurem Medium. In Abbildung 4 ist die Molybdänrückhaltung der wasserhaltigen Metalloxide in 0,02 m  $\text{HNO}_3$ -Medium in Abhängigkeit von der Aufgabeladung, die das Verhältnis der Molybdänmenge in der Lösung zur Austauschereinwaage angibt, wiedergegeben.

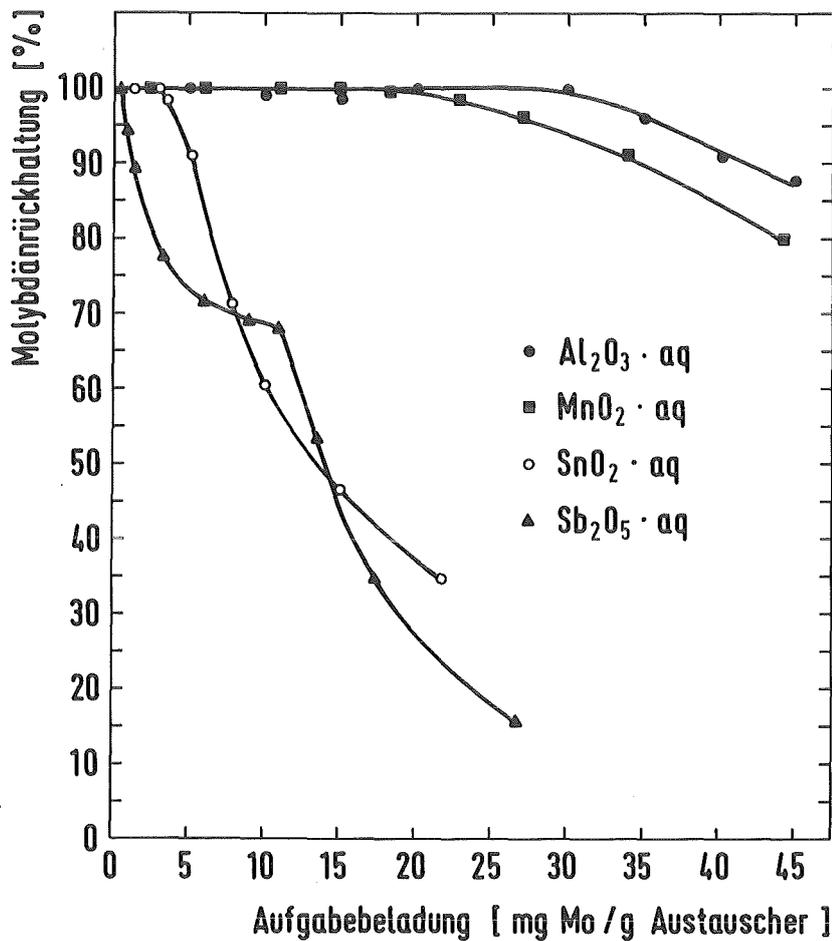


Abbildung 4: Statisch ermittelte Molybdänrückhaltungen (in % der aufgegebenen Molybdänmenge) der anorganischen Austauscher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  als Funktion der Mo-Aufgabeladung; 0,02 m  $\text{HNO}_3$ -Medium; 20 h Kontaktzeit;  $c_{\text{Mo}} = 1,77 \cdot 10^{-3}$  mol/l

Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigt bei diesem pH-Wert mit einer Kapazität von 30 mg Mo/g Austauscher die höchsten Rückhaltewerte, gefolgt von  $\text{MnO}_2$  mit 18 mg/g Austauscher. Geringere Rückhaltewerte mit 4 mg Mo/g Austauscher bzw. 1 mg Mo/g Austauscher ergeben sich bei  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Die hohe Rückhaltung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in diesem pH-Bereich, läßt sich durch seine starke Porosität erklären; die große äußere und innere Oberfläche stellt mehr "aktive" Punkte pro Gewichtseinheit für den Austausch der Molybdatanionen zur Verfügung als bei den anderen Oxiden.

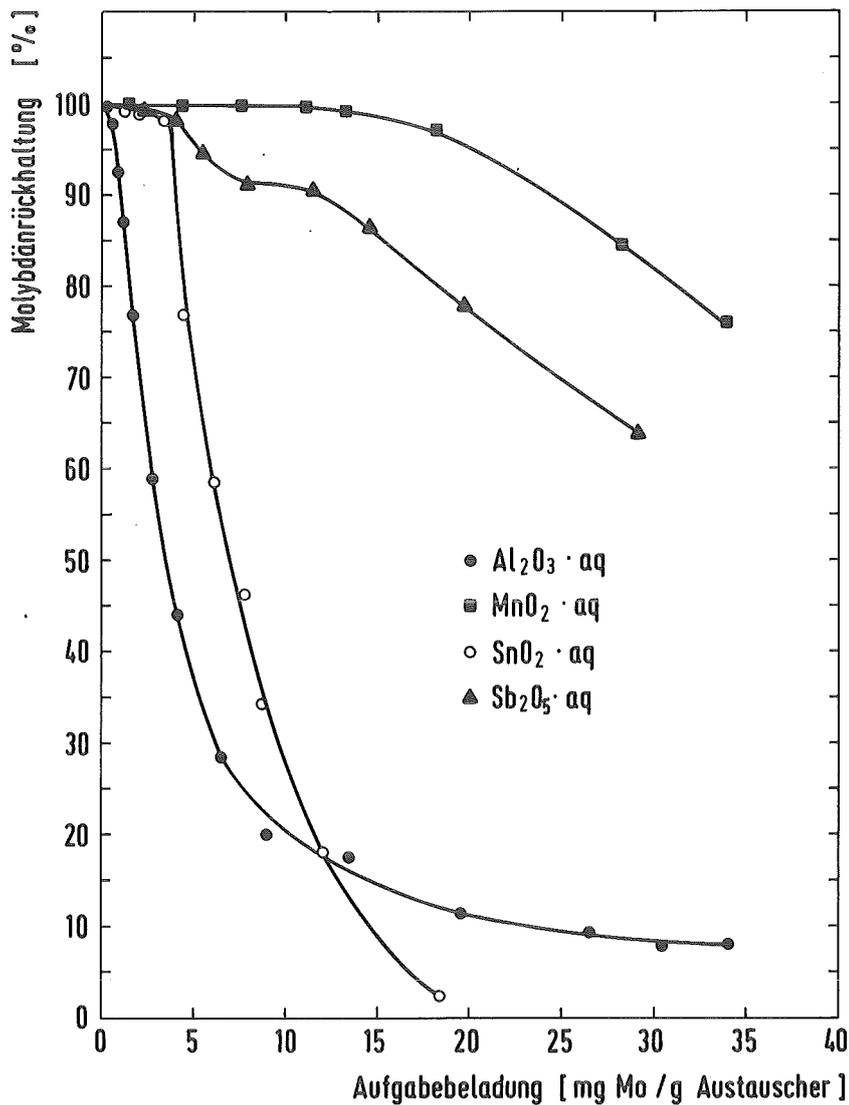


Abbildung 5: Statisch ermittelte Molybdänrückhaltungen (in % der aufgegebenen Molybdänmenge) der anorganischen Austauscher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  als Funktion der Mo-Aufgabeladung; 1 m  $\text{HNO}_3$ -Medium; 20 h Kontaktzeit;  $c_{\text{Mo}} = 1,77 \cdot 10^{-3}$  mol/l

Bei einer Säurekonzentration von 1 m HNO<sub>3</sub> (Abbildung 5) zeigen sich generell, außer beim Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das sogar etwas mehr Molybdän als in 0,02 m HNO<sub>3</sub> zurückhält, Kapazitätsverluste. Bei Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist der Kapazitätsrückgang besonders drastisch; bei diesem pH-Wert kann maximal 1 mg Mo/g Austauscher quantitativ zurückgehalten werden. Die geringsten Kapazitätseinbußen bei diesem pH-Wert ergeben sich im Vergleich zu den anderen Austauschern beim SnO<sub>2</sub>.

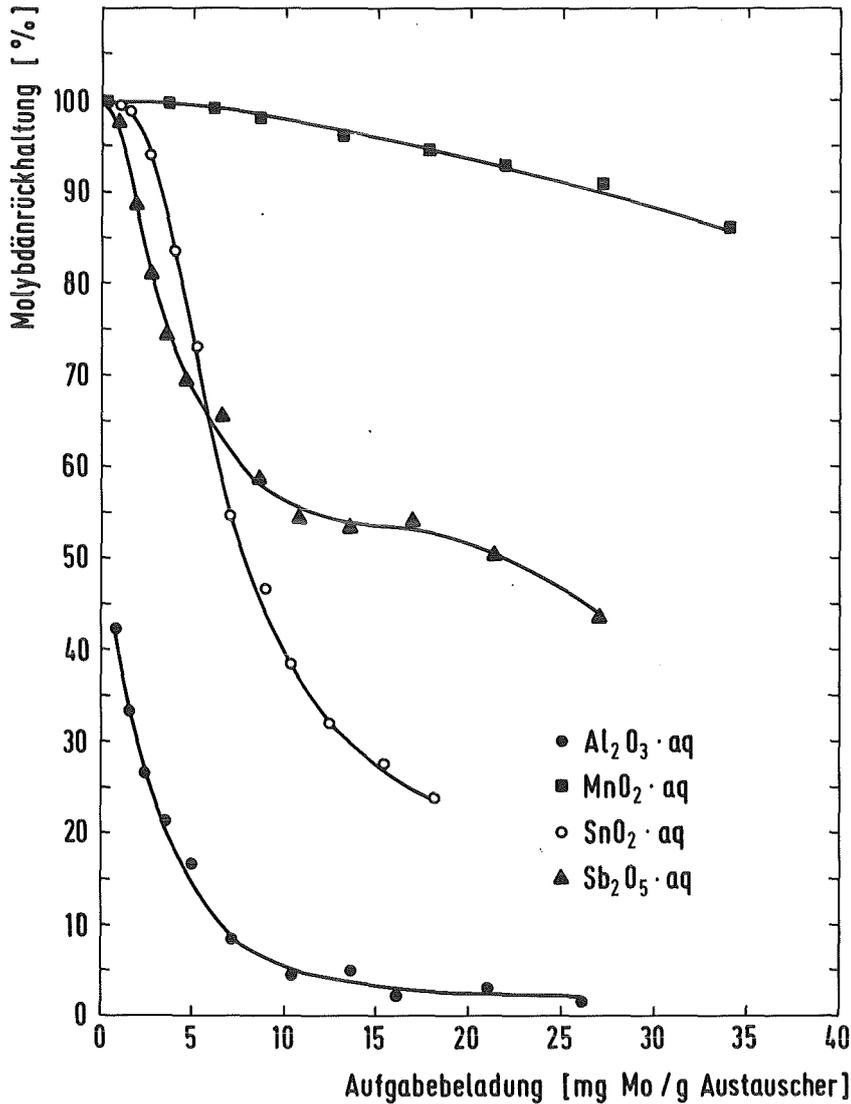


Abbildung 6: Statisch ermittelte Molybdänrückhaltungen (in % der aufgegebenen Molybdänmenge) der anorganischen Austauscher Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Funktion der Mo-Aufgabeladung; 14 m HNO<sub>3</sub>-Medium; 20 h Kontaktzeit;  $c_{Mo} = 1,77 \cdot 10^{-3}$  mol/l

Die allgemeinen, in unterschiedlichem Maß auftretenden Kapazitätsverluste der Austauscher können durch mehrere Effekte verursacht werden. Ein Grund ist das teilweise Vorhandensein von mehrkernigen kationischen Molybdänspezies bei diesem pH-Wert (2.2), die von den als Anionenaustauscher wirkenden Metalloxiden nicht ausgetauscht werden können. Weiterhin kann mit zunehmender  $\text{HNO}_3$ -Konzentration das  $\text{NO}_3^-$ -Ion in Konkurrenz zu den anionischen Molybdänspezies treten und sie von der Austauscheroberfläche verdrängen. Diese mögliche Ursache muß durch Untersuchung der Molybdänrückhaltung bei Zugabe von Nitrationen bei konstanter  $\text{H}^+$ -Konzentration der Molybdatlösungen in weiteren Experimenten abgeklärt werden. Um die Einsatzbreite der Austauscher bis zu hohen Säurekonzentrationen hin zu ermitteln, wurden die statischen Untersuchungen auf extreme Aciditätsbereiche ausgedehnt.

In Abbildung 6 sind die vergleichenden Molybdänrückhaltungen an den genannten Austauschern in 14 m  $\text{HNO}_3$  dargestellt. Erwartungsgemäß nimmt die Molybdänrückhaltung in allen Systemen ab. Am ausgeprägtesten ist diese Abnahme bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}_2$ .

In den bisher durchgeführten statischen Experimenten zeigten die Austauscher ein recht unterschiedliches Abriebverhalten. So wurden mehrfach in den wäßrigen Phasen der  $\text{MnO}_2$ -haltigen Systeme deutliche Trübungen beobachtet. Mit Rücksicht auf die anschließend vorgesehenen Verflüchtigungsexperimente und im Hinblick auf den praktischen Einsatz, zeigten lediglich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$  im Gegensatz zu  $\text{MnO}_2$  eine weitgehend hohe Abriebfestigkeit; eine Eigenschaft, die bei der Befüllung extraktionschromatographischer Kolonnen, insbesondere bei hohen Durchlaufgeschwindigkeiten der dynamischen Phase von besonderer Bedeutung ist.

Auf die weitere Untersuchung von  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  wurde aufgrund der zu geringen Rückhaltekapazität verzichtet.

Zur Ermittlung optimaler Austauschbedingungen wurde das Molybdänrückhaltevermögen der beiden abriebfesten Oxide über einen breiten pH-Bereich detailliert ermittelt.

Die Austauschexperimente wurden bei einer konstanten Molybdänaufgabebelegung von 3 mg Mo/g Austauscher und einer Molybdänkonzentration von  $2 \times 10^{-3}$  mol/l durchgeführt; die gewünschten pH-Werte wurden durch Variation der  $\text{HNO}_3$ - bzw.  $\text{NaOH}$ -Konzentration eingestellt.

In Abbildung 7 sind die an  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fixierten Molybdänmengen in Abhängigkeit vom pH-Wert nach Einstellung des Austauschgleichgewichtes (20 h Kontaktzeit) aufgetragen.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wirkt ab  $\text{pH} < 9$  als Anionenaustauscher und erlaubt eine vollständige Fixierung von 3 mg Mo/g Austauscher im pH-Bereich von 8,5 bis 0. Bei höheren Aciditätswerten setzt ein steiler Abfall der Molybdänrückhaltung ein.

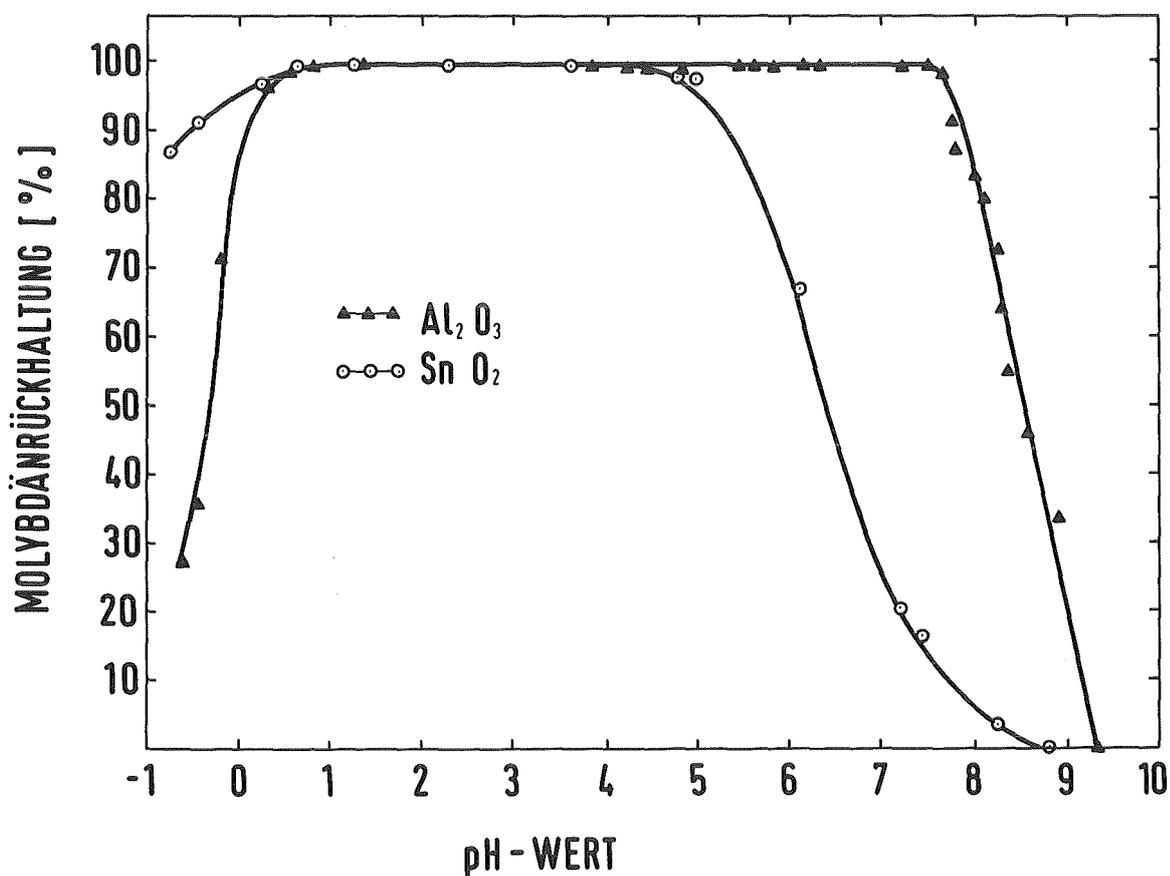


Abbildung 7: Einfluß des pH-Wertes auf die Molybdän-Rückhaltung bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$ ; Aufgabebelegung 3 mg Mo/g Austauscher;  $c_{\text{Mo}} = 2 \times 10^{-3}$  mol/l; Kontaktzeit: 20 h;

$\text{SnO}_2$  verhält sich prinzipiell ähnlich, wobei jedoch die gesamte Kurve stärker zum sauren Bereich hin verschoben ist. Es wirkt ab  $\text{pH} < 8$  als Anionenaustauscher und erreicht bei  $\text{pH} 5$  die vollständige Molybdänrückhaltung, die bis  $\text{pH} 0$  erhalten bleibt. Ein wesentlicher Vorteil des  $\text{SnO}_2$ -Systems gegenüber dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist die auch bei höheren  $\text{H}^+$ -Konzentrationen weitgehende Konstanz der Molybdänrückhaltung; dadurch werden umständliche  $\text{pH}$ -Einstellungen, insbesondere bei hochaktiven Prozeßlösungen vermieden.

Der Grund für die Verschiebung des anionischen Austauschverhaltens von  $\text{SnO}_2$  zu niedrigeren  $\text{pH}$ -Werten liegt in der im Vergleich zum  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geringeren Basizität der  $-\overset{|}{\underset{|}{\text{Sn}}}\text{O}^-$ -Gruppe (2.1). Die Elektronendichte des Sauerstoffs wird durch die vierwertige Oxidationsstufe des Zinns stark zum positiven Metallion deformiert, wodurch die auszutauschende  $\text{OH}^-$ -Gruppe fester gebunden wird und einen Anionenaustausch erst bei höheren  $\text{H}^+$ -Konzentrationen als beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zuläßt.

#### 4.3 Sorptionsverhalten der Spaltprodukte Ce, Ru, Zr und Nb an $\text{SnO}_2$ im $\text{HNO}_3$ -Medium

Bei den bisherigen vergleichenden Experimenten zeigte Zinndioxid im Hinblick auf den Einsatz unter praktischen Bedingungen, insbesondere aufgrund seines weitgehend konstanten Sorptionsverhaltens und der schnellen Austauschkinetik die mit Abstand günstigsten Eigenschaften.

In den nachfolgenden Experimenten sollte überprüft werden, in welchem Maß eine unerwünschte Mitsorption eventuell vorhandener prozeßrelevanter Spaltproduktspezies, vor allem von Ce, Ru, Zr und Nb, minimiert werden kann. In statischen Versuchen wurde das Sorptionsverhalten der genannten Spaltprodukte in salpetersauren,  $\text{SnO}_2$ -haltigen Systemen untersucht.

In Abbildung 8 sind die jeweiligen Rückhaltekurven von  $\text{SnO}_2$  aus  $0,02 \text{ HNO}_3$ -Lösung dargestellt. Es zeigt sich, daß bei dieser Säurekonzentration vor allem Zirkonium mit einer Kapazität von  $0,5 \text{ mg Zr/g}$  Austauscher sorbiert wird. Laut Literatur (2.2) sollten in diesem Medium überwiegend kationische Zirkoniumspezies vorliegen, neben wenig anionischen kolloiden oder komplexen Zirkonium-Formen wie  $(\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O}))^-$ . Die vollständige Zirkoniumrückhaltung ab einer Aufgabeladung von  $0,5 \text{ mg Zr/g}$  Austauscher deutet

jedoch darauf hin, daß durch die Anwesenheit des  $\text{SnO}_2$ , das die negativ geladenen Spezies aufnimmt, die Gleichgewichte zwischen den einzelnen Zirkoniumspezies völlig auf die Seite der anionischen Komplexe verschoben werden können.

Ruthen dagegen wird in wesentlich geringerem Umfang an  $\text{SnO}_2$  ausgetauscht. Erst bei Aufgabebelastungen 0,1 mg Ru/g Austauscher steigt die Rückhaltung von zuvor 20 bis auf 70 % an. Auch hier überwiegen im 0,02 m  $\text{HNO}_3$  kationische Komplexe wie z. B.  $(\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_5)^{3+}$ . Das Wegfangen des relativ geringen anionischen Anteils der Ruthenkomplexe durch den  $\text{SnO}_2$ -Austauscher verschiebt aber auch hier, wie beim Zirkonium, die Gleichgewichte mehr zu den anionischen Spezies, so daß eine höhere Rückhaltung erreicht wird. Cer wird praktisch nicht ausgetauscht, da es in 0,02 m  $\text{HNO}_3$  als kationisches  $(\text{Ce}(\text{NO}_3))^{2+}$  vorliegt.

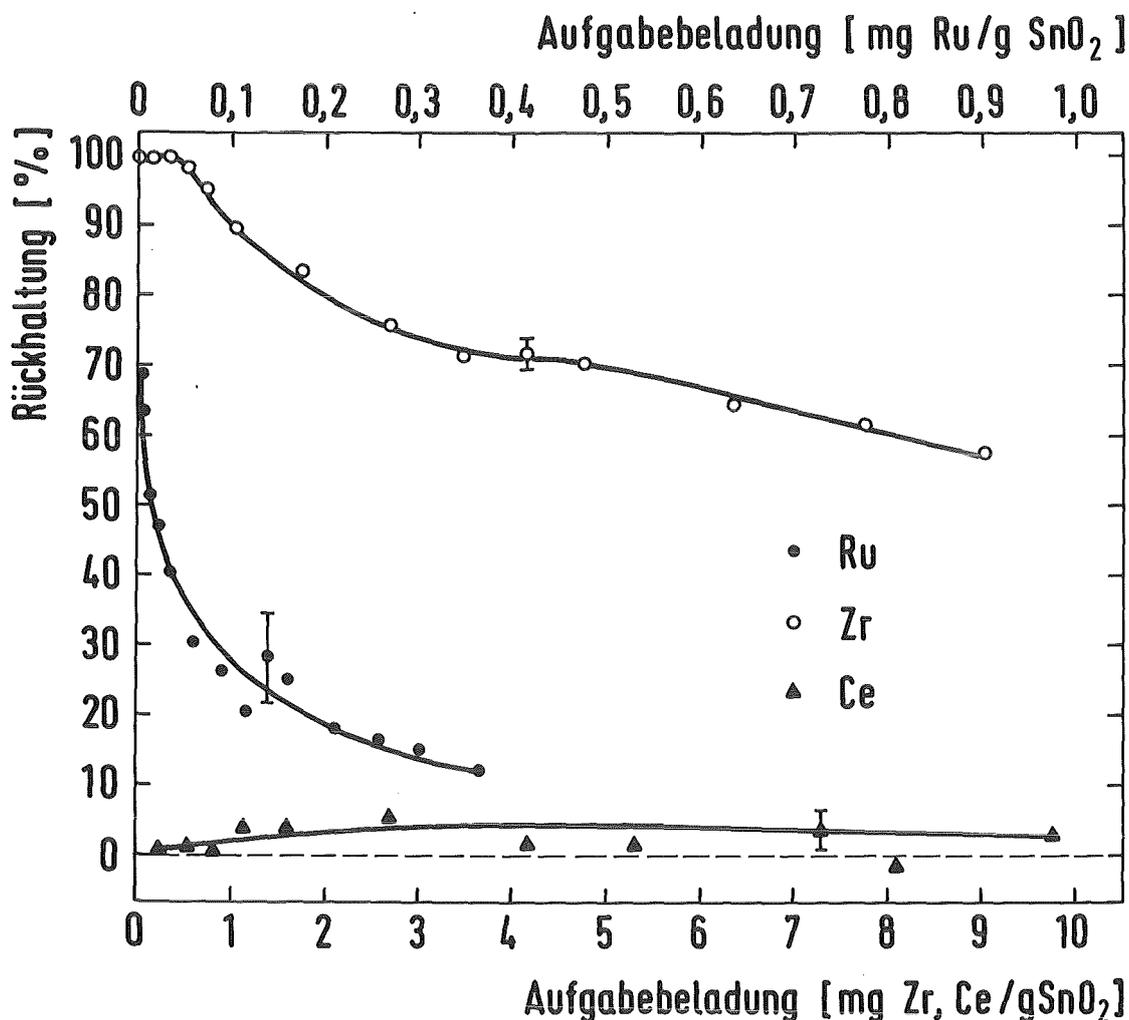


Abbildung 8: Statisch ermittelte Rückhaltungen der Spaltprodukte Ru, Zr und Ce (in % der aufgegebenen Spaltproduktmenge) an  $\text{SnO}_2$ ; 0,02 m  $\text{HNO}_3$ -Medium; 20 h Kontaktzeit;  $c_{\text{Ru}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$  mol/l;  $c_{\text{Zr}} = 4,7 \cdot 10^{-4}$  mol/l;  $c_{\text{Ce}} = 4,7 \cdot 10^{-4}$  mol/l

Niob konnte aufgrund der Unlöslichkeit seines Aquoxids bei diesem pH-Wert lediglich im Tracermaßstab eingesetzt werden; unter diesen Bedingungen wurden 90 % zurückgehalten. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde auf die Darstellung dieses einzelnen Meßwertes in Abbildung 8 verzichtet.

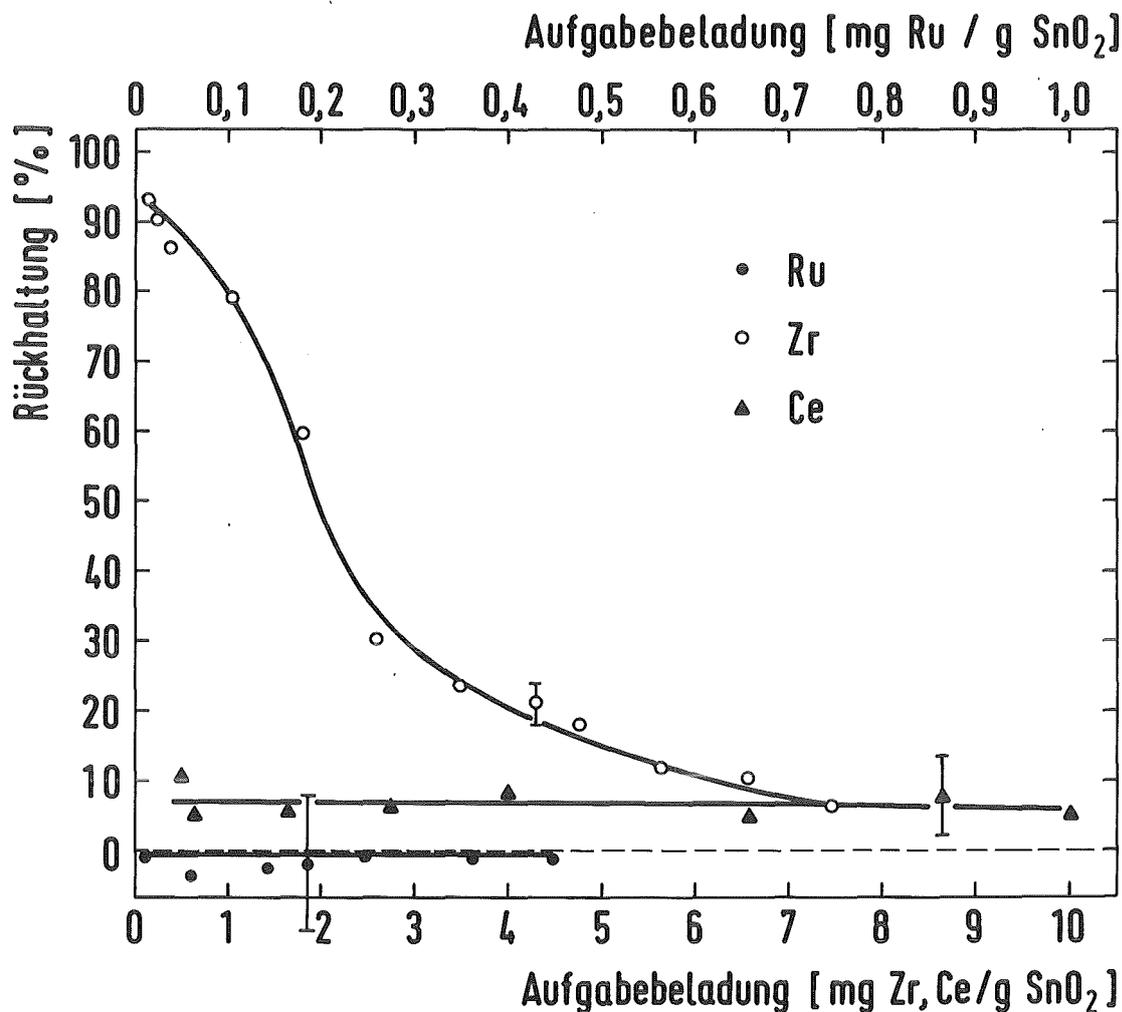


Abbildung 9: Statisch ermittelte Rückhaltungen der Spaltprodukte Ru, Zr und Ce (in % der aufgegebenen Spaltproduktmenge) an SnO<sub>2</sub>; 1 m HNO<sub>3</sub>-Medium; 20 h Kontaktzeit;  
 $c_{\text{Ru}} = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ ;  $c_{\text{Zr}} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ;  
 $c_{\text{Ce}} = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ;

Wird die Säurekonzentration auf 1 m HNO<sub>3</sub> erhöht (Abbildung 9), läßt sich die Rückhaltung von Zirkonium auf deutlich geringere Werte reduzieren. Dies wird durch den vermehrten Anteil an kationischen Komplexen wie z. B. (Zr(NO)<sub>3</sub>)<sup>3+</sup> (2.2) bewirkt, wodurch die Gleichgewichte in entgegengesetzter Richtung verschoben werden, so daß der Austausch der anionischen Komplexe und ihre damit verbundene Nachbildung erschwert wird.

Eine Ruthen-Rückhaltung ist bei dieser Säurekonzentration im Rahmen der statistischen Fehlergrenzen der  $\gamma$ -Messung (siehe Fehlerbalken Abb. 9) nicht mehr festzustellen. Es liegen vor allem der (RuNO(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>)<sup>2+</sup>- und der (RuNO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>)<sup>3+</sup>-Komplex vor, aber offensichtlich keine anionischen Teilchen, die ausgetauscht werden könnten.

Cer wird auch in 1 m HNO<sub>3</sub> von SnO<sub>2</sub>-Austauscher nicht fixiert, da es als (Ce(NO<sub>3</sub>))<sup>2+</sup>- bzw. (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sup>+</sup>-Komplex nur kationisch auftritt.

Niob konnte in diesem System wie schon in 0,02 m HNO<sub>3</sub>-Medium nur in Tracerkonzentrationen eingesetzt werden. Auch in 1 m HNO<sub>3</sub>-Medium ergab sich eine Rückhaltung von 90 %.

#### 4.4 MoO<sub>3</sub>-Sublimationsverhalten aus molybdänbeladenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und SnO<sub>2</sub>-Adsorbermatrices

Ausgehend von den optimierten Austauschbedingungen konnten die thermischen Desorptionsuntersuchungen von Molybdän aus den Adsorbermatrices eingeleitet werden. Hierfür wurden ausschließlich die aus den Gleichgewichtsuntersuchungen bewährten Austauscher Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SnO<sub>2</sub> ausgewählt.

Die ersten Experimente dienten zur Ermittlung der Mo-Verflüchtigungsausbeuten in Abhängigkeit von der Austauscherbeladung. In Abbildung 10 ist der sublimierte MoO<sub>3</sub>-Anteil bei einer Temperatur von 1200° C als Funktion der Aluminiumoxidbeladung dargestellt. Daraus geht hervor, daß zur Erzielung hoher Molybdänverflüchtigungsausbeuten in diesem System eine möglichst hohe, fast bis zur Grenzkapazität heranreichende Beladung nötig ist (gestrichelte Linie in Abb. 10). Diese Randbedingung würde folgende Nachteile mit sich bringen:

- eine unerwünschte Herabsetzung der spezifischen Aktivität des Produkts (Mo-99) durch Zugabe von inaktivem Träger
- die bis zur Sättigung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heranreichende Beladung bedingt unpraktikabel lange Kontaktzeiten, um eine nahezu vollständige Molybdänrückhaltung aus den im Prozeß vorliegenden verdünnten Molybdatlösungen zu erreichen.

Ein weiterer Nachteil der Mo-Sublimation aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist die für eine ökonomische Nuklidseparation unzureichende Ausbeute von 83 %. Der Grund hierfür dürfte der partielle Einschluß des Molybdäns im porösen Gefüge des Aluminiumoxids sein. Versuche, die Desorptionsausbeuten im obengenannten System durch Wasserdampfung zu steigern (3.6), brachten keine Verbesserung.

Um die Molybdäneinschlüsse zu minimieren, wurden Versuchsserien bei etwas tieferen Temperaturen mit beiden Oxidmatrices durchgeführt. Dabei zeigte sich jedoch ein drastischer Abfall der jeweiligen Sublimationsausbeuten.

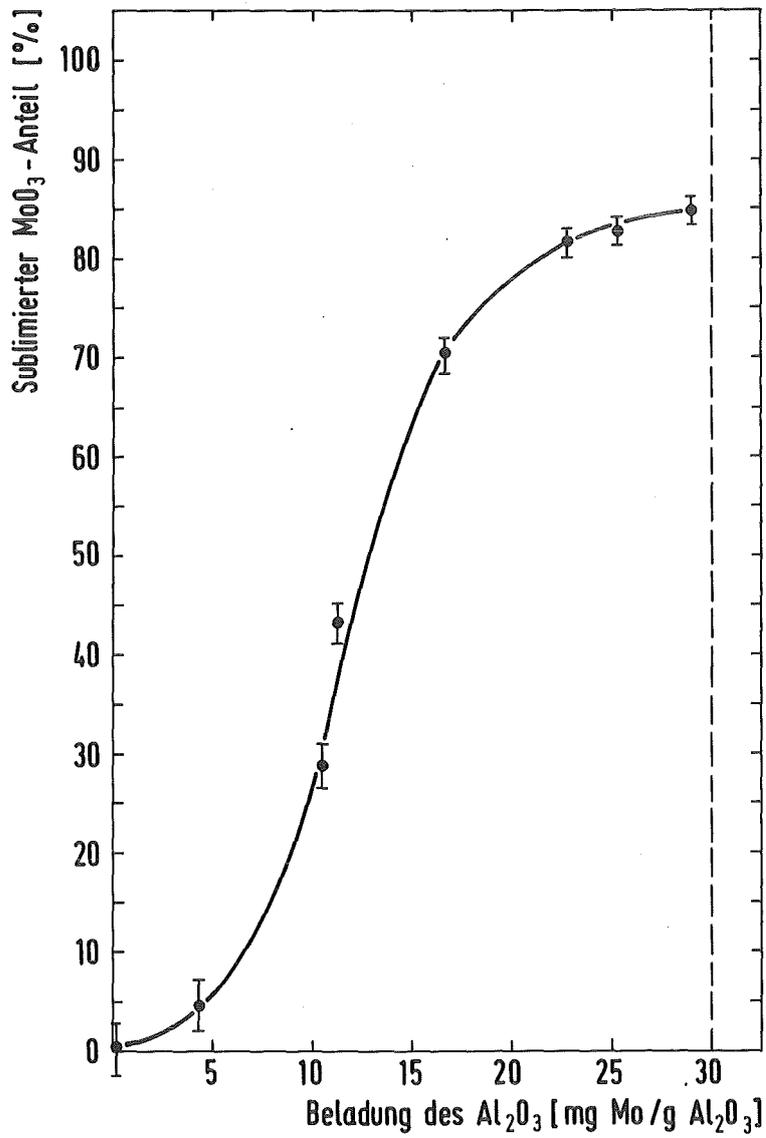


Abbildung 10: MoO<sub>3</sub>-Sublimationsausbeuten bei 1200° C Subl.-Temperatur  
aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Mo-Beladung;  
Subl.-Zeit: 30 Min.;  
Ohne extern zugeführte Wasserdampfatosphäre;

Eine wesentliche Verbesserung ließ sich hier vor allem beim  $\text{SnO}_2$ -System durch Zudosieren von Wasserdampf, der durch das erhitzte, molybdänbeladene Austauscherpulver geleitet wurde (s. Abb. 1), erreichen.

In Abbildung 11 ist der sublimierte  $\text{MoO}_3$ -Anteil in Anwesenheit von Wasserdampf aus  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $1050^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung aufgetragen. Zur Erzielung vergleichbarer Versuchsdaten wurden die Oxide mit gleichen Molybdänmengen beladen (4 mg Mo/g Austauscher). Aus der Abbildung geht die deutliche Überlegenheit des  $\text{SnO}_2$ -Systems hervor. So konnten hier bereits bei  $1050^\circ\text{C}$  über 80 % des fixierten Molybdäns im Vergleich zu weniger als 40 % beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  freigesetzt werden.

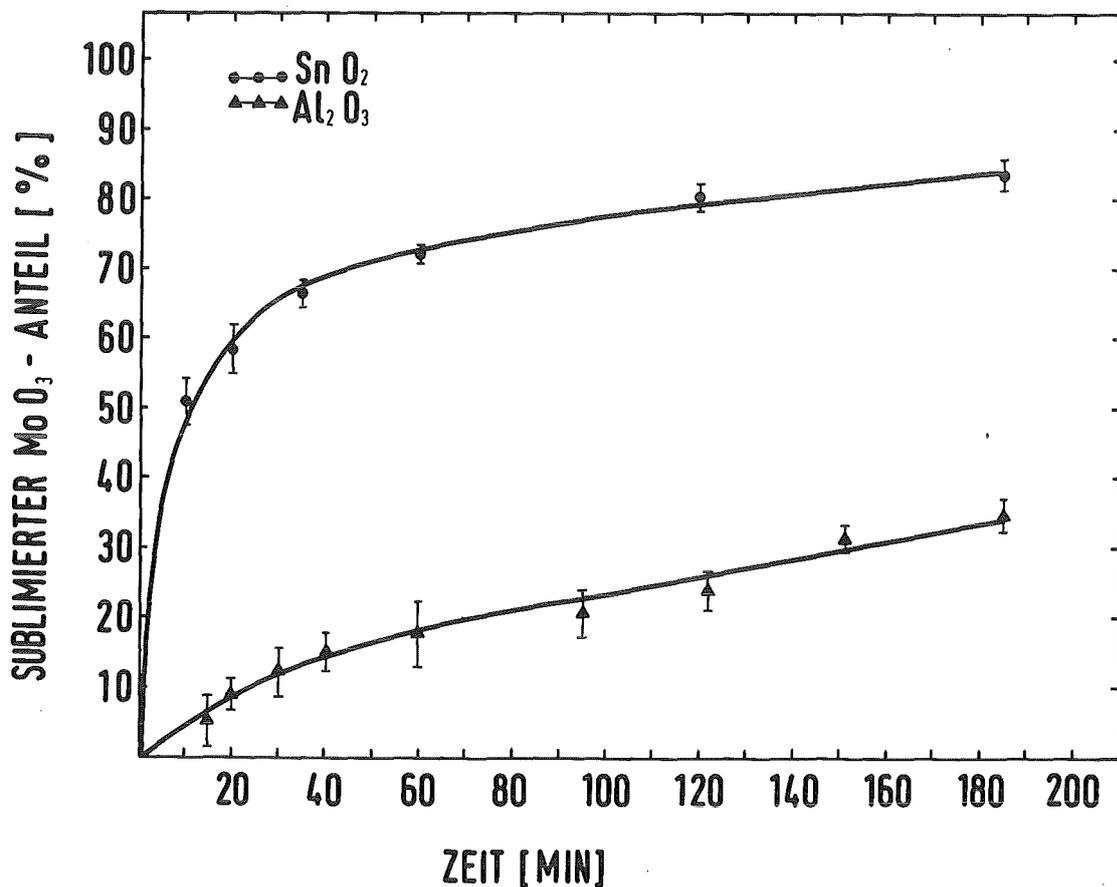


Abbildung 11:  $\text{MoO}_3$ -Ausbeuten in Abhängigkeit von der Sublimationszeit bei molybdänbeladenem  $\text{SnO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Austauscher; Mo-Beladung: 4 mg Mo/g Austauscher; Subl.-Temperatur  $1050^\circ\text{C}$ ; mit extern erzeugter Wasserdampf-atmosphäre; (30 l  $\text{N}_2$ /h mit 16 g  $\text{H}_2\text{O}$ /h beladen);

Charakteristisch für den Sublimationsverlauf beim Zinndioxid ist der anfänglich steile Anstieg der  $\text{MoO}_3$ -Sublimationsausbeuten, der dann mit der  $\text{MoO}_3$ -Abnahme an der Austauscheroberfläche langsamer wird. Ursache hierfür ist, daß der Konzentrationsgradient als treibende Kraft geringer wird. Der wesentlich flachere Anstieg der Sublimationsausbeute beim  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hingegen deutet darauf hin, daß die Verflüchtigung vom langsamen Diffusionsschritt durch die Poren an die Oberfläche bestimmt wird.

In weiteren Experimenten wurde der Einfluß der  $\text{SnO}_2$ -Beladung auf die  $\text{Mo}$ -Verflüchtigungsausbeuten ermittelt. Der Zinndioxid-Austauscher wurde bei sonst gleichen Bedingungen (s. Abb. 11), jedoch mit einer geringeren Molybdänbeladung von 2 mg  $\text{Mo/g}$  Austauscher, thermisch behandelt.

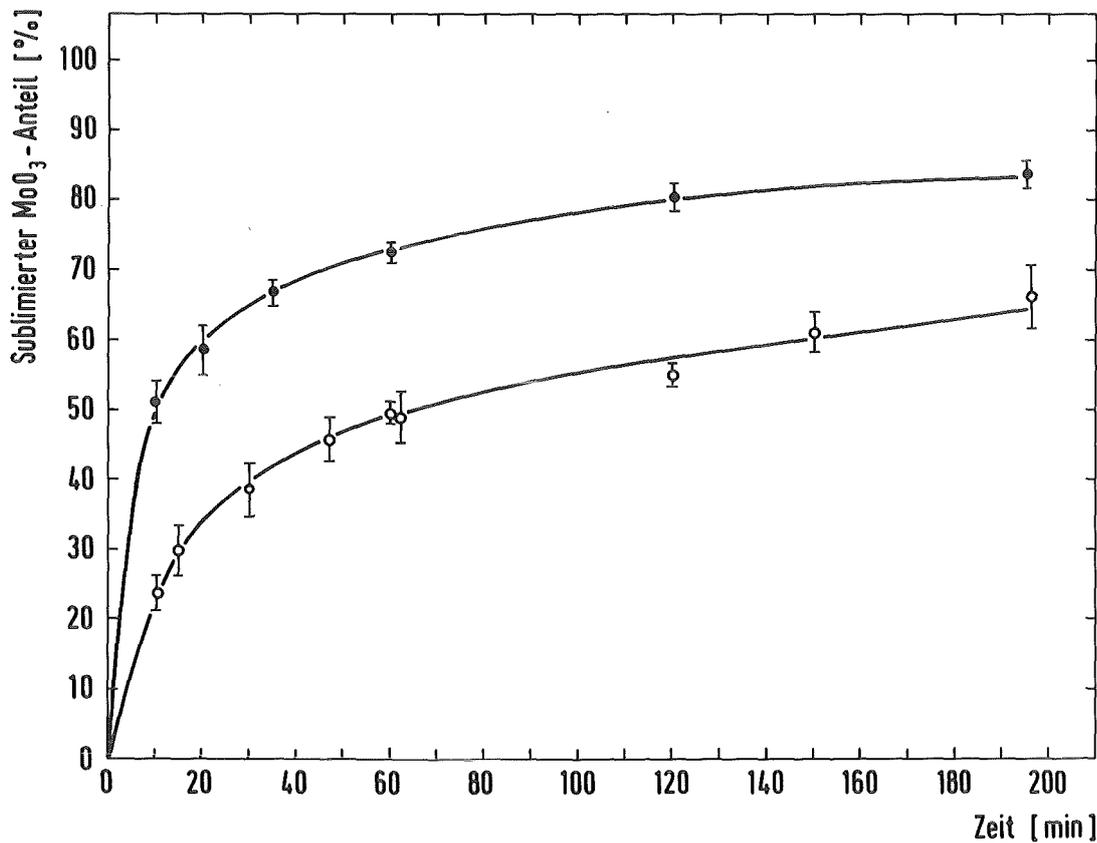


Abbildung 12:  $\text{MoO}_3$ -Ausbeuten aus molybdänbeladenem  $\text{SnO}_2$  - Austauscher als Funktion der Sublimationszeit bei zwei verschiedenen  $\text{Mo}$ -Beladungen; Subl.-Temperatur:  $1050^\circ\text{C}$ ; mit extern erzeugter Wasserdampf-atmosphäre (30 l  $\text{N}_2/\text{h}$  mit 16 g  $\text{H}_2\text{O}/\text{h}$ ); ●  $\text{Mo}$ -Beladg.: 4 mg  $\text{Mo/g}$  Austauscher ○  $\text{Mo}$ -Beladg.: 2 mg  $\text{Mo/g}$  Austauscher;

In Abbildung 12 sind die in Abhängigkeit von der Sublimationszeit erhaltenen Verflüchtigungsausbeuten bei 1050° C, im Vergleich mit der schon aus Abb. 11 bekannten, vergleichbaren Kurve des mit 4 mg Mo/g Austauschbeladungen SnO<sub>2</sub>-Systems, aufgetragen.

Hier bestätigt sich auch, wie bereits beim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> festgestellt, der günstige Einfluß einer möglichst hohen Beladung der Adsorbermatrix. Wesentlich vorteilhafter jedoch als beim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind die zur Erzielung hoher Sublimationsausbeuten deutlich niedrigeren Mo-Beladungen; ein Vorteil, der sehr viel höhere spezifische Aktivitäten des zu isolierenden Mo-99 erlaubt.

Um die Temperatur, bei der eine nahezu quantitative MoO<sub>3</sub>-Verflüchtigungsausbeute erreicht werden kann abzuschätzen, wurden die bisher ermittelten MoO<sub>3</sub>-Ausbeuten in Abhängigkeit von der Prozeßtemperatur aufgetragen (Abbildung 13). Eine Extrapolation des linearen Verlaufs (gestrichelte Linie) auf höhere Temperaturen zeigt, daß frühestens ab 1200° C Sublimationstemperatur unter Wasserdampf-atmosphäre quantitative Molybdänfreisetzung erwartet werden kann.

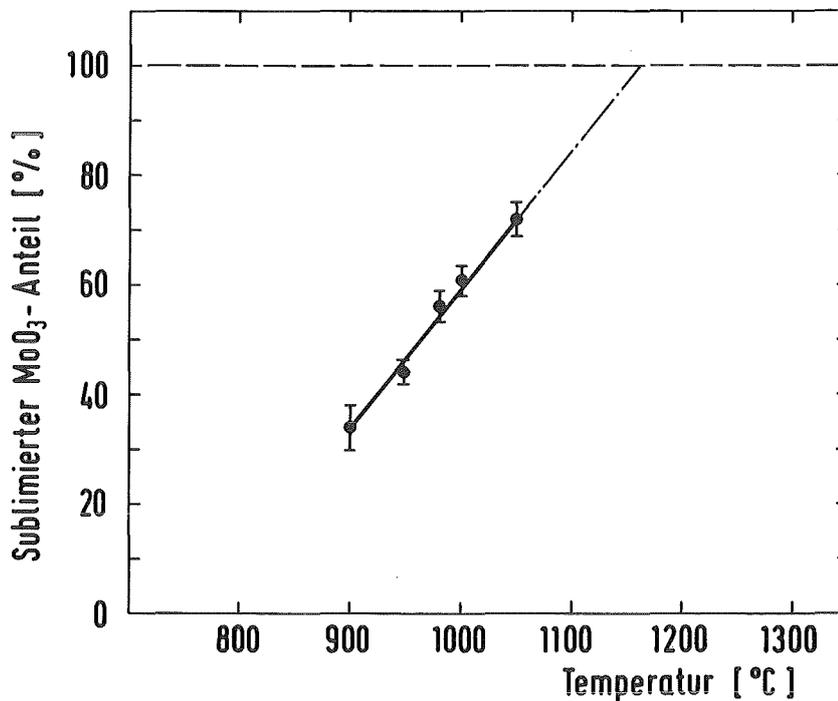


Abbildung 13: MoO<sub>3</sub>-Ausbeuten in Abhängigkeit von der Sublimationstemperatur bei molybdänbel. SnO<sub>2</sub>; Mo-Beladg.: 4 mg Mo/g SnO<sub>2</sub>; mit extern erzeugter Wasserdampf-atmosphäre s. Abb. 11

## 5.0 Literaturverzeichnis

- (1) "Radioisotope Production and Quality Control", IAEA, Vienna, (1971), Technical Report Series No. 128, pp. 659 - 743
- (2) Sameh A. Ali and H. J. Ache; "Fourth International Symposium on Radiopharmaceutical Chemistry" (Abstracts), Jülich, (1982), pp. 168 - 169
- (3) O. Glemser, R. v. Haeseler, Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie, Band 316, (1962), S. 168 - 181
- (4) C. B. Amphlett, "INORGANIC IONEXCHANGER", pp. 84 - 136, Elsevier, Amsterdam (1964)
- (5) W. D. Tucker, M. W. Greene, A. P. Murrenhoff, Atompraxis 8, (1963), pp. 163 - 167
- (6) S. Ahrland, I. Grenthe and B. Norén, Acta Chemica Scandinavica, 14, (1960), pp. 1059 - 1076
- (7) C. Bigliocca, F. Girardi, J. Pauly, E. Sabbioni, S. Meloni and A. Provasoli, Analyt. Chem., 39, (1967), pp. 1634 - 1639
- (8) E. Merz, Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 63, Nr. 2 (1959), S. 288 - 291
- (9) J. Maeck, E. M. Kussy, and J. E. Rein, Analytical Chem., 35 (1963), pp. 2085 - 2089
- (10) J. D. Donaldson, M. J. Fuller, Journal of Inorg. and Nucl. Chem., 30, (1968), pp. 1083 - 1092
- (11) J. D. Donaldson, M. J. Fuller, and J. W. Price, Journal of Inorg. and Nucl. Chem., 30, (1968), pp. 2841 - 2850
- (12) J. D. Donaldson, M. J. Fuller, Journal of Inorg. and Nucl. Chem., 32, (1970), pp. 1703 - 1710
- (13) J. J. Pinajian, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 17, (1966), Vol. 17, pp. 664 - 666

- (14) C. B. Amphlett, L. A. McDonald and M. J. Redman, *Journal of Inorg. and Nucl. Chem.*, 6, (1958), pp. 236 - 245
- (15) G. Carpeni, *Comptes Rendues*, 226, (1948), p. 807
- (16) Y. Doucet and S. Bugnon, *Jour. Chim. phys.*, 54, (1957), pp. 155 - 161
- (17) P. Cannon, *Journal of Inorg. and Nucl. Chem.*, 9, (1959), pp. 252 - 266
- (18) I. Lindquist, *Nova Acta Reg. Soc. Sci., Uppsala*, IV, 15, No. 1 (1950)
- (19) I. Lindquist, *Acta Chem. Scand.*, 5, (1951), pp. 568 - 577
- (20) Y. Sasaki, I. Lindquist and L. G. Sillén, *Journal of Inorg. and Nucl. Chem.*, 9, (1959), pp. 93 - 100
- (21) E. Pungor, A. Halasz, *Journal of Inorg. and Nucl. Chem.*, 32, (1970), pp. 1187 - 1197
- (22) M. K. Cooper and J. E. Salmon, *Journal of the Chem. Soc.*, (1962), pp. 2009 - 2017
- (23) A. K. Babko and B. I. Nabivanets, *Zhur. Neorg. Khim.*, 9, (1957), pp. 2085 - 2095 and pp. 2096 - 2101
- (24) A. A. Siczek, M. J. Steindler, *Atomic Energy Review*, 16, 4, (1978), pp. 575 - 618
- (25) I. E. Starik, A. P. Ratner, I. A. Skulskii, K. A. Gavrilov. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, (Journal of Inorganic Chem. USSR), Vol II, No. 5, (1957), pp. 1175 - 1182
- (26) F. Baumgärtner, K. Ebert, E. Gelfort, K. -H. Lieser, "NUKLEARE ENTSORGUNG", Band 1, (1981), S. 277 - 294, Verlag Chemie Weinheim
- (27) G. R. Choppin, W. F. Strazik, *Inorganic Chemistry*, 4, (1965), pp. 1250 - 1254

- (28) E. E. Kriss, Z. A. Sheka, Soviet Radiochemistry, 4, (1962), pp. 279 - 287
- (29) F. W. Smith, Journal of Inorg. and Nucl. Chem., 29, (1967), pp. 1161 - 1162
- (30) R. S. Tobias, Can. Journal Chem., 43, (1965), pp. 1222 - 1225
- (31) GMELIN, "Niob", Ergänzungsband Nb (B1), 49, (1970) s. 84
- (32) A. N. Zelikman, N. N. Gorovits, T. E. Prosenkova, Russ. Journal of Inorg. Chem., 1, Nr. 4, (1956), pp. 26 - 32
- (33) E. K. Kazenas, Yu. V. Tsvetkov, Russ. Journal of Inorg. Chem., Nr. 14, (1969), pp. 5 - 7
- (34) J. Sonnemans, P. Mars, Journal of Catalysis, 31, (1973), pp. 209 - 219
- (35) L. M. Plyasova, L. M. Kefeli, Inorganic Materials (USSR), 3, (1967), pp. 812 - 814
- (36) W. P. Doyle, G. McGuire, G. M. Clark, Journal of Inorg. and Nucl. Chem., 28, (1966), pp. 1185 - 1190
- (37) P. Rajaram, B. Viswanathan, G. Aravamudan, V. Srinivasan, M. V. C. Sastri, Thermochemica Acta, 7, (1973), pp. 123 - 129
- (38) D. Dollimore, K.-H. Tonge in G.-M. Schwab (Ed.), "Reactivity of Solids", Elsevier, Amsterdam (1965), p. 497
- (39) W. P. Doyle, F. Forbes, Journal of Inorg. and Nucl. Chem., 27, (1965), pp. 1271 - 1280
- (40) S. V. Gerei, K. M. Kholiyavenko, T. M. Baryshevskaya, N. A. Chervukhina, V. T. Lazukin, C. A., 65, (1966), 17905