

DIE TRENNUNG DER ELEMENTE ACTINIUM BIS AMERICIUM DURCH PAPIERCHROMATOGRAPHIE

C. KELLER

*Lehrstuhl für Radiochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe
und Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
Karlsruhe (Deutschland)*

(Eingegangen den 29. Juli 1961)

EINLEITUNG

Im Verlaufe der vergangenen Jahre wurden mehrere Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der Trennung anorganischer Ionen durch Papierchromatografie befassen. Während zuerst die Methoden zur Trennung und Identifizierung von Anionen — wie Sulfat, Chlorid, Phosphat etc. — ein grösseres Interesse beanspruchten, wurden in neuerer Zeit die Verfahren zur Trennung der Kationen so weit ausgebaut, dass ein vollständiger Trennungsgang für Kationen auf papierchromatografischer Grundlage aufgestellt werden konnte¹. GUEDES DE CARVALHO² bestimmte die R_F -Werte von 79 Ionen in Butanol-Salzsäure als Laufmittel. Die teilweise Trennung der Lanthaniden durch Papierchromatografie unter Zusatz von Komplexbildnern zeigt, dass auch chemisch sehr ähnliche Ionen papierchromatografisch getrennt werden können³.

Die Methoden zum Nachweis der Lage der einzelnen Ionen auf dem Papierchromatogramm beruhen entweder auf einer Farbreaktion des betreffenden Ions oder seinem Fluoreszenzvermögen. Die Eigenfarbe eines Ions reicht bei den verwendeten geringen Substanzmengen im allgemeinen nicht zum Nachweis aus. Mit diesen konventionellen Verfahren konnten Substanzmengen bis zu einigen Mikrogrammen getrennt und eindeutig nachgewiesen werden.

Verwendet man anstelle der inaktiven Elemente Radioisotope des betreffenden Elements, so kann die Nachweisgrenze noch um einige Grössenordnungen herabgesetzt werden. Bei Verwendung von Lösungen sehr hoher spezifischer Aktivität, ist es jedoch nötig, in einem Blindversuch vorher festzustellen, ob der R_F -Wert trotz der geringen Substanzmenge noch keine Veränderung zeigt. FRIERSON UND JONES⁴ zeigten bei ihren Untersuchungen über die papierchromatografische Trennung von ^{210}Pb - ^{210}Bi - ^{210}Po (RaD-E-F), dass bei Papierchromatogrammen mit und ohne Trägersubstanz für die verschiedenen Nuklide sogar eine Vertauschung der Lage der einzelnen Ionen eintritt.

Bei Verwendung von radioaktiven Isotopen kann die Lage des Ions auf dem Papierchromatogramm durch Messung der Aktivität des Radionuklids mit geeigneten Detektoren festgestellt werden.

Als weitere Methode zur Bestimmung der Lage des Radionuklids eignet sich die Autoradiografie des Chromatogramms. Die Lage des Nuklids auf dem Papierchromatogramm ergibt sich aus der Schwärzung des Films an der entsprechenden Stelle, wobei der Grad der Schwärzung unter sonst gleichen Bedingungen ein Mass für die Aktivität und damit für die Menge des Radionuklids ist. Je nach verwendeter Aktivität und Empfindlichkeit des Films sind Belichtungszeiten bis zu einigen Tagen erforderlich, z.B. bei der Autoradiografie des Urans.

Über die papierchromatografische Trennung des Urans von Thorium sowie dieser beiden Elemente von anderen Ionen, liegen mehrere Arbeiten vor⁵⁻¹¹, die sich bei Uran mit der quantitativen Auswertung befassen. Dagegen sind nur wenige Angaben über die Trennung der anderen Actinidenelemente mittels Papierchromatografie bekannt. Hierbei handelt es sich meist um die Trennung von im periodischen System in der gleichen Gruppe stehenden Elemente, z.B. Actinium von den seltenen Erden³ und des Protactiniums von Niob und Tantal¹². Eine Arbeit von LEDERER berichtet über die Papierchromatografie des Protactiniums im Gemisch Aceton-Salzsäure-Wasser¹³. DALZIEL¹⁴ beschreibt die Trennung des Urans von Plutonium mit Hilfe einer Cellulosepulversäule. CROUTHAMEL *et al.*⁵ trennten die Spaltprodukte des Urans sowie Neptunium unter Verwendung eines flussäurehaltigen Laufmittels, während GÖTTE *et al.*¹⁵ zur Trennung der Uranspaltprodukte ein Laufmittel aus Alkoholgemischen mit Salzsäure verwendeten. Das Neptunium wurde durch Bindung an Zirkonphosphat am Startfleck zurückgehalten. Andere Verfasser^{16,17} beschreiben eine Trennung der Uranspaltprodukte ohne vorhergehende Gruppentrennung. Sie erhalten auf diese Weise keine befriedigende Trennung, da sich die Flecken der einzelnen Elemente vielfach überschneiden.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Anwendung der Papierchromatografie auf die Trennung der Elemente Actinium bis Americium mit verschiedenen Alkohol-Säuregemischen als Laufmittel systematisch zu untersuchen.

EXPERIMENTELLES

Materialien

Als Chromatografiepapier wurde das Papier No. 2043b der Firma Schleicher und Schüll verwendet. Zur Autoradiografie diente höchstempfindliches Adox-Röntgenpapier.

Methanol, Äthanol, *n*-Propanol und *n*-Butanol waren "Reagenzien zur Chromatografie" der Firma Merck. Salzsäure (mindestens 36.4 %ig), Salpetersäure (mindestens 65 %ig, $d = 1.4$) und Überchlorsäure (etwa 70 %ig, $d = 1.67$) waren ebenfalls Merck p. A. Reagenzien.

Die verwendeten Radionuklide mit ihren wichtigsten α - und β -Energien zeigt Tabelle I. Wie aus Tabelle I Spalte VII zu ersehen ist, betrug die bei den Radionukliden verwendete Aktivitätsmenge etwa $10^{-2} \mu\text{C}$ pro Versuch. Bei einem Wirkungsgrad des α - und β -Detektors von etwa 10-15 % wurden somit 2000 bis 3000 I.p.m. gezählt.

Das ²²⁷Ac wurde in Form einer Lösung des Radiochemical Centre Amersham verwendet.

TABELLE I

VERWENDETE RADIONUKLIDE MIT WICHTIGSTEN α - UND β -ENERGIEN SOWIE ANGEWANDTE MENGE

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Nuklid	Halbwertszeit	Energie der α -Strahlen MeV	Energie der β -Strahlen KeV	Konz. der Lösung	Verwendete Volumen μ l	Verwendete Aktivität μ C	Menge in g	Bemerkungen
^{227}Ac	21 a	4.94 (1.2 %)	40	20 $\mu\text{C/ml}$	0.5	$1 \cdot 10^{-2}$	$1.27 \cdot 10^{-10}$	im Gleichgewicht mit den Folgeprodukten
^{233}Pa	27 d	—	150 (37 %) 217 (58 %)	40 $\mu\text{C/ml}$	0.25	$1 \cdot 10^{-2}$	$4.8 \cdot 10^{-13}$	
^{232}Th	$1.4 \cdot 10^{10}$ a	4.00	—	100 mg/ml	1	—	$1 \cdot 10^{-4}$	
$^{234}\text{Th}(\text{UX}_1)$	24.1 d	—	100	2 $\mu\text{C/ml}$	5	$1 \cdot 10^{-2}$	$4.34 \cdot 10^{-13}$	im Gleichgewicht mit $^{233m}\text{Pa}(\text{UX}_2)$
U^{4+}	$^{238}\text{U}: 4.5 \cdot 10^9$ a	4.19	—	40 mg/ml	5	—	$2 \cdot 10^{-4}$	
UO_2^{2+}	$^{235}\text{U}: 7.1 \cdot 10^8$ a	4.2-4.38	—	20 mg/ml	5	—	$1 \cdot 10^{-4}$	
^{239}Np	2.3 d	—	300-700	ca. 10 $\mu\text{C/ml}$	1	$1 \cdot 10^{-2}$	$4.2 \cdot 10^{-14}$	
^{239}Pu	$2.44 \cdot 10^4$ a	5.1-5.15	—	12 $\mu\text{C/ml}$	1	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-7}$	
^{241}Am	458 a	5.38-5.53	—	1 $\mu\text{C/ml}$	10	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-9}$	

^{233}Pa wurde aus bestrahltem Thorium mit Hilfe eines Ionenaustauschers abgetrennt.

^{234}Th (UX_1) wurde aus einer Uranyl-nitratlösung mittels einer Anionenaustauschersäule von Uran abgetrennt.

Die U^{4+} -Lösung wurde durch Reduktion einer Uranylchloridlösung mit einem Bleireduktor erhalten.

^{239}Np wurde aus bestrahltem Uran durch kombinierte Mitfällungs- und Ionenaustauschverfahren von Uran und den Spaltprodukten abgetrennt. Das direkt nach der Abtrennung erhaltene γ -Spektrum von ^{239}Np zeigt keine Fremdaktivitäten. Die Aufnahme der Abfallskurve eines ^{239}Np -Präparates ergab eine Halbwertszeit von 2.3 Tagen. Als einzige Fremdaktivität konnte nach dem ^{239}Np -Abfall ^{95}Zr nachgewiesen werden. Das β -Aktivitätsverhältnis $^{239}\text{Np}/^{95}\text{Zr}$ betrug sofort nach der Trennung $1 : < 5 \cdot 10^{-5}$.

Die ^{239}Pu -Lösung wurde durch Auflösen von Plutoniummetall in Salzsäure als Pu^{3+} -Lösung erhalten. Ein Teil dieser Lösung wurde mit NaNO_2 zu Pu^{4+} oxydiert.

Das ^{241}Am wurde von Herrn Dr. HOGREBE, Isotopenlabor, Kernreaktor Bau- und Betriebsgesellschaft mbH. freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Bei den verwendeten kürzerlebigen Nukliden ^{234}Th , ^{233}Pa und ^{239}Np wurde der zeitliche Abfall der Aktivität durch Auftragen eines entsprechend grösseren Flüssigkeitsvolumens auf das Papierchromatogramm berücksichtigt, so dass immer die gleiche Radionuklidmenge verwendet wurde.

Durchführung der Versuche

Sämtliche Versuche wurden in Glaszylindern bei Zimmertemperatur nach der aufsteigenden Methode durchgeführt. Die Laufzeit wurde dabei so gewählt, dass eine Lauflänge der Flüssigkeitsfront von 30 ± 5 cm erreicht wurde. Die Laufzeit betrug im Durchschnitt 10–15 Stunden, bei den *n*-Propanol-Salzsäure- und *n*-Butanol-Salzsäure-Gemischen jedoch meist 24 Stunden.

Die angegebenen Verhältnisse Alkohol: Säure beziehen sich immer auf Volumenverhältnisse. Nach Zugabe der Säure zum Alkohol wurde gut durchgemischt, das Gemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt und in einer Petrischale in den Zylinder gegeben. Nach jeweils 2 Tagen wurde das Laufmittel erneuert.

Die Lösungen wurden auf das Chromatografiepapier mit einer λ -Pipette aufgetragen. Bei Verwendung grösserer Volumina oder mehrerer Nuklide wurde in einzelnen Portionen aufgetragen. Der Abstand zweier Chromatogramme auf einem Blatt Papier betrug 3 cm. Eine gegenseitige Beeinflussung bzw. Störung wurde hierbei nie beobachtet. Nach dem Trocknen der aufgetragenen Substanz wurde das Chromatogramm in die Säule eingehängt und nach einigen Stunden in das Laufmittel eingetaucht. Am Ende der Laufzeit wurde das Papierchromatogramm an der Luft getrocknet. Bei den Versuchen mit Alkohol-Säure-Gemischen im Verhältnis 1:1 bzw. 1:2 wurde das Papierchromatogramm kurze Zeit in eine Ammoniakatmosphäre eingehängt, um die nicht verflüchtigbare Säure zu neutralisieren. Anschliessend wurden Uran und Thorium durch Besprühen mit Kaliumferrocyanid bzw. Alizarin entwickelt.

Zur Bestimmung der Lage der Radionuklide wurde das Chromatogramm in 2 cm breite und 1 cm bzw. 1/2 cm lange Streifen geschnitten und deren Aktivität mit einem α - oder β -Detektor ausgemessen. Zur Bestimmung des R_F -Wertes wurde die Aktivität des betreffenden Streifens als Funktion des Abstandes vom Startpunkt auf Millimeterpapier aufgetragen. Als R_F -Wert wurde die Lage des Schwerpunktes des erhaltenen Peaks genommen. In einzelnen Fällen wurden die Papierchromatogramme auch mit dem Radiopapierchromatograf FH 452 und Ratemeter ausgewertet. Wegen der verwendeten geringen Aktivität war die statistische Schwankung der Impulsrate jedoch relativ gross. Zur autoradiografischen Auswertung wurde das Papierchromatogramm auf das Röntgenpapier gelegt und gleichmässig beschwert. Nach 2–3 Tagen wurde das Röntgenpapier entwickelt.

Die R_F -Werte von ausgezählten, autoradiografierten und geschriebenen Papierchromatogrammen stimmen innerhalb der Fehlergrenze überein. Die Genauigkeit der R_F -Werte beträgt ± 0.02 . Bei R_F -Werten über 0.80 treten vereinzelt Abweichungen von ± 0.04 auf. Sämtliche Versuche wurden mindestens doppelt ausgeführt.

Die Bestimmung der Wertigkeit des Plutoniums und Neptuniums erfolgte nach Ablösen der Nuklide vom Papierchromatogramm mit 1 *N* Salzsäure durch Mitfällung an verschiedenen Niederschlägen. Beim Absaugen des Niederschlags wurde versucht, eine möglichst einheitliche Schichtdicke zu erhalten, um die Selbstabsorption der α -Strahlen berücksichtigen zu können.

Falls bei den folgenden Versuchen nur "Thorium" angegeben ist, handelt es sich um das langlebige, natürlich vorkommende ^{232}Th . Dagegen bedeutet Thorium + ^{234}Th , dass beide Isotope aufgetragen wurden.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

(1) R_F -Werte und Halbwertsbreite für die einzelnen Ionen

Die in den Systemen Alkohol–Salpetersäure, Alkohol–Salzsäure und Methanol–Überchlorsäure als Laufmittel erhaltenen Ergebnisse zeigen die Tabellen II bis VI. Hierbei bedeuten:

St: Das Nuklid ist nicht gewandert und am Startpunkt fixiert ($R_F = 0$); VW: Das Nuklid ist über die gesamte oder ein Teil der Länge des Papierchromatogramms verwischt und ein R_F -Wert nicht zu bestimmen; E: Das Nuklid ist mit der Lösungsmittelfront gewandert ($R_F = 1$).

Als Mass für die Trennschärfe zweier Substanzen wird in Anlehnung an die Kernstrahlenspektroskopie der Begriff des Auflösungsvermögens R eingeführt. Man versteht dabei unter dem Auflösungsvermögen das Verhältnis der Peakbreite bei der halben Peakhöhe zum R_F -Wert des Peaks, in Prozenten ausgedrückt (Halbwertsbreite, siehe Fig. 1). Der auf diese Weise definierte Begriff des Auflösungsvermögens kann in der Papierchromatografie jedoch nur dann angewandt werden, wenn Radionuklide verwendet werden oder wenn die Intensität eines Fleckens fotometrisch ausgewertet wird. Da eine Substanz in verschiedenen Laufmitteln trotz nahezu gleichen R_F -Wertes verschiedene Fleckenlängen auf dem Chromatogramm einnehmen kann,

TABELLE II

R_F -WERTE UND AUFLÖSUNGSVERMÖGEN DER ACTINIDENELEMENTE MIT METHANOL-SALZSÄURE ALS LAUFMITTEL

Nuklid	Methanol-Salzsäure									
	1:2	1:1	1.5:1	2:1	3:1	5:1	10:1	20:1	50:1	
Ac	—	0.06 (50%)	—	—	—	—	—	—	—	—
Th	0.47 (20%)	0.27 (20%)	0.24 (25%)	0.20 (40%)	0.25 (30%)	0.32 (30%)	0.49 (20%)	0.56 (40%)	0.60 (60%)	—
Pa	—	VW	—	VW	—	—	—	—	—	—
U(IV)	0.55	0.45	0.39	0.36	0.42	0.47	0.62	0.73	0.78	—
U(VI)	0.62	0.65	0.66	0.67	0.79	0.81	0.91	0.92	0.94	—
Np	—	0.35 (70%)	—	0.45 (40%)	—	0.64 (25%)	0.55 (35%)	VW	VW	—
Pu	0.44 (30%)	0.22 (30%)	0.17 (20%)	0.12 (40%)	0.14 (30%)	0.20 (40%)	0.32 (40%)	0.42 (45%)	0.50 (50%)	—
Am	0.44 (30%)	0.22 (20%)	0.17 (20%)	0.12 (30%)	0.14 (25%)	0.20 (40%)	0.35 (35%)	0.42 (40%)	0.48 (45%)	—

TABELLE III

R_F -WERTE UND AUFLÖSUNGSVERMÖGEN DER ACTINIDENELEMENTE MIT ÄTHANOL-SALZSÄURE, *n*-PROPANOL-SALZSÄURE UND *n*-BUTANOL-SALZSÄURE ALS LAUFMITTEL

Nuklid	Äthanol-Salzsäure					<i>n</i> -Propanol-Salzsäure					<i>n</i> -Butanol-Salzsäure				
	1:1	2:1	5:1	10:1	20:1	1:1	2:1	5:1	10:1	20:1	1:1	2:1	5:1	10:1	20:1
Ac	St	—	—	—	—	St	—	—	—	—	St	—	—	—	—
Th	0.10 (60%)	St	—	—	—	0.09 (50%)	St	—	—	0.06 (50%)	—	—	—	—	—
Pa	VW	—	—	—	—	VW	—	—	—	0.10 (50%)	—	—	—	—	0.03 (100%)
U(IV)	0.26	0.15	0.08	0.07	0.07	0.19	0.09	0.09	0.23	0.23	0.08	—	—	—	—
U(VI)	0.63	0.75	0.86	0.85	0.83	0.60	0.65	0.65	0.61	0.61	0.63	—	—	—	—
Np	0.18 (100%)	—	—	—	—	0.28 (50%)	—	—	—	0.27 (35%)	—	—	—	—	—
Pu	0.08 (50%)	St	St	St	St	0.10 (35%)	St	St	0.11 (70%)	0.11 (70%)	St	—	—	—	—
Am	0.08 (50%)	St	St	St	St	0.10 (35%)	St	St	0.12 (70%)	0.12 (70%)	St	—	—	—	—

TABELLE IV

R_F-WERTE UND AUFLÖSUNGSVERMÖGEN DER ACTINIDENELEMENTE MIT METHANOL-SALPETERSÄURE ALS LAUFMITTEL

Nuklid	Methanol:Salpetersäure					
	1:1	2:1	5:1	10:1	20:1	50:1
Ac	0.39 (50%)	0.18 (25%)	—	—	—	—
Th	0.81 (8%)	0.85 (8%)	0.83 (10%)	0.85 (15%)	0.92 (10%)	0.87 (15%)
Pa	St	St	—	—	—	—
U	0.85	0.85	0.90	0.92	0.93	0.94
Np	0.84 (10%)	0.85 (20%)	0.89 (10%)	0.95 (5%)	—	—
Pu	0.94 (6%)	0.97 (5%)	0.91 (10%)	0.93 (5%)	0.88 (10%)	0.88 (10%)
Am	0.61 (10%)	0.60 (10%)	0.71 (10%)	0.83 (10%)	0.85 (10%)	0.90 (10%)

TABELLE V

R_F-WERTE UND AUFLÖSUNGSVERMÖGEN DER ACTINIDENELEMENTE MIT ÄTHANOL-SALPETERSÄURE, *n*-PROPANOL-SALPETERSÄURE UND *n*-BUTANOL-SALPETERSÄURE ALS LAUFMITTEL

Nuklid	Äthanol:Salpetersäure			Propanol:Salpetersäure			<i>n</i> -Butanol:Salpetersäure			
	2:1	5:1	10:1	1:1	2:1	5:1	10:1	1:1	2:1	5:1
Ac	0.08 (20%)	—	—	0.23 (15%)	—	—	—	0.20 (20%)	—	—
Th	0.74 (15%)	0.81 (30%)	0.73 (35%)	0.71 (10%)	0.67 (20%)	VW	VW	0.60 (20%)	0.52 (20%)	0.30 (10%)
Pa	VW	—	—	VW	—	—	—	VW	—	—
U	0.82	0.91	0.94	0.74	0.76	E	E	0.72	0.74	0.79
Np	0.71 (25%)	0.73 (10%)	—	0.58 (40%)	0.87 (20%)	VW	—	0.82 (11%)	VW	—
Pu	0.95 (10%)	E	E	0.95 (5%)	0.90 (15%)	VW	VW	0.88 (8%)	0.88 (10%)	0.64 (45%)
Am	0.20 (30%)	0.20 (50%)	0.27 (50%)	0.25 (25%)	0.08 (50%)	0.04 (50%)	St	0.22 (25%)	0.08 (50%)	St

TABELLE VI

R_F -WERTE UND AUFLÖSUNGSVERMÖGEN DER ACTINIDENELEMENTE MIT METHANOL-ÜBERCHLORSÄURE ALS LAUFMITTEL

Nuklid	Methanol: Überchlorsäure		
	10:1	5:1	2:1
U	0.94	0.91	0.91
Pu	0.35 (30 %)	0.17 (60 %)	0.07 (60 %)
Am	0.31 (50 %)	0.17 (50 %)	0.06 (50 %)
Th	St	St	St

bietet der Vergleich des Auflösungsvermögens dieser Substanz mit dem Auflösungsvermögen einer zweiten Substanz in einem bestimmten Laufmittel einen Anhaltspunkt dafür, ob die Substanzen eindeutig nebeneinander nachgewiesen oder getrennt werden können. Zum Nachweis der Trennung von Substanzgemischen genügt es im

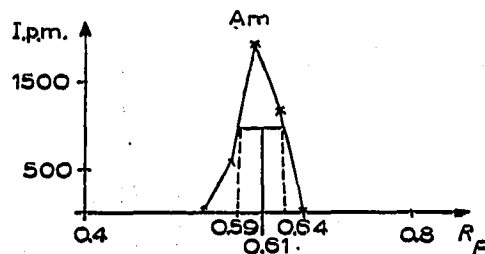


Fig. 1. Definition des Auflösungsvermögens eines Aktivitätspeaks. $R = \frac{0.64 - 0.59}{0.61} \times 100 = 8.2\%$.

allgemeinen, dass der Abstand der beiden R_F -Werte grösser ist als die Summe der Hälfte der Halbwertsbreiten zweier Substanzen. Um zwei Ionen rein voneinander zu trennen, soll die Differenz der R_F -Werte jedoch mindestens die Summe der beiden Auflösungsvermögen betragen.

(2) Wertigkeiten des Plutoniums und Neptuniums auf den Chromatogrammen

Die Versuche zur Bestimmung der Wertigkeiten des Neptuniums und Plutoniums auf den Papierchromatogrammen zeigt Tabelle VII.

Aus den nach der Mitfällung mit verschiedenen Niederschlägen gemessenen Impulsraten ist zu ersehen, dass in den Methanol-Salzsäure-Gemischen das Plutonium in 3-wertiger Form, bei den Methanol-Salpetersäure-Gemischen als Laufmittel jedoch in 4-wertiger Form vorliegt. Mit dem Zirkonphenylarsonat $Zr(C_6H_5AsO_3)_2 \cdot aq.$ fällt nur das Pu^{4+} aus, während Pu^{3+} und PuO_2^{2+} in Lösung bleiben oder nur in geringem Masse am Niederschlag adsorbiert werden, während bei einer Fällung von Lanthanfluorid Pu^{3+} und Pu^{4+} mitgefällt werden. Zur Mitfällung des Plutoniums durch LaF_3 bzw. Zr-Phenylarsonat wurde soviel Niederschlag ausgefällt, dass die Selbstabsorption der α -Strahlen in beiden Niederschlägen etwa gleich gross ist. Bei einer Schichtdicke von 0.5 bis 1 mg/cm² wurden 80–90 % der ursprünglichen Aktivität gemessen. Versuche zur Bestimmung der Wertigkeit des Plutoniums in *n*-Butanol-

TABELLE VII

BESTIMMUNG DER WERTIGKEIT DES PLUTONIUMS UND NEPTUNIUMS
AUF DEN PAPIERCHROMATOGRAMMEN

(Die angegebenen Zahlen bedeuten mitgefällte Impulse/Minute)

Nuklid	Laufmittel	Art der Mitfällung			Wertigkeit
		Zr-Phenylarsonat	LaF ₃	LaF ₃ + SO ₂	
²³⁹ Pu	Meth.-HCl	121	4416	4503	Pu ³⁺
²³⁹ Pu	Meth.-HNO ₃	3410	3190	3507	Pu ⁴⁺
²³⁹ Np	Meth.-HNO ₃	103	97	1092	NpO ₂ ²⁺
²³⁹ Np	Meth.-HCl	1003	1635	1500	?

Salzsäure- und *n*-Butanol-Salpetersäure-Gemischen ergaben die gleichen Resultate wie in den Methanol-Systemen. Es kann daraus geschlossen werden, dass die Wertigkeit des Plutoniums unabhängig vom verwendeten Alkohol ist. Die Wertigkeit des Plutoniums bei Verwendung von Methanol-Überchlorsäure-Gemischen als Laufmittel dürfte ebenfalls + 3 betragen, da die R_F -Werte des Americiums und des Plutoniums — wie im System Methanol-Salzsäure — übereinstimmen und das Americium sicher als Am³⁺ vorliegt und die beiden Ionen Pu³⁺ bzw. Am³⁺ chemisch sehr ähnlich sind. Auf eine Wertigkeitsbestimmung des Plutoniums wurde deshalb verzichtet.

Zur Frage der Wertigkeit des Neptuniums auf den Papierchromatogrammen ist zu bemerken, dass in den Alkohol-Salpetersäure-Gemischen das Neptunium als NpO₂²⁺ vorliegt, wie es auch aufgetragen wurde. Die Ergebnisse der Mitfällung des Neptuniums in den Methanol-Salzsäure-Gemischen lassen keinen eindeutigen Schluss auf die Wertigkeit des Neptuniums zu.

Trägt man eine Plutoniumlösung einer Wertigkeit auf, die nicht der gefundenen Wertigkeit des Plutoniums in dem entsprechenden Laufmittel entspricht, so stellt sich die Wertigkeit durch das Laufmittel selbst ein, d.h., verwendet man im System Methanol-Salzsäure eine Pu⁴⁺-Lösung, so liegt das Plutonium nachher als Pu³⁺ vor. Das gleiche gilt bei der Verwendung einer Pu³⁺-Lösung für das System Alkohol-Salpetersäure. Für die Papierchromatografie des Neptuniums war es jedoch nötig, eine NpO₂²⁺-Lösung aufzutragen, da bei Verwendung einer Np⁴⁺-Lösung das Neptunium entweder sehr stark verwischte oder gar nicht wanderte.

(3) Einfluss der Substanzmenge auf den R_F -Wert

In Fig. 2 werden die ausgezählten Papierchromatogramme von Thorium + ²³⁴Th, von ²³⁴Th (UX₁) und ²²⁷Th (RdAc) gezeigt. Hierbei ist festzustellen, dass der R_F -Wert von ²³⁴Th, das zusammen mit Thorium aufgetragen wurde, sich gegenüber reinem Thorium nicht veränderte. Trägerfreies ²³⁴Th zeigt dagegen einen kleineren R_F -Wert. Gleichzeitig ist damit eine geringe Erhöhung der Unschärfe des Aktivitäts-Peaks verbunden. Der gleiche Effekt ist bei reinem ²²⁷Th zu beobachten. Um diejenige Substanzmenge zu bestimmen, bei welcher noch keine Veränderung des R_F -Wertes erfolgt, wurde für das Laufmittel Methanol:Salzsäure = 1:1 ²³⁴Th mit wechselnden Mengen Thoriumlösung (10⁻⁴–10⁻¹² g) aufgetragen und die R_F -Werte bestimmt. Die Ergeb-

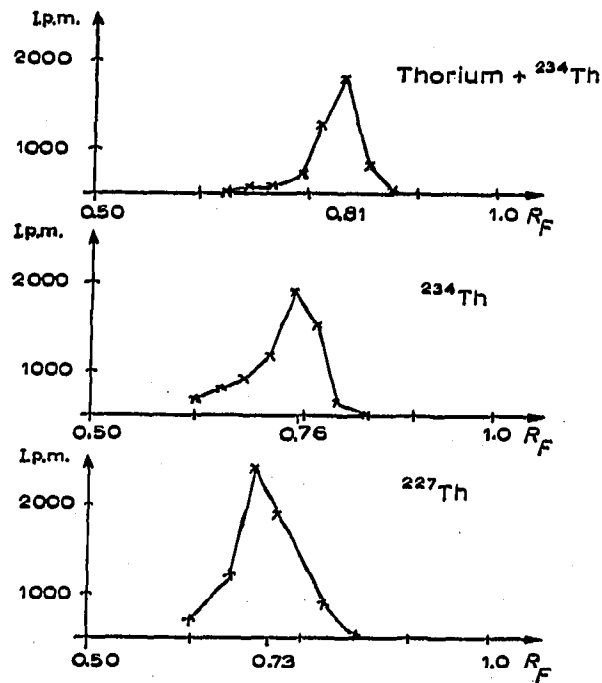


Fig. 2. Einfluss der Substanzmenge auf den R_F -Wert bei den Thoriumisotopen.

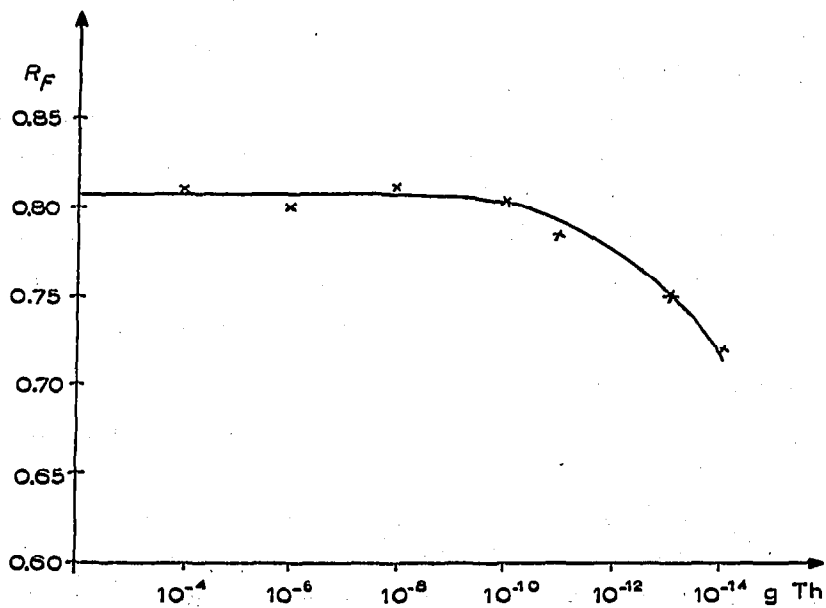


Fig. 3. Abhängigkeit des R_F -wertes von der aufgetragenen Thoriummenge für das Laufmittel Methanol-Salzsäure (1:1). Aufgetragene Menge Th in g im log. Masstab.

nisse zeigt Fig. 3. Daraus ist zu ersehen, dass bis zu einer Thoriummenge von 10^{-10} g (entspricht etwa 10^{-13} M) pro Chromatogramm noch keine Veränderung des R_F -Wertes eintritt. Bei einer Thoriummenge unter 10^{-10} nimmt der R_F -Wert mit abnehmender Th-Menge gleichfalls ab.

Der Effekt kann darauf zurückgeführt werden, dass das Nernst'sche Verteilungsgesetz im Bereich dieser geringen Konzentration eine Abweichung erleidet. Die Gültigkeit des Nernst'schen Verteilungsgesetzes konnte bisher auch nur bis zu einer Konzentration von 10^{-12} M bestätigt werden. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass geringste Mengen von Verunreinigungen in den verwendeten Chemikalien für die Abweichung des R_F -Wertes in den untersten Konzentrationsbereichen verantwortlich sind. Eine genaue und eindeutige Erklärung für diesen Effekt kann also nicht gegeben werden.

Eine so starke Veränderung des R_F -Wertes, wie sie von FRIERSON UND JONES⁴ angegeben ist, wurde jedoch nie beobachtet. Vergleicht man die bei den Thoriumisotopen gewonnenen Ergebnisse mit den Ergebnissen von FRIERSON UND JONES⁴, so ergibt sich der Schluss, dass die pro Papierchromatogramm aufgetragene Substanzmenge mindestens 10^{-10} g betragen muss, wenn eine Veränderung des R_F -Wertes vermieden werden soll. Unter diesem Gesichtspunkt sind die R_F -Werte für ^{239}Np und ^{233}Pa nur bedingt gültig. Zu einem späteren Zeitpunkt sollen deshalb diese Ergebnisse unter Verwendung der langlebigen Isotope ^{237}Np und ^{231}Pa überprüft werden. Bei der Durchführung dieser Arbeit waren die genannten langlebigen Isotope noch nicht verfügbar.

Bei einer Verringerung der ^{241}Am - bzw. ^{239}Pu -Aktivität um den Faktor 100 ($\text{Pu} = 2 \cdot 10^{-9}$ g bzw. $\text{Am} = 3 \cdot 10^{-11}$ g) konnte keine Verschiebung des R_F -Wertes dieser beiden Nuklide beobachtet werden. Das gleiche gilt, wenn die Plutonium- bzw. Americium-Aktivität um den Faktor 100 erhöht wird.

(4) Einfluss der Art der Säure und des Alkohols sowie deren Konzentrationen auf den R_F -Wert

Fig. 4 zeigt — zur besseren Übersicht in halblogarithmischem Masstab aufgetragen — für das Gemisch Methanol-Salzsäure die Grösse des R_F -Wertes für die Ionen Th^{4+} ,

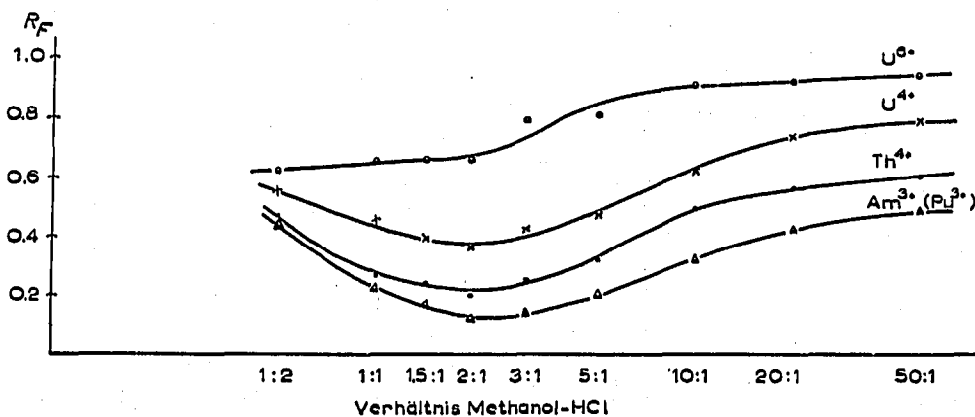


Fig. 4. Abhängigkeit des R_F -Wertes vom Verhältnis Methanol-Salzsäure (im log. Masstab).

U^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{3+} und Am^{3+} als Funktion der Salzsäurekonzentration im Gemisch. Man sieht aus der Darstellung, dass für obige Ionen — mit Ausnahme des UO_2^{2+} — der R_F -Wert bei dem Verhältnis Methanol zu Salzsäure = 2:1 ein Minimum durchläuft, um dann bei kleineren Salzsäurekonzentrationen einem Grenzwert zuzustreben. Dies bedeutet, dass das entsprechende Ion bei dieser Säurekonzentration ein Minimum des Verteilungskoeffizienten besitzt. Der Gang des R_F -Wertes für das UO_2^{2+} -Ion ist insofern etwas abweichend, da er kein eigenes Minimum durchläuft. Bei den anderen Alkohol-Säure-Gemischen ist ein Minimum des R_F -Wertes nicht zu beobachten, hier nimmt der R_F -Wert mit abnehmender Säurekonzentration auch laufend ab. Ver-

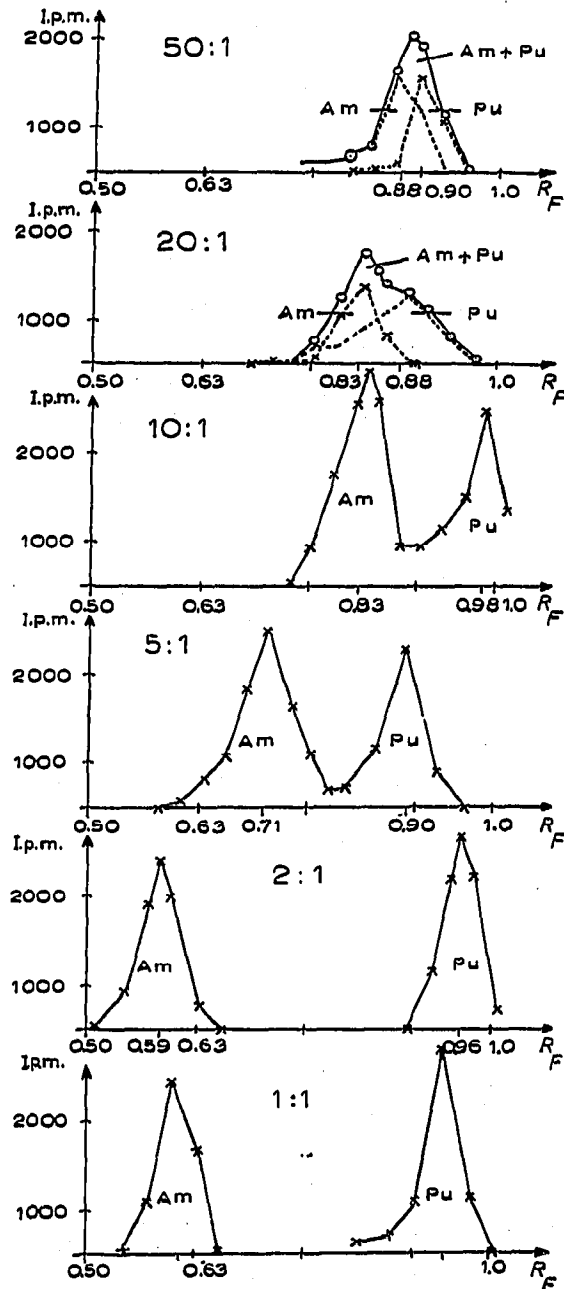


Fig. 5. Trennung Pu-Am in Abhängigkeit des Verhältnisses Methanol-Salzsäure im Laufmittel.

gleicht man die R_F -Werte für verschiedene Alkohol-Salzsäure-Systeme als Laufmittel bei konstantem Alkohol:Salzsäure-Verhältnis = 1:1, so findet man in der Reihe Methanol-Äthanol-*n*-Propanol eine konstante Abnahme des R_F -Wertes, der bei Verwendung von *n*-Butanol als alkoholische Komponente wieder leicht ansteigt.

In Fig. 5 wird gezeigt, wie sich die Lage der Ionen Am^{3+} und Pu^{4+} zueinander auf einem gemeinschaftlichen Papierchromatogramm als Funktion des Verhältnisses Methanol:Salpetersäure relativ zueinander verändert. Bei einem Verhältnis Methanol:Salpetersäure = 50:1 weist Am^{3+} noch einen grösseren R_F -Wert auf als Pu^{4+} ; trotzdem ist eine Trennung nicht möglich. Mit zunehmender Salpetersäurekonzentration im Gemisch nimmt der R_F -Wert des Americiums stark ab, während Plutonium immer nahezu an gleicher Stelle auf dem Papierchromatogramm erscheint. Ein Trenneffekt ist ab einem Verhältnis Methanol:Salpetersäure = 10:1 festzustellen; dieser verstärkt sich mit zunehmender HNO_3 -Konzentration im Laufmittel. Bei einem Verhältnis Methanol:Salpetersäure = 1:1 erzielt man eine gute und saubere Trennung. Der gleiche Gang des Trenneffektes ist ebenfalls — wenn auch nicht so stark ausgeprägt — beim Vergleich von Pu^{4+} und Th^{4+} zu bemerken. Die Trennung Am^{3+} - Pu^{4+} gelingt ebenfalls gut, wenn statt Methanol im Gemisch des Laufmittels Äthanol, *n*-Propanol oder *n*-Butanol verwendet wird. In diesen Fällen ist der R_F -Wert des Americiums stets stark verschieden von dem des Plutoniums. Die Trennung des Plutoniums und Americiums von Thorium ist in diesen Gemischen — besonders beim Verhältnis Alkohol:Salpetersäure = 1:1 — sehr gut.

Autoradiogramme der Plutonium-Americium-Thorium + ^{234}Th -Gemischpapierchromatogramme zeigt Fig. 6 für die Laufmittel Methanol:Salpetersäure, *n*-Propanol:Salpetersäure und *n*-Butanol:Salpetersäure = 1:1. Bei dem Papierchromatogramm mit Methanol als organischer Phase wurde gleichzeitig Actinium mitaufgetragen. Man erkennt jeweils eine gute Trennung von Americium, Plutonium und Thorium, im Falle des Methanol-Salpetersäure-Gemisches auch von Actinium. Für die anderen Alkohol:Salpetersäure-Gemische besitzt Actinium einen R_F -Wert, der nur etwas kleiner ist als der von Americium, so dass unter diesen Bedingungen eine Trennung des Actiniums von Americium nicht möglich ist.

Fig. 6 IV zeigt die Autoradiografie des Papierchromatogramms von Actinium mit Methanol:Salpetersäure = 1:1 als Laufmittel. Neben dem sehr intensiven Actinium-Peak mit $R_F = 0.39$ sind noch zwei weitere Peaks mit den R_F -Werten 0.65 bzw. 0.72 zu sehen. Wie sich aus der zeitlichen Aktivitätsveränderung der beiden Flecken auf dem Chromatogramm ergibt, handelt es sich dabei um $^{223}\text{Radium}$ (AcX) und ^{227}Th (RdAc), da das Actinium nicht von seinen Folgeprodukten abgetrennt wurde. Die geringere Schwärzung der AcX- und RdAc-Flecke rührt daher, dass von diesem Papierchromatogramm eine Autoradiografie erst nach einigen Tagen angefertigt wurde und die genannten Nuklide daher bereits teilweise abgefallen waren.

Fig. 7 zeigt das im α - und β -Detektor ausgezählte Papierchromatogramm der Ionen Ac^{3+} , Th^{4+} (+ ^{234}Th), Pu^{4+} und Am^{3+} mit Methanol:Salpetersäure = 1:1 als Laufmittel. Es wurde dabei das Papierchromatogramm ausgezählt, dessen Autoradiografie in Fig. 6 zu sehen ist. Die Lagen der einzelnen Ionen sind — wie bei

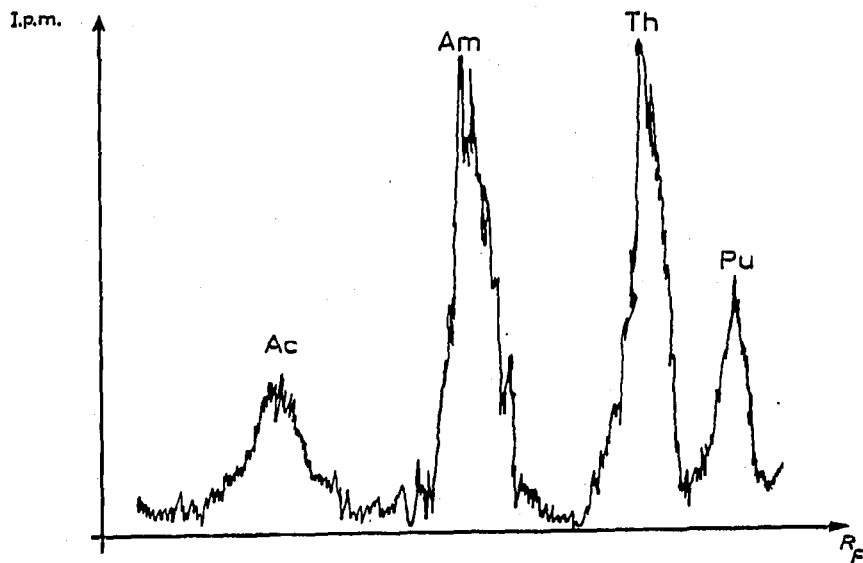
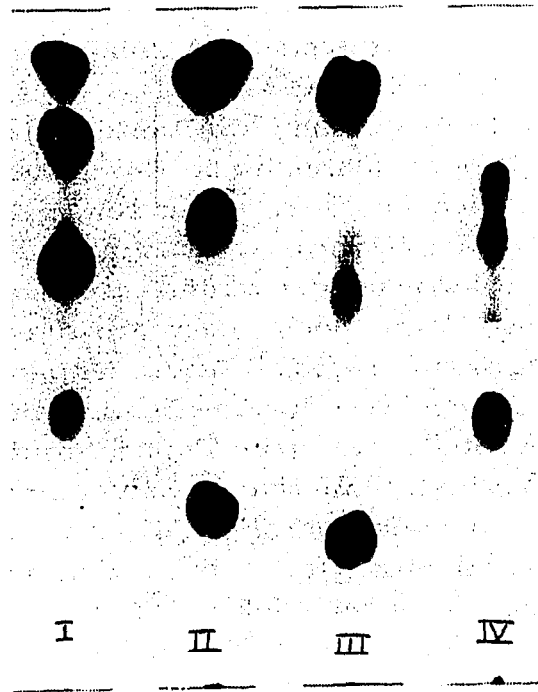


Fig. 6. Autoradiogramme der papierchromatografischen Trennungen. (I) Ac-Th-Pu-Am in Methanol-HNO₃, 1:1. (II) Th-Pu-Am in *n*-Propanol-HNO₃, 1:1. (III) Th-Pu-Am in *n*-Butanol-HNO₃, 1:1. (IV) Ac mit Folgeprodukten in Methanol-HNO₃, 1:1.

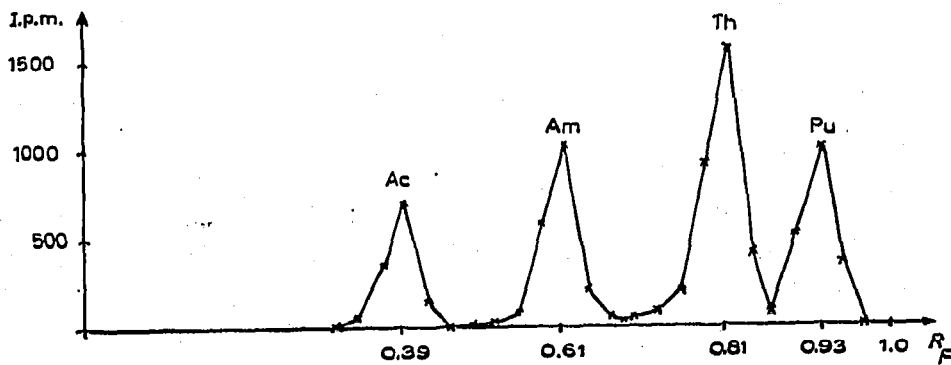


Fig. 7. Ausgezähltes und geschriebenes Papierchromatogramm, dessen Autoradiografie in Fig. 6 I zu sehen ist.

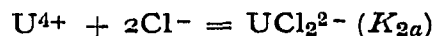
der Radiografie — scharf ausgeprägt und die Trennung der Ionen voneinander ist sehr gut.

Gleichzeitig ist in Fig. 7 noch das mit dem Radiopapierchromatograf FH 452 geschriebene, gleiche Papierchromatogramm wiedergegeben. Die verschiedenen Peakintensitäten rühren von dem verschiedenen Wirkungsgrad des GM-Detektors des Radiopapierchromatografen für die einzelnen Nuklide her.

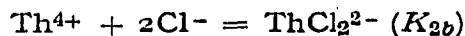
Die quantitative Auswertung der Papierchromatogramme ist unter Verwendung der drei beschriebenen Methoden möglich. Man bestimmt dazu bei den ausgezählten oder geschriebenen Papierchromatogrammen die Fläche des Aktivitätspeaks und kann daraus unter Verwendung von Eichchromatogrammen oder bei bekanntem Wirkungsgrad des Detektors für das betreffende Nuklid ohne Verwendung eines Eichchromatogramms die absolute Aktivität bestimmen. Die Selbstabsorption — besonders der α -Strahlen und der weichen β -Strahlen — im Papier muss dabei bei letzterem Falle noch berücksichtigt werden. Bei den Autoradiogrammen ist die Intensität der Schwärzung ein Mass für die verwendete Aktivität. Zu einer absoluten Aktivitätsbestimmung benötigt man daher unter gleichen Bedingungen hergestellte Eichchromatogramme.

(5) *Einfluss des Ionenradius bei Elementen gleicher Wertigkeit auf den R_F -Wert*

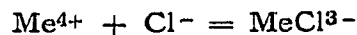
Plutonium und Americium zeigen im System Alkohol-Salzsäure innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen R_F -Wert, eine Trennung ist also nicht möglich. Dagegen zeigt das Actinium — obwohl ebenfalls als 3-wertiges Ion vorhanden — einen kleineren R_F -Wert. Hierbei dürfte der Ionenradius schon einen grösseren Einfluss auf das Verhalten der sonst chemisch sehr ähnlichen Ionen ausüben ($\text{Ac}^{3+} r = 1.11 \text{ \AA}$; $\text{Pu}^{3+} r = 1.01 \text{ \AA}$; $\text{Am}^{3+} r = 1.00 \text{ \AA}$). Das Actinium weist dabei mit seinem grösseren Ionenradius einen kleineren R_F -Wert auf. Der gleiche Gang des R_F -Wertes ist auch bei dem Vergleich der Ionen U^{4+} und Th^{4+} zu beobachten (Ionenradien: $\text{U}^{4+} r = 0.93 \text{ \AA}$; $\text{Th}^{4+} r = 0.99 \text{ \AA}$). Die Grösse des Ionenradius übt dabei einen Einfluss auf die Komplexbildung des Ions in Salzsäure aus. So betragen z.B. die Komplexkonstanten für die Reaktionen



und



$K_{2a} = 1.14$ (Zit.¹⁸) bzw. $K_{2b} = 0.10$ (Zit.¹⁹) bei einer Ionenkonzentration von $\mu = 2.0$. Dagegen sind für U^{4+} und Th^{4+} die Komplexkonstanten der ersten Stufe der Selbstkomplexbildung in Salzsäure



mit $K_1 = 1.21$ bei ebenfalls $\mu = 2.0$ gleich.

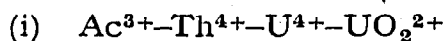
Das bedeutet, dass die zweite Stufe der Selbstkomplexbildung des Me^{4+} -Ion in salzsauren Lösungen bei Th^{4+} kleiner ist als bei U^{4+} . Daher ist z.B. der Verteilungskoeffizient unter gleichen Bedingungen gegenüber einer organischen Thionyltrifluoracetonlösung bei U^{4+} kleiner als bei Th^{4+} . Im allgemeinen bedeutet ein kleinerer

Verteilungskoeffizient auch ein kleinerer R_F -Wert bei der Papierchromatografie, vorausgesetzt, dass man ähnliche Ionen miteinander vergleicht.

(6) *Nachweis von Plutonium in bestrahltem Uran durch Papierchromatografie*

Als Anwendung der papierchromatografischen Trennung der Actinidenelemente wurde versucht, in bestrahltem Uran, das einen Monat abgekühlt war, Plutonium nachzuweisen. Dazu wurden 0.1 mg Uran aufgetragen, welches 183 Stunden bei einem Neutronenfluss von $2.3 \cdot 10^{12}$ Neutronen/cm².sec bestrahlt wurde. Bei der im α -Detektor erfolgten Auszählung des Papierchromatogramms mit Methanol:Salpetersäure = 1:1 als Laufmittel, wurde bei $R_F = 0.23$ eine α -Aktivität von 14 I.p.m. gefunden. Da Pu^{3+} in diesem Laufmittel einen R_F -Wert von 0.22 (Tabelle II) besitzt, handelt es sich bei dieser Aktivität um Plutonium. Die zu erwartende, rechnerisch ermittelte Plutonium-Aktivität beträgt 127 α -I.p.m., d.h., der Wirkungsgrad für die α -Strahlen des ^{239}Pu ist 11%. Die Menge in Gramm des aufgetragenen Plutoniums betrug $9 \cdot 10^{-10}$ g, eine Veränderung des R_F -Wertes durch eine zu geringe Substanzmenge ist deshalb noch nicht zu erwarten.

(7) *Vorschläge für eine papierchromatografische Trennung einzelner Actinidenelemente*



Methanol:Salzsäure = 1:1.



Methanol:Salzsäure = 1:1.



Methanol:Salzsäure = 1:1; Äthanol:Salzsäure = 1:1;

n-Propanol:Salzsäure = 1:1; *n*-Butanol:Salzsäure = 1:1.



Methanol:Salpetersäure = 1:1.

DANK

Herrn Prof. Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT bin ich zu Dank verpflichtet für seine Unterstützung und Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit. Ebenfalls danke ich Herrn J. PRAUSE für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird die Trennung der Elemente Actinium bis Americium (Ordnungszahl 89–95) durch Papierchromatografie beschrieben. Als Laufmittel werden Alkohol-Säure-Gemische verschiedener Konzentration verwendet. Zur Feststellung der Lage der Ionen auf dem Papierchromatogramm werden messtechnische, autoradiografische und colorimetrische Verfahren verwendet. Die Wertigkeit des Plutoniums und des

Neptuniums auf dem Papierchromatogramm wird nach Ablösen durch Mitfällungsreaktionen bestimmt. Der Einfluss der Säurekonzentration in den Laufmitteln auf die Trennung der Elemente Actinium–Thorium–Plutonium und Americium wird näher untersucht. Mit Methanol–Salzsäure als Laufmittel besitzen die drei- und vierwertigen Actinidenelemente bei einem Methanol:Salzsäure-Verhältnis von 2:1 ein Minimum des R_F -Wertes. Aus einer bestrahlten und längere Zeit gelagerten Uranlösung wird ^{239}Pu papierchromatografisch nachgewiesen. Am Beispiel des Thoriums wird gezeigt, dass eine grössere Substanzmenge als 10^{-10} g pro Papierchromatogramm erforderlich ist, um einen konstanten R_F -Wert zu erhalten. Bei einer niedrigeren Thoriummenge nimmt der R_F -Wert ab.

SUMMARY

A separation of the elements actinium to americium (atomic numbers 89–95) by paper chromatography is described. Alcohol–acid mixtures of various concentrations are used as eluents. In order to determine the position of the ions on the paper chromatograms, assay, autoradiographic and colorimetric techniques are used. The valency of plutonium and neptunium deposited on the paper chromatogram is determined after separation by co-precipitation reactions. The influence of the acidity of the eluents on the separation of the elements actinium–thorium–plutonium and americium is investigated more closely. With methanol–hydrochloric acid as eluent the trivalent and the tetravalent actinide elements show a minimum R_F value at a 2:1 methanol:hydrochloric acid ratio. ^{239}Pu was detected by paper chromatography in a uranium solution that had been irradiated and then stored for a considerable time. With thorium as an example it is shown that a quantity of substance exceeding 10^{-10} g per paper chromatogram is necessary for obtaining a constant R_F value. With a smaller amount of thorium the R_F value decreases.

LITERATUR

- ¹ E. BLASIUS UND W. GÖTTLING, *Z. anal. Chem.*, 162 (1958) 423.
- ² R. A. GUEDES DE CARVALHO, *Anal. Chim. Acta*, 16 (1957) 555.
- ³ M. LEDERER, *Compt. rend.*, 236 (1953) 1557.
- ⁴ W. J. FRIERSON UND J. W. JONES, *Anal. Chem.*, 25 (1951) 1447.
- ⁵ C. F. CROUTHAMEL UND A. J. FUDGE, *J. Inorg. & Nuclear Chem.*, 5 (1958) 240.
- ⁶ F. H. POLLARD, J. F. W. MCOMIE AND G. NICKLESS, *J. Chromatog.*, 2 (1959) 285.
- ⁷ H. SEILER, M. SCHUSTER UND H. ERLLENMEYER, *Helv. Chim. Acta*, 37 (1954) 1252.
- ⁸ A. WEISS, *Helv. Chim. Acta*, 25 (1952) 1588.
- ⁹ H. SEILER, E. SORKIN UND H. ERLLENMEYER, *Helv. Chim. Acta*, 25 (1952) 120.
- ¹⁰ E. LEDERER UND M. LEDERER, *Chromatography*, Elsevier, Amsterdam, 1955.
- ¹¹ R. A. GUEDES DE CARVALHO, *Anal. Chim. Acta*, 16 (1957) 555.
- ¹² A. J. FUDGE, *Atomic Energy Research Establishment (G. Brit.)*, AERE C/R, (1954) 1501.
- ¹³ M. LEDERER, *J. Chromatog.*, 1 (1958) 172.
- ¹⁴ J. DALZIEL, *Atomic Energy Research Establishment (G. Brit.)*, AERE C/R, (1952) 704.
- ¹⁵ H. GÖTTE UND D. PÄTZE, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 608.
- ¹⁶ N. MATSUURA, *Japan Analyst*, 4 (1955) 243.
- ¹⁷ S. NAKANO, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29 (1956) 219.
- ¹⁸ R. W. DAY, R. N. WILHAITE UND F. D. HAMILTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3180.
- ¹⁹ W. C. WAGGENER UND R. W. STOUGHTON, *J. Phys. Chem.*, 56 (1952) 1.