

## PAPIERCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG VON ZIRKON UND NIOB

A. MOGHISSI UND E. EDGÜER

*Isotopen-Laboratorium des Kernforschungszentrums, Karlsruhe (Deutschland)*

(Eingegangen den 8. November 1962)

Die analytische Chemie von Zirkon und Niob hat durch die Herstellung neuer Legierungen an Bedeutung gewonnen. Die Trennung dieser Elemente ist auch deshalb wichtig, weil  $^{95}\text{Zr}$  und dessen Folgeprodukt  $^{95}\text{Nb}$  häufig angewendete Indikatoren sind. Die Reinheitsprüfung der beiden Radionuklide ist schliesslich ebenfalls von Interesse.

Die gravimetrische Trennung dieser Metalle ist zeitraubend und oft nicht befriedigend. Dagegen gibt es einige Extraktionsverfahren, die sich hauptsächlich mit den Radionukliden  $^{95}\text{Zr}$  und  $^{95}\text{Nb}$  befassen und teilweise zu guten Ergebnissen führen. Die wässrige Phase besteht hierbei meist aus Fluorwasserstoffsäure<sup>1,2</sup> oder Salpetersäure<sup>3-6</sup>, während sich die organische Phase aus Benzol bzw. Xylol mit Zusatz von Thenoyltrifluoroaceton (TTA)<sup>3-6</sup>, Methyläthylketon<sup>1,7</sup> oder Tetrachlorkohlenstoff mit Zusatz von Tri-*n*-butylphosphinoxid<sup>2</sup> zusammensetzt.

Auch säulenchromatographische Versuche zur Trennung dieser Metalle sind beschrieben. Als Säulenmaterial kommen Zellulose<sup>8-10</sup>, Aluminiumoxyd<sup>11</sup>, Anionenaustauscher<sup>12-16</sup> und Kationenaustauscher<sup>17</sup> sowie mit Tri-*n*-butylphosphat präpariertes Silikagel<sup>18</sup> in Frage. MOORE<sup>19</sup> nutzt eine oft gemachte Beobachtung, dass trägerfreies  $^{95}\text{Nb}$  zu einem erheblichen Teil an Glas adsorbiert wird, für die quantitative Trennung der beiden Metallionen aus.

Es sind wenige Arbeiten bekannt geworden, die sich mit der papierchromatographischen Trennung von Zirkon und Niob befassen<sup>20-21</sup>. Bei der Untersuchung der Kernspaltprodukte haben CROUTHAMEL UND FUDGE<sup>20</sup> diese Trennung unter Verwendung von Fluorwasserstoffsäure durchgeführt, die dann von HARDY UND SCARGILL<sup>5</sup> modifiziert wurde. Auch GRAND-CLEMENT *et al.*<sup>21</sup> geben eine Vorschrift dafür an. Im folgenden wird eine papierchromatographische Methode beschrieben, die ohne Fluorwasserstoffsäure auskommt und somit in normalen Laboratoriumsgefässen ausgeführt werden kann. Aus den Extraktionsversuchen war die Selektivität von Methyläthylketon für Niob bekannt<sup>1,7</sup>. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Oxalatokomplexe der beiden Metalle sind in der Literatur beschrieben und zur säulenchromatographischen Trennung an Anionenaustauschern ausgenutzt worden<sup>12,16</sup>.

Es wurden die optimalen Bedingungen für die Trennung von Zirkon und Niob unter Verwendung von Methyläthylketon und Oxalsäure untersucht.

### EXPERIMENTELLES

Die Versuche wurden in einem Glaszylinder bei Zimmertemperatur und ohne Stabilisierung mit Papierstreifen von Whatman No. 1 bzw. Schleicher & Schüll No. 2043 b

durchgeführt. Die Metallionen wurden als Oxalatokomplexe aufgetragen. Die Lösungen enthielten etwa 5 mg/ml inaktives Metall bzw. 1  $\mu\text{C}$   $^{95}\text{Zr}$ /ml.

### Entwicklung

Die Färbung der Chromatogramme erfolgte mit Morin. Die Flecke sind bei normalem Licht für Zirkon gelb und für Niob braun. Unter U.V.-Licht ist der Nachweis der Farben besonders leicht. Zirkon fluoresziert gelb, während Niob eine wenig fluoreszierende dunkle Farbe zeigt. Auch Quercitin ergibt bei normalem Licht für Zirkon einen gelben und für Niob einen braunen Fleck, wenn das Chromatogramm mit Ammoniak-Dämpfen behandelt wird. Die Auswertung der Papierchromatogramme der Radionuklide  $^{95}\text{Zr}$  und  $^{95}\text{Nb}$  wurde mit Strahlungsmessgeräten vorgenommen.

### Fliessmittel

In Vorversuchen wurde eine Grundlösung, bestehend aus Methyläthylketon, Wasser und Dioxan im Verhältnis 5:1:1, hergestellt. Dieser Lösung wurden Oxalsäure und/oder Salzsäure verschiedener Konzentrationen zugesetzt. Die Konzentration der Oxalsäure wurde von 0.05 bis 1 Mol/l verändert, wobei die Molarität der Salzsäure versuchsweise 0.1 betrug. Es zeigte sich, dass ab 0.1 Mol/l eine Trennung erfolgt; die günstigste Konzentration der Oxalsäure lag jedoch bei 0.25 Mol/l. Die Laufzeit betrug

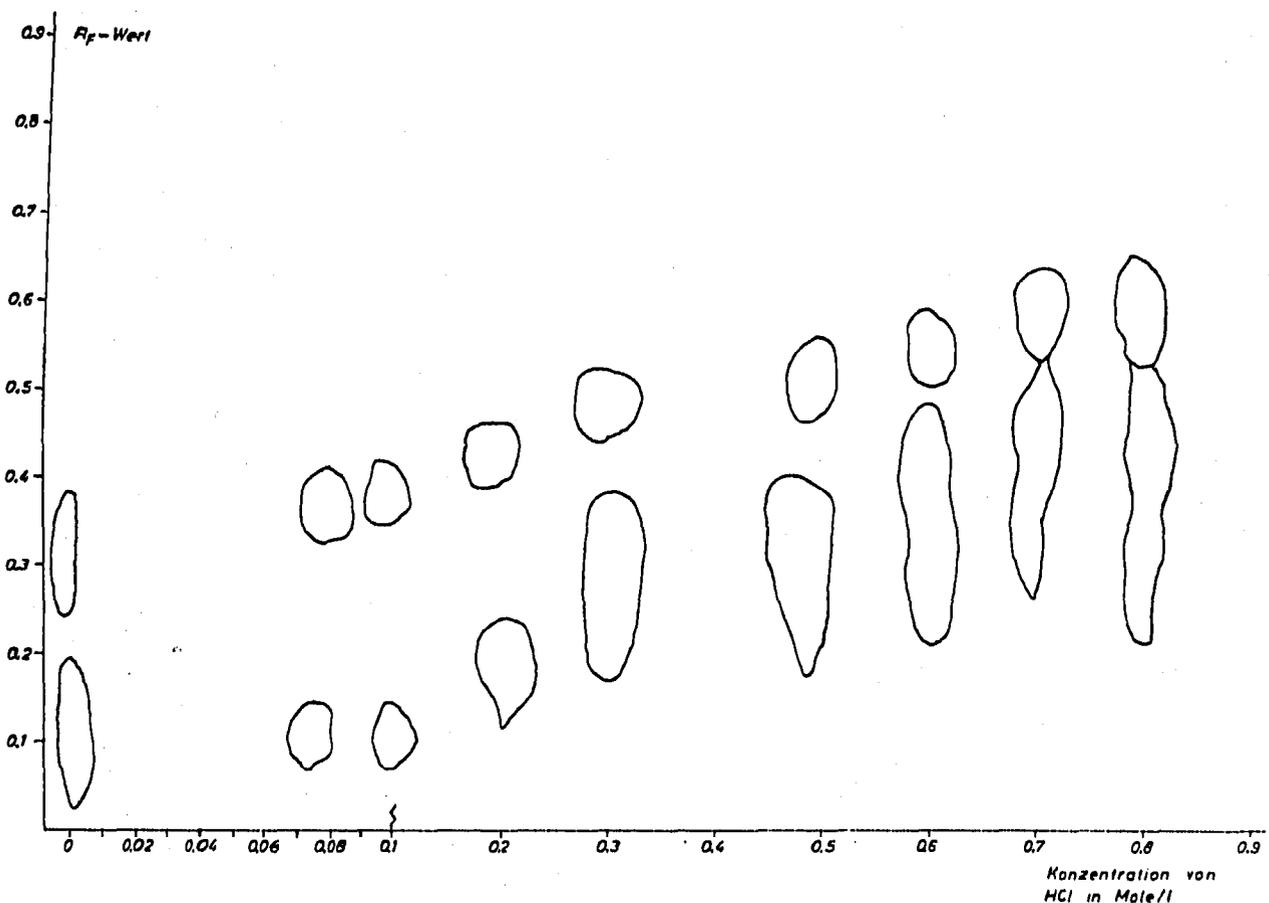


Fig. 1. Abhängigkeit der Trennung von Zirkon und Niob von der Konzentration der Salzsäure in einem Fliessmittel bestehend aus: Methyläthylketon-Dioxan-Wasser (5:1:1), bei einer konstanten Konzentration der Oxalsäure von 1 Mol/l.

bei einer Laufhöhe von 30 cm etwa 4 Stunden. Werden die Metallionen nicht als Oxalatokomplex aufgetragen, so ist eine Mindestkonzentration von 1 Mol/l notwendig.

Unter denselben Bedingungen wurde die Oxalsäure durch andere komplexbildende organische Säuren ersetzt. Während Mandelsäure, Zitronensäure und Phthalsäure keine befriedigenden Ergebnisse lieferten, konnte mit Weinsäure (1 M) eine Trennung erzielt werden. Bei einer Laufzeit von 8 Stunden wurden  $R_F$ -Werte von 0.6 für Niob und 0.05 für Zirkon gefunden. Niob zeigte allerdings eine Schwanzbildung.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde bei konstantem Oxalsäuregehalt von 1 Mol/l die Konzentration der Salzsäure von 0 bis 1 Mol/l verändert. Aus Fig. 1 ist zu ersehen, dass eine Konzentration von 0.07 bis 0.15 Mol/l die günstigste ist. Eine Steigerung der Konzentration der Salzsäure bewirkt eine Verschlechterung der Trennung. Ein oft vorgenommener Zusatz von Wasserstoffperoxyd<sup>16</sup> zum Fließmittel brachte hier keinen Vorteil.

### *Ergebnisse*

Aus den Versuchen ist zu entnehmen, dass das günstigste Fließmittel eine 0.25 M oxalsaure und 0.1 M salzsaure Lösung von Methyläthylketon-Dioxan-Wasser im Verhältnis 5:1:1 ist. Die  $R_F$ -Werte betragen hierbei etwa 0.1 für Zirkon und etwa 0.4 für Niob (Fig. 1).

Die Fig. 2 zeigt das Radiopapierchromatogramm einer Trennung von <sup>95</sup>Zr und <sup>95</sup>Nb. Gezählt wurde mit einem NaJ-Kristall. Daraus ersieht man, dass ein Teil des Zirkons am Startpunkt bleibt. Diese Tatsache, die auch sonst beobachtet worden ist<sup>5</sup>, beruht wahrscheinlich darauf, dass Zirkon in der Lösung in verschiedenen Formen vorliegt<sup>18</sup>.

Dass es sich hierbei um Zirkon und nicht um Niob handelt, kann durch die Betrachtung der  $\gamma$ -Linien in einem Spektrometer geklärt werden. Während der Niobfleck die 0.23-MeV-Linie des <sup>95m</sup>Nb enthielt, konnte diese Linie bei den anderen Flecken nicht nachgewiesen werden. Auch die Ansprechwahrscheinlichkeit in den Strahendetektoren kann zur Entscheidung dieser Frage herangezogen werden. Bedingt durch die Ähnlichkeit der  $\gamma$ - und die Verschiedenheit der  $\beta$ -Energien der beiden Nuklide ist das Verhältnis der Zählausbeute von <sup>95</sup>Zr in einem  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Detektor verschieden von der des Niobs. Misst man das Papierchromatogramm in einem  $\beta$ - und anschliessend in einem  $\gamma$ -Zählrohr, so kann durch den Vergleich der Ergebnisse geschlossen werden, dass der Startfleck dem Zirkon zuzuordnen ist. Die Messungen hierzu müssen der Nachbildung des Niobs wegen unmittelbar nach der Trennung vorgenommen werden.

### *Grenzen der Trennung*

Um die Möglichkeit der Trennung sehr geringer Mengen eines Elementes in Gegenwart eines grossen Überschusses des anderen zu untersuchen, wurde etwa 1 ml einer 1  $\mu$ C/ml aktiven trägerfreien <sup>95</sup>Zr-<sup>95</sup>Nb-Oxalatlösung jeweils mit 1 ml einer 5 mg/ml Metallionen enthaltenden Zirkon- bzw. Nioboxalatlösung versetzt. Die anschliessend erfolgte Trennung zeigte eine geringfügige Erniedrigung des  $R_F$ -Wertes von Niob bei Zusatz von Zirkonträger bzw. eine geringfügige Erhöhung des  $R_F$ -Wertes von Zirkon in Gegenwart von Niobträger. Die Trennung erfolgte aber in beiden Fällen befriedigend.

### *Trennung des Molybdäns von Zirkon und Niob*

In einem Nachversuch wurde die an uns herangetragene Frage untersucht, ob eine

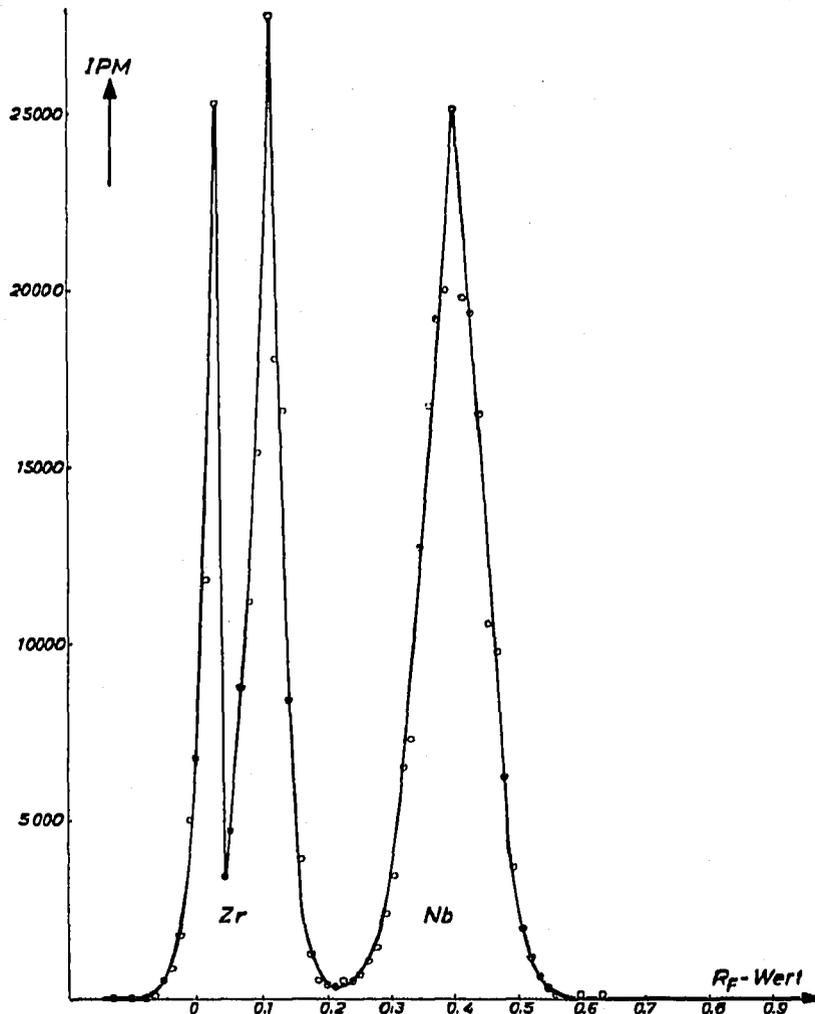


Fig. 2. Radiopapierchromatogram der Trennung von Zirkon und Niob mit dem Fließmittel Methyläthylketon-Dioxan-Wasser (5:1:1), wobei die Molarität der Oxalsäure 0.25 und die der Salzsäure 0.1 beträgt.

Trennung von Molybdän von den beiden anderen Elementen möglich ist. Auch hier wurde der Oxalatokomplex des Metalles aufgetragen. Mit demselben Fließmittel, das für die Trennung von Zirkon und Niob verwendet wurde, konnte eine Trennung der 3 Metallionen erzielt werden. Hierbei betrug der  $R_F$ -Wert für Molybdän 0.7. Im übrigen gilt auch hier für die Konzentration der Oxalsäure dasselbe wie für Zirkon und Niob geschildert wurde.

#### DANK

Herrn Doktor K. HOGREBE danken wir herzlich für die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit. Fräulein E. BARSIECK führte die Laboratoriumsversuche in dankenswerter Weise durch.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die papierchromatographische Trennung von Zirkon und Niob wurde mit einem Fließmittel, bestehend aus einer 0.25 *M* oxalsäuren und 0.1 *M* salzsäuren Lösung von

Methyläthylketon, Dioxan und Wasser (5:1:1), durchgeführt. Die  $R_F$ -Werte betragen hierbei für Zirkon 0.1 und für Niob 0.4. Molybdän ergibt unter denselben Bedingungen einen  $R_F$ -Wert von 0.7.

## SUMMARY

Zirconium and niobium were separated by paper chromatography with the solvent system methyl ethyl ketone-dioxan-water (5:1:1), 0.25 M in oxalic acid and 0.1 M in hydrochloric acid. The  $R_F$  values in this system are 0.1 for zirconium and 0.4 for niobium. Under the same conditions the  $R_F$  of molybdenum is 0.7.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> C. W. MILLER UND A. J. WOOD, *At. Energy Res. Estab. (Gt. Brit.)*, AERE C/R, 895 (1952).
- <sup>2</sup> H. UMEZAWA UND R. HARA, *J. Chim. Acta*, 23 (1960) 267.
- <sup>3</sup> F. L. MOORE, *Anal. Chem.*, 28 (1956) 997.
- <sup>4</sup> H. L. SCHERFF UND H. HERMANN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11 (1959) 247.
- <sup>5</sup> C. J. HARDY UND D. SCARGILL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9 (1959) 332.
- <sup>6</sup> S. F. MARSH, W. J. MAECK, G. L. BOOMAN UND J. E. REIN, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 870.
- <sup>7</sup> E. M. SCADDEN UND N. E. BALLOU, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 1602.
- <sup>8</sup> A. F. WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, (1952) 3155.
- <sup>9</sup> F. H. BURSTALL, P. SWAIN, A. F. WILLIAMS UND G. A. WOOD, *J. Chem. Soc.*, (1952) 1497.
- <sup>10</sup> A. J. FUDGE, *At. Energy Res. Estab. (Gt. Brit.)*, AERE C/R, 1502 (1954).
- <sup>11</sup> N. TIKHOMIROFF, *Compt. Rend.*, 236 (1953) 1263.
- <sup>12</sup> R. E. WALKER UND W. H. BALDWIN, *U.S. At. Energy Comm.*, ORNL-637 (1950).
- <sup>13</sup> E. H. HUFFMAN, G. M. IDINGS UND R. C. LILLY, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4474.
- <sup>14</sup> K. A. KRAUS UND G. E. MOORE, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 9.
- <sup>15</sup> E. K. HYDE UND U. D. O'KELLY, *Phys. Rev.*, 82 (1951) 944.
- <sup>16</sup> W. R. BANDI, E. G. BUYOK, L. L. LEWIS UND L. M. MELNICK, *Anal. Chem.*, 33 (1961) 1275.
- <sup>17</sup> H. SANO UND R. SHIONO, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 251.
- <sup>18</sup> S. SIEKIERSKI UND B. KOJLINSKA, *At. Energ. (U.S.S.R.)*, 7 (1959) 160; Übersetzung in *Soviet J. At. Energy*, 7 (1960) 665.
- <sup>19</sup> J. G. MOORE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20 (1961) 166.
- <sup>20</sup> C. E. CROUTHAMEL UND A. J. FUDGE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 240.
- <sup>21</sup> A. GRAND-CLEMENT, Z. JAKOVAC, M. LEDERER UND E. PLUCHET, *Microchemistry Symposium, Birmingham, 1958; J. Chromatog., Chromatog. Data*, 2 (1959) D25.