

**Dünnschichtchromatographie in gemischt  
wäbrig-organischen Lösungsmittelsystemen, 2. Mitt.\*<sup>1</sup>:**

Vergleichende Untersuchungen von Actinoiden und Lanthanoiden im System Salzsäure—Wasser—Isopropylalkohol

Von

**Erika Falk, K. Buchtela und F. Grass**

Aus dem Atominstitut der Österreichischen Hochschulen  
und dem Analytischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

*(Eingegangen am 18. Juni 1970)*

Das chromatographische Verhalten einiger Actinoide und Lanthanoide auf Dünnschichten aus Cellulose, Anionenaustauschern und Kationenaustauschern wird untersucht. Als Laufmittel wird eine Mischung von Isopropylalkohol, Wasser und HCl angewendet und die Abhängigkeit der  $R_f$ -Werte von der Zusammensetzung dieser flüssigen Phase bestimmt. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die eingesetzten Ionen bei den gewählten Versuchsbedingungen in keinem Fall als anionische Komplexe vorliegen. Auf eine Trennmöglichkeit der eingesetzten Ionen wird hingewiesen.

*Thin Layer Chromatography in Aqueous-Organic Solvent Systems, II: Comparative Study of Actinoides and Lanthanoides in the System Hydrochloric Acid Water and Isopropyl Alcohol*

The chromatographic behaviour of some actinoides and lanthanoides on thin layers of cellulose, anion and cation exchangers is being investigated. Isopropyl alcohol, water and HCl are used as mobile phase, and the dependence of the  $R_f$ -values on the composition of the liquid phase is determined. From the results it can be concluded that at the chosen conditions the investigated ions in no case are present as anionic complexes. The possibility for separation of the ions is indicated.

Systematische Untersuchungen über das Ionenaustauschverhalten in gemischt wäbrig-organischen Lösungsmittelsystemen wurden unter

---

\* Herrn Univ.-Prof. Dr. *Engelbert Broda* zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> 1. Mitt.: *Atomkernenergie* **15**, 297 (1970).

anderem von *Korkisch* und Mitarb.<sup>2,3</sup> durchgeführt. Das Verhalten der Ionen war in den verwendeten Lösungsmittelgemischen sehr ähnlich, so daß Trennungen nicht erzielt werden konnten. *Schneider*<sup>4</sup>, *Ruis*<sup>5</sup>, *Seebauer*<sup>6</sup> und *Staffe*<sup>7</sup> untersuchten die Ionenaustauschgleichgewichte einiger Actinoidelemente in verschiedenen Lösungsmittelsystemen. Mit der dünnschichtchromatographischen Trennung der Actinoide in alkoholisch-salzsaurer Lösung befaßte sich *Keller*<sup>8</sup>; er konnte gute Trennverfahren ausarbeiten, obwohl die Interpretation der Chromatogramme wegen der zahlreichen Tochterprodukte und Verunreinigungen der eingesetzten Radionuklide mitunter auf Schwierigkeiten stieß. Auch die vergleichende Untersuchung über das chromatographische Verhalten der Lanthanoide und der Actinoide war schon Gegenstand früherer Arbeiten. Teils konnten Trennverfahren ausgearbeitet werden<sup>9</sup>, teils wurde das komplexchemische Verhalten untersucht.

#### Dünnschichtchromatographie auf Ionenaustauscherschichten

Bei der Dünnschichtchromatographie wird die Wanderung der Ionen durch die Verteilung zwischen der beweglichen und der stationären Phase, durch Adsorption am Trägermaterial und durch den Ionenaustausch bestimmt. Der zuletzt genannte Effekt herrscht bei ionenaustauschaktiven Dünnschichten vor. Aus den  $R_f$ -Werten der untersuchten Substanzen bei der Dünnschichtchromatographie kann beurteilt werden, ob diese als Kationen oder Anionen vorliegen. Vergleichende Untersuchungen von Lanthanoiden und Actinoiden im System Isopropylalkohol—Salzsäure—Wasser sollten Hinweise auf die Ladung der Actinoide und Lanthanoide in gemischt wäßrig-alkoholischen Systemen geben. Bei solchen Systemen wird sowohl das Vorliegen von Anionen als auch von Kationen der erwähnten Elemente zur Diskussion gestellt.

Wie schon eingangs erwähnt, waren bei den Seltenen Erden keine Unterschiede im chromatographischen Verhalten zu erwarten; aber auch Plutonium und Americium und, soweit wegen der geringen spezifischen

<sup>2</sup> *J. Korkisch, P. Antal und F. Hecht, J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 247 (1960).

<sup>3</sup> *J. Korkisch, Progress in Nuclear Energy, Series IX, Anal. Chem.* **6**, 1 (1966) und *Modern Methods for the Separation of Rare Metal-Ions*, Pergamon Press 1970.

<sup>4</sup> *E. Schneider, Dissertat. Universität Wien 1965.*

<sup>5</sup> *A. Ruis, Dissertat. Universität Wien 1969.*

<sup>6</sup> *J. Seebauer, Dissertat. Universität Wien 1966.*

<sup>7</sup> *A. Staffe, Dissertat. Universität Wien 1968.*

<sup>8</sup> *C. Keller, J. Chromatogr.* **7**, 535 (1962).

<sup>9</sup> *Erika Falk, K. Buchtela und F. Grass, Atomkernenergie* **15**, 297 (1970).

Aktivität überhaupt nachweisbar, Neptunium, verhielten sich unter den angewendeten Versuchsbedingungen oft recht ähnlich, obwohl verschiedene Wertigkeiten unterschiedliches Verhalten erwarten lassen könnten.

#### Verwendete Dünnschichten

*Cellulose*: Es wurden dünn-schichtchromatographische Fertigplatten (Schleicher & Schüll) verwendet.

*Ionenaustauscher*: Bei der Herstellung der Ionenaustauscherschichten besteht die Gefahr, daß das verwendete Bindemittel gegenüber der ionenaustauschaktiven Substanz in der Schicht überwiegt. Der Austauscher sollte aber unter Bedingungen verwendet werden, die sinnvolle Vergleiche mit üblichen säulenchromatographischen bzw. Batch-Versuchen ermöglichen. Von *Berger* und Mitarb.<sup>10</sup> wurden entsprechende Verfahren angegeben. Auch an anderer Stelle wird über die Herstellung von Dünnschichten auf Ionenaustauscherbasis berichtet<sup>11</sup>.

#### Arbeitsmethodik, Auswertung

Die Arbeitsmethodik sowie die autoradiographische Auswertung wurde an anderer Stelle bereits beschrieben<sup>9</sup>.

Der Einsatz von Radionukliden bei den Lanthanoiden und die autoradiographische Auswertung empfiehlt sich bei der Verwendung von Ionenaustauscherschichten, da viele Farbreaktionen versagen bzw. keine eindeutigen Nachweise erbringen. Bei den Actinoiden ist wegen ihrer Radioaktivität der autoradiographische Nachweis leicht durchführbar.

Folgende Nuklide wurden verwendet:

*Lanthanoide*: Die Aktivierung erfolgte durch Bestrahlung von reinen Oxiden der Seltenen Erden Tb und Tm (*Johnson* und *Matthey*) im TRIGA Mark II-Reaktor des Atomintitutes der Österreichischen Hochschulen bei einem Neutronenfluß von  $1,7 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Anschließend wurden die Oxide in die Chloride übergeführt. <sup>144</sup>Ce und <sup>147</sup>Pm wurden trägerfrei in der Chloridform von Radiochem. Centre, Amersham, bezogen.

*Actinoide*: <sup>241</sup>Am und <sup>237</sup>Np wurden gleichfalls vom Radiochem. Centre, Amersham, bezogen, <sup>239</sup>Pu wurde vom U.S. Department of Commerce erhalten. Die 3 Transuranelemente wurden als Chloride eingesetzt. Am lag dabei als Am<sup>3+</sup>, Pu überwiegend als Pu<sup>4+</sup> vor, während Np fünfwertig auftrat (Gleichgewichtsmischungen in 10*n*-HCl).

#### Diskussion der Ergebnisse

In den Abb. 1 und 2 wird die Abhängigkeit der *R<sub>f</sub>*-Werte von der Laufmittelzusammensetzung dargestellt. Die Diagramme erlauben Vergleiche der Wanderungsweiten auf den verschiedenen Trägermaterialien: Celluloseschichten, Kationenaustauscher und Anionenaustauscherschichten.

<sup>10</sup> *J. A. Berger, G. Meyniel* und *J. Petit*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. Paris **259**, 223 (1964).

<sup>11</sup> *Erika Falk, K. Buchtela* und *F. Grass*, in Vorbereitung.

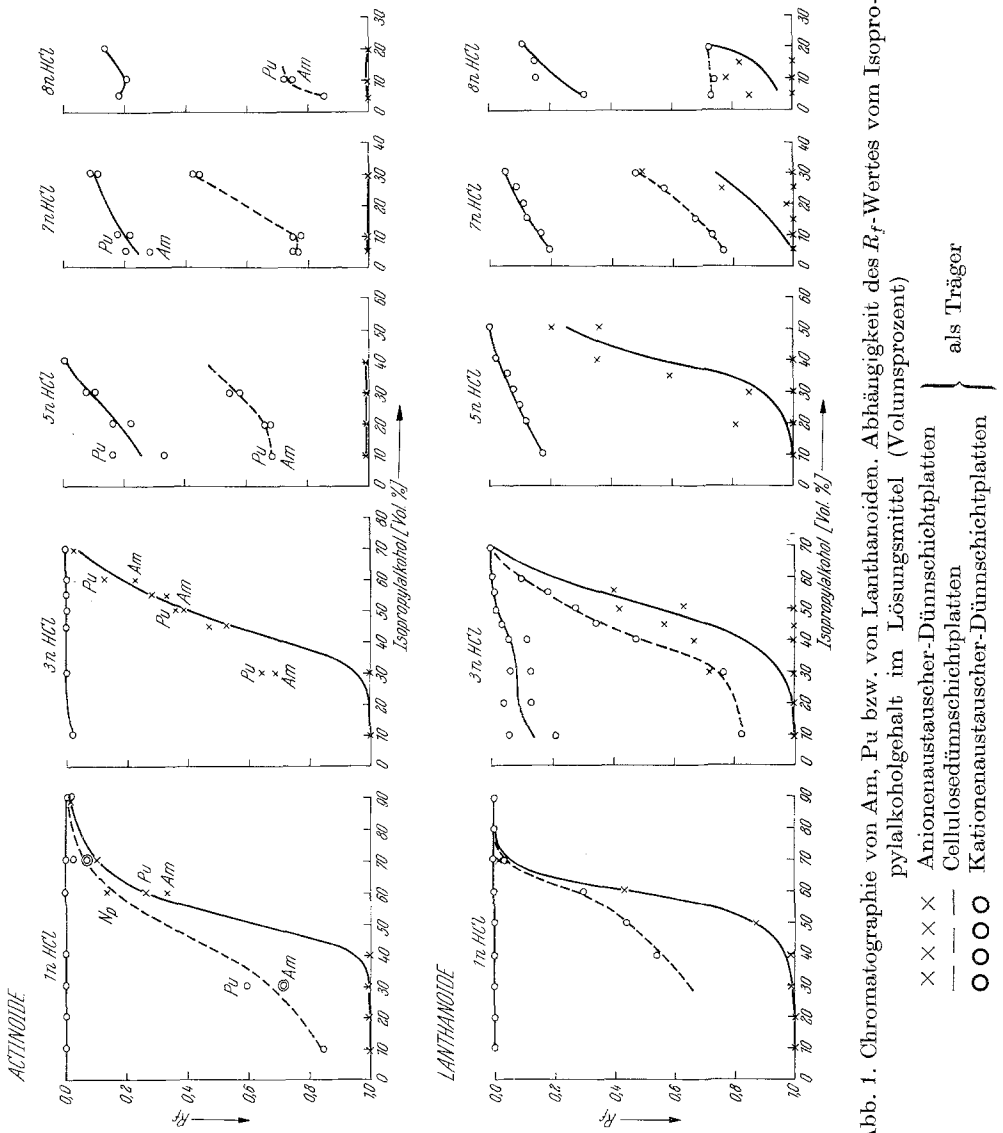


Abb. 1. Chromatographie von Am, Pu bzw. von Lanthanoiden. Abhängigkeit des  $R_f$ -Wertes vom Isopropanolgehalt im Lösungsmittel (Volumenprozent) als Träger

- × × × × Anionenaustauscher-Dünnschichtplatten
- o o o o Cellulosedünnschichtplatten
- — — — Kationenaustauscher-Dünnschichtplatten

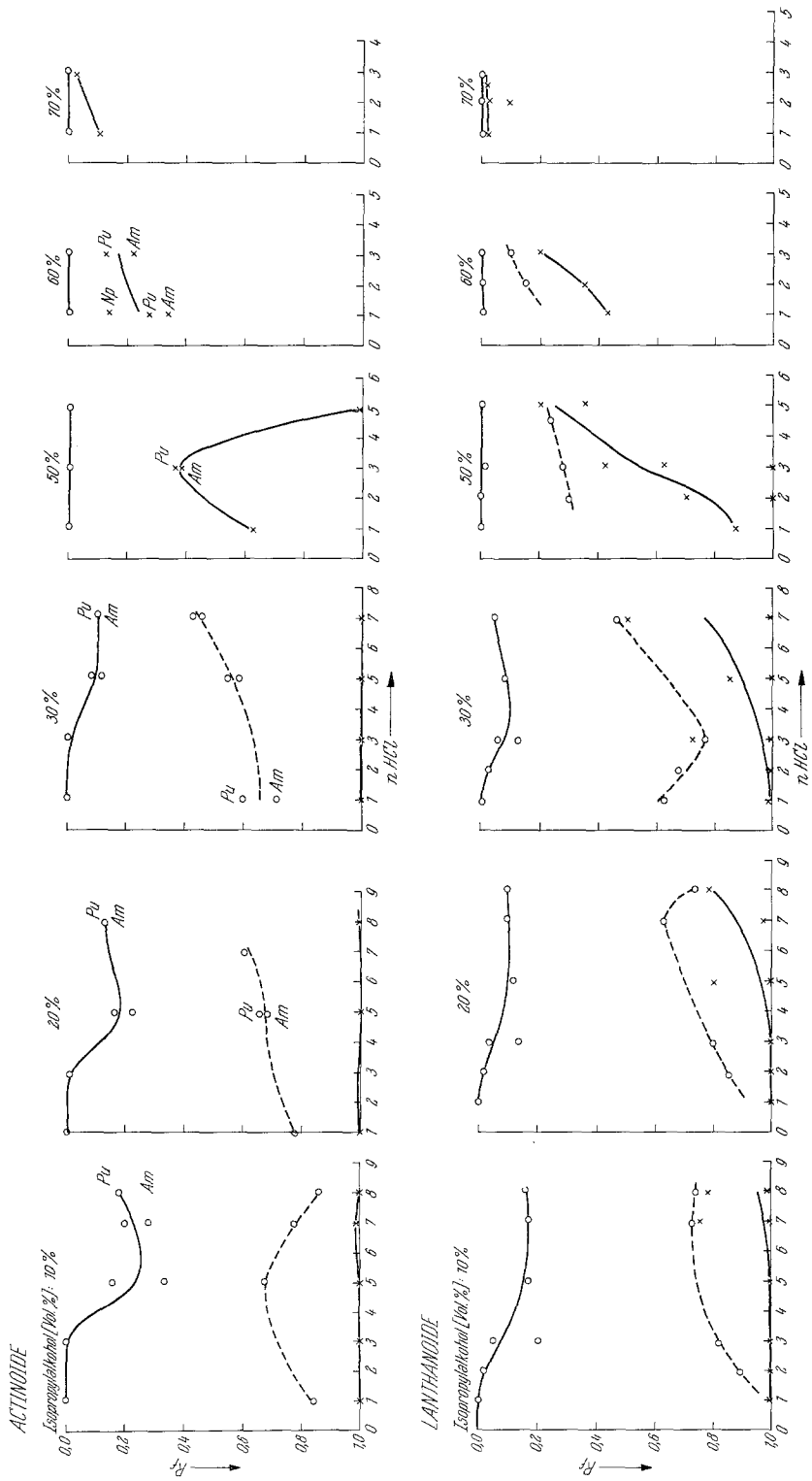


Abb. 2. Chromatographie von Am, Pu bzw. von Lanthanoiden in einem Lösungsmittelgemisch Wasser + Isopropyl-  
 alkohol (Volumprozent). Abhängigkeit des  $R_f$ -Wertes von der HCl-Konzentration

× × × × Anionenaustauscher-Dünnschichtplatten } als Träger  
 --- Cellulosedünnschichtplatten  
 ○ ○ ○ ○ Kationenaustauscher-Dünnschichtplatten

Die Kurvenformen sind bei den Actinoiden und bei den Lanthanoiden unter vergleichbaren Versuchsbedingungen recht ähnlich. Es treten dabei nur wenige Ausnahmen auf: In  $3n$ -HCl unterscheidet sich das Verhalten der Actinoide und Lanthanoide auf den *Kationenaustauscherschichten* beträchtlich. Die Lanthanoide zeigen in diesem Fall bei niedrigen Alkoholgehalten merkbare Wanderung, während die Actinoide am Start bleiben. Das kann einerseits durch Überladung der Ionenaustauscherdünnenschicht durch die trägerhaltigen Lanthanoidpräparate oder durch Assoziationsgleichgewichte (die Flecken zeigen starke Schwanzbildung) gedeutet werden. Bei höherer Salzsäurekonzentration und vor allem bei niedrigem Alkoholgehalt wandern sowohl die Lanthanoide als auch die Actinoide.

Auf den *Anionenaustauscherschichten* wandern bei niedrigem Alkoholgehalt alle untersuchten Ionen mit der Front, liegen also keinesfalls als Anionen vor. Erst bei steigendem Isopropylalkoholgehalt nimmt der  $R_f$ -Wert ab. Diese Erscheinung kann mit dem Auftreten von Neutralteilchen oder Ionenassoziaten erklärt werden. Diese Teilchen sind zu groß, um in das Netzwerk des Austauschers eindringen zu können, und werden daher an der Oberfläche mit der Flüssigkeitsströmung mitgeführt.

Die für die Actinoide und Lanthanoide ähnlichen Kurvenbilder lassen den Schluß zu, daß in den untersuchten Lösungsmittelgemischen ähnliche Komplexierungs- und Solvatationszustände vorliegen. Die bei der Chromatographie auftretenden Unterschiede, die sich durch verschiedene Fleckengrößen und durch Schwanzbildung äußern, weisen darauf hin, daß Folgegleichgewichte nicht auszuschließen sind. Aus den hier beschriebenen Experimenten wurden jedoch keine Hinweise erhalten, daß Am, Pm, Np und die Lanthanoide in den untersuchten Lösungsmittelgemischen als Anionen vorliegen. Weitere Hinweise erhält man außerdem durch elektrophoretische Versuche mit den verschiedenen Trägermedien. Darüber wird an anderer Stelle berichtet<sup>11</sup>.

### Trennung der Actinoide

Aus den Abbildungen kann man entnehmen, daß eine Trennung der eingesetzten Actinoide auf Anionenaustauscherschichten mit einem Laufmittel, welches  $1n$ -HCl und 60proz. Isopropylalkohol ist, durchführbar ist. Die  $R_f$ -Werte betragen: Am 0,33, Pu 0,26 und Np 0,13.