

SCHNELLE DARSTELLUNGSMETHODEN FÜR
FLÜCHTIGE LANTHANIDEN- UND AKTINIDENVERBINDUNGEN
UND DEREN AUFTRENNUNG DURCH
RADIOGASCHROMATOGRAPHIE

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
am Fachbereich Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von
Norbert Greulich-Hickmann
geb. in Erksdorf/Kr. Marburg

Mainz 1984

Dekan:

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Herrmann

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

ZUSAMMENFASSUNG

Die Anwendbarkeit der Gaschromatographie als schnelles, multiplikatives Trennverfahren für die Auftrennung radioaktiver Lanthaniden- und Aktinidenisotope wurde untersucht. Hierfür wurden unter Einbeziehung eines KCl/N₂-Gasjetsystems schnelle Darstellungsverfahren für flüchtige Bromide, AlCl₃-Gasphasenkomplexe der Chloride sowie β-Diketonate von Yttrium, 4f- und 5f-Elementen entwickelt, wobei das ²³⁵U-Spaltproduktgemisch, ergänzt durch Lanthanidenisotope in wägbaren Mengen, als Modell für Produktgemische von Kernreaktionen diente. Dabei erwiesen sich die Lanthanidenbromide nur unter Zusatz von Bortribromid als hinreichend flüchtig; sie konnten bei Temperaturen bis 600 °C jedoch nur teilweise durch eine Trennsäule transportiert und aufgetrennt werden. Der Zeitbedarf hierfür betrug 20–25 min. Die AlCl₃-Gasphasenkomplexe der Lanthanidenchloride konnten dagegen schneller und quantitativer synthetisiert und aufgetrennt werden, wobei Analysenzeiten zwischen 9 und 24 min erreicht wurden. Die extraktive Darstellung der Lanthaniden-β-diketonate konnte wesentlich verkürzt werden, was durch eine schnelle Abtrennung kurzlebiger Lanthanidennuklide aus dem ²³⁵U-Spaltproduktgemisch demonstriert wird. Während bei den anderen Systemen die direkte Kopplung an eine gaschromatographische Trennsäule möglich war, mußte hier der naßchemische Schritt beibehalten werden, weil die Umsetzung der Lanthanidenchloride mit gasförmigen β-Diketonen nicht mit ausreichender Schnelligkeit und Ausbeute gelang. Trotzdem war der gesamte Zeitaufwand bei guter gaschromatographischer Auflösung mit 1–8 min am kleinsten. Dreiwertige Aktiniden wurden als β-Diketonate in Ausbeuten bis zu 83 % verflüchtigt, während höhere Oxidationsstufen unter den experimentellen Bedingungen nicht in die Gasphase überführt werden konnten. Hieraus ergibt sich eine Möglichkeit, die Transplutoniumelemente in einfacher Weise von den leichteren Aktiniden abzutrennen. Die Ankopplung einer Apparatur zur schnellen, gaschemischen Herstellung von α-Meßpräparaten an den Gaschromatographen wird beschrieben und die Auflösungsmessungen der gewonnenen α-Präparate werden vorgelegt.

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung.....	5
1. Einige theoretische Grundlagen der Gaschromatographie.....	9
1.1. Ideale lineare Gaschromatographie.....	9
1.2. Kenngrößen der Gaschromatographie.....	10
1.2.1. Kenngrößen für den Stofftransport.....	10
1.2.2. Kenngrößen für das Trennvermögen.....	11
1.3. Einfluß der wichtigsten Versuchsparameter.....	12
1.3.1. Trägergasgeschwindigkeit.....	12
1.3.2. Säulentemperatur.....	13
1.3.3. Trennsäulenparameter	13
1.4. Berechnung der Adsorptionseenthalpie und -entropie aus gaschromatographischen Versuchsparametern.....	14
2. Allgemein angewandte experimentelle Verfahren und Versuchsaufbauten.....	17
2.1. Herstellung und Vorbehandlung der verwendeten Lanthanidenisotope.....	17
2.2. Beschreibung des Gaschromatographen.....	19
2.3. Erstellung der integralen Radiogaschromatogramme.....	20
2.4. Bestimmung der Retentionszeiten.....	22
2.5. Bestimmung der Totvolumina.....	23
3. Das Brom/Bortribromid-System.....	26
3.1. Bestimmung der Verflüchtigungsraten.....	26
3.1.1. Experimentelles.....	26
3.1.2. Ergebnisse.....	28
3.2. Gaschromatographie der Lanthanidenbromide mit einem Brom/Bortribromid-Gemisch im Trägergas.....	32

3.2.1. Beschreibung des Versuchsaufbaus.....	32
3.2.2. Gaschromatographische Auftrennungen.....	33
3.2.2.1. Auftrennung mit isothermer Gaschromatographie.....	34
3.2.2.2. Auftrennung mit temperaturprogrammierter Gaschromatographie.....	36
3.3. Vergleich mit Aktinidenbromiden.....	37
4. Das Chlorwasserstoff/Aluminiumtrichlorid-System.....	39
4.1. Metallchloride in der Gasphase.....	39
4.2. Darstellung der $AlCl_3$ -Gasphasenkomplexe.....	40
4.2.1. Experimentelles.....	40
4.2.2. Ergebnisse und Diskussion.....	41
4.3. Gaschromatographie der $AlCl_3$ -Gasphasenkomplexe.....	44
4.3.1. Experimenteller Aufbau.....	44
4.3.2. Einfluß des Trägergasdurchflusses.....	45
4.3.3. Einfluß von Säulenparametern.....	48
4.3.4. Einfluß der Säulentemperatur.....	49
4.3.5. Kombination von Thermochromatographie und temperaturprogrammierter Gaschromatographie.....	52
4.3.5.1. Thermochromatographische Vortrennung.....	52
4.3.5.2. Auftrennung von Lanthaniden nach Vortrennung durch Thermochromatographie.....	55
4.4. Diskussion.....	57
5. Herstellung flüchtiger Lanthanidenchelate aus β -Diketonen.....	60
5.1. Flüssig-flüssig Extraktion.....	60
5.1.1. Experimentelles.....	60
5.1.2. Organische Phasen.....	61
5.1.2.1. Synergistische Extraktion.....	61
5.1.2.2. Substitution des β -Diketons.....	64

5.1.3. Wäßrige Phase.....	66
5.1.3.1. pH-Wert.....	66
5.1.3.2. Einfluß von Redox-Eigenschaften.....	67
5.1.4. Selektivität des Extraktionsschrittes.....	70
5.1.5. Extraktionsdauer.....	73
5.1.5.1. Flüssig-flüssig Extraktionen.....	73
5.1.5.2. Flüssig-quasifest Extraktionen.....	74
5.2. Verdampfungsschritt.....	78
5.2.1. Verflüchtigung der Lanthaniden- β -diketonate aus der flüssig-flüssig Extraktion.....	78
5.2.2. Verflüchtigung der Lanthaniden- β -diketonate aus der flüssig-quasifest Extraktion.....	81
5.2.3. Heterogene Reaktion von β -Diketondämpfen mit festen Lanthanidenchloriden.....	83
5.3. Diskussion.....	86
6. Gaschromatographie der Lanthaniden-Hexafluoracetylacetonate....	88
6.1. Experimentelle Anordnung.....	88
6.2. Gaschromatographische Auftrennung komplexer Lanthanidengemische.....	89
6.2.1. Einfluß der Säulentemperatur.....	90
6.2.2. Einfluß des Trägergasdurchflusses.....	96
6.2.3. Einfluß der Säulenlänge.....	97
6.3. Auftrennungen mit temperaturprogrammierter Gaschromatographie.....	99
6.4. Thermodynamische Untersuchungen: Bestimmung der Adsorptionenthalpien und -entropien.....	105
7. Gegenüberstellung und Vergleich der einzelnen Methoden zur gaschromatographischen Auftrennung der Lanthaniden.....	110

7.1. Gesamtausbeuten.....	110
7.2. Notwendige Säulentemperaturen und experimenteller Aufwand....	111
7.3. Zeitbedarf.....	112
7.4. Kontaminationen.....	113
8. Darstellung, Verflüchtigung und Wiederabscheidung einiger Aktiniden-Hexafluoracetylacetone.....	115
8.1. Vorbemerkungen.....	115
8.2. Extraktion einiger Aktiniden verschiedener Wertigkeitsstufen.....	116
8.2.1. Durchführung der Experimente.....	116
8.2.2. Ergebnisse und Diskussion.....	118
8.3. Verflüchtigung und Wiederabscheidung.....	119
8.3.1. Experimentelle Anordnung.....	119
8.3.2. Ergebnisse.....	121
8.3.3. Auflösung der gewonnenen α -Meßpräparate.....	123
8.4. Diskussion.....	124
Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen	126
Strukturformeln von einigen wichtigen Verbindungen.....	128
Literaturverzeichnis.....	129

EINLEITUNG

Die Reihe der Aktiniden stellt eine in vieler Hinsicht interessante Elementgruppierung dar. So gab die Nutzung von Uran und Plutonium zur Energiegewinnung durch Kernspaltung die ersten Anstöße, die Eigenschaften der Aktiniden, die zu den schwersten bisher bekannten Elementen des Periodensystems gehören, eingehender zu untersuchen. Ihr chemisches Verhalten wird durch Auffüllen der 5f-Elektronenschale bestimmt, was eine große Ähnlichkeit dieser Elemente in gleicher Wertigkeitsstufe verursacht. Eine Auftrennung kann daher nur über Vielstufenprozesse wie zum Beispiel chromatographische Verfahren erreicht werden.

Radiochemische Bedeutung haben die Aktiniden vor allem dadurch, daß die meisten von ihnen künstlich hergestellte Elemente sind und ausschließlich radioaktive Isotope haben, deren Halbwertszeiten über viele Größenordnungen reichen. Während die langlebigen Aktinidenisotope chemisch und radiochemisch bereits sehr gut untersucht sind (1 - 4), ist man bei der Isolierung kurzlebiger Aktinidenisotope auf schnell arbeitende, multiplikative Trennmethode angewiesen, um zum Beispiel ihre kernphysikalischen Eigenschaften studieren zu können (5).

Für die Entwicklung derartiger Methoden ist der direkte Einsatz insbesondere der schweren Aktinidenelemente unzweckmäßig oder sogar unmöglich, da diese einerseits zum Teil schwer zugänglich sind, andererseits wegen ihrer hohen α - oder Spontanspaltungsaktivitäten Strahlenschutz- und Meßprobleme aufwerfen. Die großen chemischen und physikalischen Ähnlichkeiten bei gleichen Oxidationsstufen zu den homologen Lanthaniden machen diese jedoch zu gut geeigneten Modellsubstanzen für die Konzeption von Aktiniden-Trennverfahren. So haben zum Beispiel bei allen elutionschromatographischen Verfahren die Elementhomologen stets die gleichen Elutionspositionen, ein Umstand, der bei der Entdeckung und Identifizierung von Transplutoniumelementen eine wichtige Rolle spielte (3).

Radioaktive Lanthanidenisotope erhält man durch Neutronenaktivierung in wägbaren Mengen oder aus der Spaltung des ^{235}U mit thermischen Neutronen in trägerfreien Mengen. Die so gewonnenen Nuklide sind alle durch γ -Spektroskopie nachweisbar und für jedes Element gibt es Isotope, deren Halbwertszeiten in einem günstigen Bereich liegen (6). Ein häufig auftretendes Problem hierbei ist, daß trägerfreie Nuklide eines Elements, bedingt durch ihre sehr kleinen Atomzahlen, oft ein von Makromengen des gleichen

Elementes unterschiedliches Verhalten zeigen (7,8).

Die weitaus meisten Verbindungen der 4f- und der 5f-Elemente sind schwerflüchtig und daher sind die meisten der bisher angewandten Trennmethode naßchemischer Art (9,10).

Dagegen ist für schnelle Trennungen kleiner Substanzmengen die Gasphase attraktiver. Ohne Einbuße an Trennvermögen kann eine gasförmige mobile Phase wegen der hohen Diffusionsgeschwindigkeiten schneller durch eine Trennsäule strömen. Weiterhin ist die Herstellung sehr dünner Meßpräparate für α - und Spontanspaltungsmessungen durch Kondensation aus der Gasphase viel einfacher, weil im Prinzip vollkommen trägerfrei gearbeitet werden kann.

Trennverfahren für Radionuklide gibt es bereits in vielen Variationen (11 - 14). Eine wichtige Rolle spielt hierbei die Thermochromatographie (15 - 17), die zu stationären Elementverteilungen in einer Trennsäule führt, der ein negativer, linearer Temperaturgradient anliegt. Die Elemente scheiden sich hierbei entsprechend ihrer Flüchtigkeit in charakteristischen Adsorptionszonen ab. Die Gaschromatographie, die sich auf diesem Gebiet noch in einer Testphase befindet, liefert dagegen die aufgetrennten Elemente in einer zeitlichen Reihenfolge.

Bei der Thermochromatographie entstehen somit innere Chromatogramme, die sich nur schwierig mittels α -Messungen auswerten lassen. Zumindest ist ein weiterer experimenteller Schritt notwendig, um abgeschiedene α -Aktivitäten bestimmen zu können (18 - 20). Zum Nachweis von Spontanspaltern gibt es hingegen die einfache Möglichkeit, im Inneren der Trennsäule Glimmerplättchen anzubringen, in denen die Spaltfragmente anätzbare Spuren erzeugen. Spontanspaltung wird aber erst bei den Transaktiniden ein dominierender Zerfallsprozeß. Dieses Verfahren wurde für die chemische Identifikation der Elemente 104 und 105 als Eka-Hafnium bzw. Eka-Tantal herangezogen (21 - 26), die als Chlorid bzw. Bromid in einer thermochromatographischen Säule an den Abscheidungspositionen des Hafniums bzw. Tantals gefunden wurden.

Da die Abscheidungspositionen in der Thermochromatographie sehr breit sind, ist die Gaschromatographie als Trennmethode für chemisch sehr ähnliche Substanzen überlegen. Stoffe mit geringen Unterschieden in ihrer Flüchtigkeit bilden in einer thermochromatographischen Säule gemeinsame Adsorptionszonen (16). Lanthaniden oder Aktiniden konnten bisher nicht durch Thermo-

chromatographie getrennt werden.

Dagegen verlassen bei der Gaschromatographie die aufgetrennten Substanzen die Säule und sind damit einer Identifizierung durch α -Spektroskopie viel leichter zugänglich. Eine gaschromatographische Trennmethode für Aktiniden, die auch für die Identifizierung kurzlebiger Isotope durch α -Spektroskopie eingesetzt werden kann, stellt somit eine vielversprechende Erweiterung der bisherigen Verfahren dar. In dieser Arbeit sollten daher flüchtige Aktinidenverbindungen und experimentelle Parameter gefunden werden, die ihre Auftrennung durch Gaschromatographie gestatten. Die Versuche wurden aus den erwähnten Gründen hauptsächlich mit Lanthaniden durchgeführt.

Gaschromatographie mit anorganischen Verbindungen, die über ihre radioaktive Strahlung nachgewiesen wurden (Radiogaschromatographie), wurde bislang durchgeführt mit Chloriden und Oxichloriden (27,28), Bromiden (29), Hydriden (30) sowie mit den Elementen, Oxiden und Hydroxiden (31,32). Weiterhin wurden Gasphasenkomplexe der Chloride einiger Alkali-, Erdalkali- und d-Übergangselemente mit Aluminiumtrichlorid (33) und von Arsen-, Gallium- und Erdalkalibromiden mit Aluminiumtribromid (34) untersucht. In diesen Arbeiten wurden die meisten Elemente der 4., 5. und 6. Periode in Form ihrer oben genannten Verbindungen verflüchtigt und in einer gaschromatographischen Apparatur aufgetrennt. Viele Elemente des Periodensystems lassen sich außerdem als β -Diketonate gaschromatographisch auftrennen (35).

Für Lanthaniden- und Aktinidentrennungen in der Gasphase scheiden die Elemente, Oxide und Chloride wegen ihrer extremen Schwerflüchtigkeit aus. Einige Bromide der Lanthaniden sind etwas leichter flüchtig (36), wurden bisher aber noch nicht gaschromatographisch getrennt. Gasphasenkomplexe mit Aluminiumtrichlorid (28,33,37), Aluminiumtribromid (34) oder Urantetrachlorid (38) mit Chloriden bzw. Bromiden sowie β -Diketonate (39-42) können bereits in einem Temperaturbereich verflüchtigt werden, der den Einsatz von handelsüblichen Gaschromatographen gestattet. Einige dieser Komplexverbindungen wurden bereits gaschromatographisch aufgetrennt (43-48). Die bei diesen Trennungen erreichten Versuchszeiten lagen zwischen 30 und 90 Minuten.

β -Diketonate der Lanthaniden und auch der Aktiniden wurden meistens

nach einem synergistischem Extraktionsverfahren (43,49) hergestellt. Diese Darstellungsmethode ist sehr zeitaufwendig, wenn eine vollständige Gleichgewichtseinstellung angestrebt wird (50-58), um Aussagen über die dabei ablaufenden komplizierten Reaktionen machen zu können. Versuche, dieses Darstellungsverfahren zu beschleunigen, fehlten bisher.

Das Verhalten von β -Diketonaten bei ihrer Verflüchtigung (40,41,59,60) und in einer gaschromatographischen Trennsäule (43,61-63) war Gegenstand mehrerer Arbeiten. Die Analysenzeiten für Lanthaniden und Aktiniden lagen im Bereich von 10 bis 60 Minuten.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es daher, zu untersuchen, inwieweit sich der Zeitaufwand für Synthese und Gaschromatographie der genannten flüchtigen Verbindungen verkürzen läßt. Bei den Aktiniden mußte zusätzlich noch eine Apparatur zur schnellen gaschemischen Herstellung von dünnen Meßpräparaten für α - und Spontanspaltungsmessungen (64) an die gaschromatographische Trennsäule gekoppelt werden.

1. EINIGE THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER GASCHROMATOGRAPHIE

Der Stofftransport in einer gaschromatographischen Trennsäule besteht im wesentlichen aus einer Folge von Adsorptions-/Desorptionsschritten (Festkörper-Gaschromatographie) bzw. Lösungs-/Verdampfungsschritten (Flüssig-Gaschromatographie). Stoffspezifisch sind die unterschiedlichen Affinitäten der zu trennenden Stoffe zur stationären Phase, die sich in ihren Aktivitätskoeffizienten ausdrückt. Darüberhinaus spielen ihre Dampfdrucke bei der gegebenen Säulentemperatur eine wichtige Rolle.

Tritt mit der stationären Phase während des gesamten Transportvorganges keine Wechselwirkung ein, ist die Verweildauer in der Trennsäule nur abhängig von der Trägergasgeschwindigkeit und dem freien Gasvolumen in der Trennsäule; sie ist damit nicht mehr stoffspezifisch. Prinzipiell sollte jedes ausreichend flüchtige Stoffgemisch gaschromatographisch getrennt werden können, auch zum Beispiel Azeotrope. Entweder werden die Aktivitätskoeffizienten oder die Dampfdrucke oder beides sich voneinander unterscheiden, so daß eine Trennung ermöglicht wird.

1.1. IDEALE LINEARE GASCHROMATOGRAPHIE

Die komplizierten Vorgänge in einer gaschromatographischen Trennsäule lassen sich durch einige idealisierte Voraussetzungen vereinfachen. Diese Voraussetzungen für ideale lineare Gaschromatographie sind:

- Die Gleichgewichtseinstellung zwischen beiden Phasen geschieht unendlich schnell.
- In beiden Phasen tritt keine Diffusion ein.
- Die Gasphase hat in der gesamten Säule die gleiche Geschwindigkeit.
- Die Verteilungskoeffizienten der zu trennenden Stoffe sind unabhängig von ihrer Konzentration.

Unter diesen Bedingungen kann man zeigen (s. Abschnitt 1.4.), daß für die Wanderungsgeschwindigkeit w_i der Substanzen i die Gleichung

der idealen linearen Gaschromatographie gilt:

$$w_i = \frac{\bar{u}}{1 + K_i} ; \quad (\text{Gl. 1.1.})$$

\bar{u} ist die mittlere lineare Trägergasgeschwindigkeit in ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), K_i der Verteilungskoeffizient. Diese Gleichung zeigt, daß die in die Säule eingebrachten Substanzen zu unterschiedlichen Zeiten (abhängig von ihren Verteilungskoeffizienten) eluiert werden.

Tatsächlich kommt es durch langsame Gleichgewichtseinstellung, Diffusionsvorgänge usw. zu beträchtlichen Abweichungen vom idealen Verhalten (s. auch Abschnitt 6.4.).

1.2. KENNGRÖSSEN DER GASCHROMATOGRAPHIE

Die in dieser Arbeit benutzten wichtigsten Kenngrößen, die den Stofftransport in einer gaschromatographischen Säule sowie deren Trennvermögen beschreiben, werden im folgenden vor allem unter dem Aspekt schneller Trennungen erläutert.

1.2.1. Kenngrößen für den Stofftransport

Die Gesamtzeit t_{dr} , die sich eine Substanz in der Trennsäule aufhält, heißt Gesamtretentionszeit (Bruttoretentionszeit). Eine Substanz, die nicht mit dem Säulenmaterial in Wechselwirkung tritt (zum Beispiel das Trägergas), verbleibt auf jeden Fall für die Totzeit t_d in der Säule. Damit ergibt sich die Totzeit aus der Säulenlänge l_s und der mittleren linearen Trägergasgeschwindigkeit zu

$$t_d = l_s / \bar{u} . \quad (\text{Gl. 1.2.})$$

Substanzspezifisch sind jedoch nicht die Gesamtretentionszeiten, sondern die Aufenthaltszeiten in der stationären Phase, die sich aus der Differenz

$$t_d - t_d = t_r \quad (\text{Gl. 1.3.})$$

ergeben. t_r wird als Retentionszeit (Nettoretentionszeit) bezeichnet. Es ist zweckmäßiger, statt dieser Zeitwerte die Gasvolumina anzugeben, die in der gleichen Zeit die Trennsäule durchströmt haben:

$$V = v_g \cdot t \quad (\text{Gl. 1.4.})$$

v_g ist die Volumengeschwindigkeit des Trägergases (Trägergasdurchfluß) in ($\text{ml} \cdot \text{s}^{-1}$). Man erhält so das Bruttoretentionsvolumen (V_{dr}), das Retentionsvolumen (V_r) und das Totvolumen (V_d), das mit dem freien Gasvolumen der Trennsäule identisch ist.

Wegen der Kompressibilität der (realen) Trägergase ergeben sich Druckdifferenzen zwischen Säulenein- und ausgang; für eine exakte Behandlung müssen diese Volumenwerte deshalb noch korrigiert werden. Diese zum Teil komplizierten Korrekturformeln (65) wurden in dieser Arbeit nicht verwendet, da sie für die durchgeführten Messungen keinen nennenswerten Einfluß hatten.

1.2.2. Kenngrößen für das Trennvermögen

Das Trennvermögen einer gegebenen Säule läßt sich durch zwei Größen charakterisieren, nämlich Trennwirksamkeit und Trennleistung. Die Trennwirksamkeit bezieht sich auf die unterschiedlichen Verweildauern zweier Substanzen in der Säule und wird demnach oft durch das Verhältnis ihrer Retentionszeiten beschrieben:

$$r_{2,1} = t_{r2} / t_{r1} > 1 \quad (\text{Gl. 1.5.})$$

Für dieses als Retention bezeichnete Verhältnis $r_{2,1}$ gilt im Idealfall die Trennformel von Herington (66):

$$\log r_{2,1} = \log \frac{p_1}{p_2} + \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (\text{Gl. 1.6.})$$

p_i ist der Dampfdruck, γ_i ist der Aktivitätskoeffizient der Substanz. Gl. 1.6. bildet die Grundlage für die gaschromatographische Trennung

eines Stoffpaares (s. Seite 9). Bedingt durch die starke Temperaturabhängigkeit der Dampfdrucke und Aktivitätskoeffizienten ergibt sich bei geeigneten Versuchsparametern immer die Möglichkeit einer Stofftrennung.

Die Trennleistung ist ein Maß für die Breite der Elutionspeaks. Sie hängt von der relativen Streuung $b_{1/2}/t_{dr}$ ab, wobei $b_{1/2}$ die Halbwertsbreite des betreffenden Elutionspeaks ist. Man verwendet häufig die Trennstufenzahl n (67):

$$n = \left(\frac{t_{dr}}{b_{1/2}} \right)^2 \cdot 5,54 \quad (\text{Gl. 1.7.})$$

Dividiert man die Säulenlänge durch die Trennstufenzahl, erhält man die Trennstufenhöhe H :

$$H = l_s / n \quad (\text{Gl. 1.8.})$$

1.3. EINFLUSS DER WICHTIGSTEN VERSUCHSPARAMETER

1.3.1. Trägergasgeschwindigkeit

Eine hohe Trägergasgeschwindigkeit wird die Analysendauer (das ist die Bruttoretentionszeit derjenigen Substanz, die als letzte die Säule verläßt) verkürzen. Sie ist der Analysendauer näherungsweise proportional (Gl. 1.2.).

Hohe Trägergasgeschwindigkeiten wirken sich meist negativ auf das Trennvermögen aus. Während die Trennwirksamkeit, ausgedrückt durch die Retention $r_{2,1}$ (Gl. 1.5.), nicht durch die Trägergasgeschwindigkeit beeinflußt wird, gilt für die Trennleistung, ausgedrückt durch die Trennstufenhöhe H , die Van-Deemter-Gleichung:

$$H = A + B / \bar{u} + C \cdot \bar{u} \quad (\text{Gl. 1.9.})$$

(A,B,C = Konstanten)

Für den Differentialquotienten $dH/d\bar{u} = 0$ ergibt sich ein Minimum der Trennstufenhöhe und damit eine für die Trennleistung optimale Trägergasgeschwindigkeit, die aber im Hinblick auf die damit verbundene lange Analysendauer in der Praxis selten ausgenutzt wird (68).

1.3.2. Säulentemperatur

Wegen des positiven Temperaturkoeffizienten des Verteilungskoeffizienten zwischen mobiler Gasphase und stationärer Phase erhält man bei Erhöhung der Säulentemperatur kürzere Analysenzeiten.

Die Trennwirksamkeit nimmt dabei für chemisch ähnliche Substanzen innerhalb kleiner Temperaturintervalle ab:

$$\log r_{2,1} = a + b / T_S \quad (\text{Gl. 1.10.})$$

(a, b = Konstanten, T_S = Trennsäulentemperatur)

Die Temperaturabhängigkeit der Trennstufenzahl n ist sehr kompliziert (Beeinflussung durch Molekulardiffusion usw.) und läßt sich nicht funktionell darstellen. In der Regel wird eine optimale Säulentemperatur mit maximaler Trennstufenzahl empirisch ermittelt. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Trennstufenzahl wegen zunehmender Diffusion wieder ab.

Als Faustregel gilt, daß bei isothermer Arbeitsweise Substanzgemische noch gut getrennt werden, wenn ihr Siedebereich nicht mehr als um etwa 100 K auseinanderliegt (69). Substanzgemische mit größerem Siedebereich werden besser durch temperaturprogrammierte Gaschromatographie getrennt. Die Säulentemperatur steigt hierbei mit einer vorgewählten, konstanten Anstiegsrate an.

1.3. 3. Trennsäulenparameter

Eine große Säulenlänge bzw. eine feinkörnige Füllung bringen durch Verlängerung der Transportwege lange Analysenzeiten mit sich.

Die Trennwirksamkeit wird durch Variation der Säulenparameter nicht verändert, dagegen sollte nach Gl. 1.7. und Gl. 1.8. die Trennleistung der Säulenlänge proportional sein. Mit wachsender Säulenlänge ändern sich aber die Druckverhältnisse so, daß auch die Trennstufenhöhe H beeinflußt wird und man daher keine lineare Funktion mehr erwarten kann. Um den Druckabfall auszugleichen, werden immer kleinere Trägergasgeschwindigkeiten nötig, was wiederum zu langen

Analysenzeiten führt.

1.4. BERECHNUNG DER ADSORPTIONSENTHALPIE UND -ENTROPIE AUS GASCHROMATOGRAPHISCHEN VERSUCHSPARAMETERN

Für eine thermodynamische Behandlung der komplexen Vorgänge in einer gaschromatographischen Trennsäule wird von den Bedingungen der idealen linearen Gaschromatographie (s. Abschnitt 1.1., Seite 9) ausgegangen. Zunächst wird der Verteilungsquotient q definiert:

$$q = \frac{\text{Substanzmenge in der stationären Phase}}{\text{Substanzmenge in der mobilen Phase}} = \frac{S_{\text{stat}}}{S_{\text{mob}}} . \quad (\text{Gl. 1.11.})$$

Bei volumengleichen Phasen ist q mit dem Verteilungskoeffizienten K identisch; anderenfalls gilt:

$$K = q \frac{V_d}{M_a} , \quad (\text{Gl. 1.12.})$$

V_d ist das freie Gasvolumen in der Trennsäule (\equiv Totvolumen); M_a ist die Menge der stationären Phase.

Die effektive Wanderungsgeschwindigkeit w einer Substanzzone ist laut Voraussetzung

$$w = s \cdot \bar{u} , \quad (\text{Gl. 1.13.})$$

$$s = \frac{S_{\text{mob}}}{S_{\text{stat}} + S_{\text{mob}}} . \quad (\text{Gl. 1.14.})$$

Hierin ist s der im zeitlichen Mittel in der Gasphase befindliche Bruchteil einer Substanz. Aus den Gleichungen 1.11., 1.13. und 1.14. erhält man die Gleichung der idealen linearen Gaschromatographie (vgl. Abschnitt 1.1., Seite 10):

$$w = \frac{\bar{u}}{1 + q} \quad (\text{Gl. 1.15.})$$

Wegen der in Abschnitt 1.1. gegebenen Voraussetzungen muß weiterhin gelten:

$$w = l_s / t_{dr} \quad \text{sowie} \quad \bar{u} = l_s / t_d .$$

Damit folgt aus Gl. 1.15.:

$$t_{dr} = t_d (1 + q) \quad (\text{Gl. 1.16.})$$

und

$$q = t_r / t_d = V_r / V_d . \quad (\text{Gl. 1.17.})$$

Das Adsorptionsgleichgewicht kann als ein Spezialfall des Massenwirkungsgesetzes betrachtet und mit der Adsorptionskonstanten K_{ads} wiedergegeben werden:

$$K_{ads} = \frac{\text{Oberflächenkonzentration der adsorbierten Substanz}}{\text{Gasphasenkonzentration der Substanz}} .$$

Der Verteilungsquotient q ergibt sich dann zu

$$q = \frac{F}{V_d} \cdot K_{ads} ; \quad (\text{Gl. 1.18.})$$

F ist die Gesamtoberfläche des Adsorptionsmittels. Dann folgt mit Gleichung 1.17.:

$$K_{ads} = V_r / F \quad (\text{cm}) . \quad (\text{Gl. 1.19.})$$

Wie üblich ist im Adsorptionsgleichgewicht die Adsorptionskonstante mit der freien Adsorptionsenthalpie im Standardzustand (1 bar, 298 K) ΔG_{ads}^0 verknüpft:

$$\Delta G_{ads}^0 = - RT \cdot \ln K_{ads} \quad (\text{Gl. 1.20.})$$

R ist die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur in (K).

Andererseits gilt:

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = \Delta H_{\text{ads}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{ads}}^0 \quad (\text{Gl. 1.21})$$

Durch Kombination der Gleichungen 1.19., 1.20. und 1.21. und Umformen ergibt sich schließlich unter Vernachlässigung einer Temperaturabhängigkeit der AdsorptionSENTHALPIE ΔH_{ads}^0 bzw. der AdsorptionSENTROPIE ΔS_{ads}^0 :

$$\ln V_R = - \frac{\Delta H_{\text{ads}}^0}{R \cdot T_S} + \frac{\Delta S_{\text{ads}}^0}{R} + \ln F \quad (\text{Gl. 1.22.})$$

Durch Messung des Retentionsvolumens als Funktion der reziproken Säulentemperatur kann somit mit Hilfe dieser Beziehung die AdsorptionSENTHALPIE und die AdsorptionSENTROPIE bestimmt werden.

2. ALLGEMEIN ANGEWANDTE EXPERIMENTELLE VERFAHREN
UND VERSUCHSAUFBAUTEN

2.1. HERSTELLUNG UND VORBEHANDLUNG DER
VERWENDETEN LANTHANIDENISOTOPE

Zur Herstellung von radioaktiven Lanthanidenisotopen in wägbaren Mengen wurden Lanthanidchloride oder -oxide einzeln bei einem Neutronenfluß von $7 \cdot 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ im Reaktor bestrahlt. Die Bestrahlungszeiten richteten sich nach den Halbwertszeiten und den jeweiligen Einfangquerschnitten für thermische Neutronen. In Tab. 2.1. sind die entstandenen Isotope sowie die für ihren Nachweis benutzten γ -Energien zusammengestellt.

Tab. 2.1. Liste der verwendeten Radionuklide

Nuklid	Halbwertszeit ^{a)}	Charakteristische γ -Energien ^{a)} (keV)	Herstellungsmethode
^{140}La	40,28 h	487,0; 1596,5	(n, γ)-Reaktion
$^{142}\text{La}^*$	1,52 h	641,2	Spaltprodukt des ^{235}U
$^{143}\text{La}^*$	14,2 min	620,3	Spaltprodukt des ^{235}U
$^{146}\text{Ce}^*$	13,52 min	316,7; 218,2	Spaltprodukt des ^{235}U
^{142}Pr	19,13 h	1575,7	(n, γ)-Reaktion
$^{146}\text{Pr}^*$	24,1 min	453,9; 1524,7	Spaltprodukt des ^{235}U
^{147}Nd	10,98 d	531,0	(n, γ)-Reaktion
$^{151}\text{Nd}^*$	12,4 min	116,8; 1180,6	Spaltprodukt des ^{235}U
^{153}Sm	46,7 h	103,2	(n, γ)-Reaktion
^{152}Eu	13,33 a	1408,0	(n, γ)-Reaktion
^{159}Gd	18,56 h	363,6	(n, γ)-Reaktion

Tab. 2.1. Fortsetzung

^{175}Yb	4,19 d	396,3	(n, γ)-Reaktion
^{94}Y (Ho)*	18,6 min	918,8	Spaltprodukt des ^{235}U
^{95}Y *	10,3 min	954,2	Spaltprodukt des ^{235}U
^{139}Cs *	9,27 min	1283,2	Spaltprodukt des ^{235}U
^{134}Cs	2,06 a	604,7; 795,8	(n, γ)-Reaktion
^{92}Sr *	2,71 h	1383,9	Spaltprodukt des ^{235}U
^{139}Ba	1,38 h	165,8	(n, γ)-Reaktion
^{141}Ba *	18,27 min	190,3	Spaltprodukt des ^{235}U
^{203}Hg	46,58 d	279,2	(n, γ)-Reaktion
^{212}Pb *	10,64 h	238,6; 583,1	Zerfall des ^{232}Th
^{97}Zr	17,0 h	657,9; 743,4	(n, γ)-Reaktion
^{181}Hf	42,4 d	482,0	(n, γ)-Reaktion
^{207}Bi *	33,4 y	569,7; 1063,6	Zerfall des ^{232}Th
^{131}Sb *	23,0 min	943,4; 933,1	Spaltprodukt des ^{235}U
^{134}Te *	41,8 min	767,2; 210,5	Spaltprodukt des ^{235}U
^{133}Te *	12,5 min	312,1	Spaltprodukt des ^{235}U
^{101}Mo *	14,6 min	505,9; 1012,5	Spaltprodukt des ^{235}U
^{134}J *	52,6 min	847,0; 884,1	Spaltprodukt des ^{235}U
^{101}Tc *	14,2 min	306,8	Spaltprodukt des ^{235}U
^{104}Tc *	18,4 min	358,0	Spaltprodukt des ^{235}U

* trägerfreie Nuklide

a) gemäß Ref. (70)

Nach Bestrahlungsende wurden die bestrahlten Proben in heißer 1 m HCl aufgelöst und so verdünnt, daß von jedem Isotop unter Berücksichtigung der γ -Intensitäten und Nachweiswahrscheinlichkeiten un-

gefähr die gleichen γ -Zählraten zu erhalten.

Um zusätzlich noch Aussagen über das Verhalten trägerfreier Lanthanidenisotope machen zu können, wurden die Spaltprodukte eines 400 μg ^{235}U -Targets, das bei einem thermischen Neutronenfluß von $7 \cdot 10^{10} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bestrahlt wurde, mit Hilfe eines KCl/N_2 -Gasjets aus der Bestrahlungskammer des Reaktors transportiert (71) und auf einem Quarzwattepfropfen, der sich in einem Quarzrohr befand, gesammelt. Dieses Quarzrohr wurde in die entsprechenden Versuchsanordnungen eingesetzt. Die auf diese Weise erhaltenen und auswertbaren Lanthanidenisotope sind nebst weiteren Spaltprodukten ebenfalls in Tab. 2.1. aufgeführt. Yttrium wird wegen fast gleicher Ionenradien (0,893 bzw. 0,894 Å (72)) als dem Holmium ähnlich angesehen.

Weiterhin sind in Tab. 2.1. noch Nuklide einiger Elemente aufgeführt, die im Spaltproduktgemisch des ^{235}U nicht enthalten sind oder sich nur schwierig nachweisen lassen. Diese Nuklide wurden bei einigen Versuchen zusätzlich eingesetzt, um die Selektivität eines Trennverfahrens gegenüber weiteren Elementgruppen des Periodensystems zu demonstrieren.

2.2. BESCHREIBUNG DES GASCHROMATOGRAPHEN

Der bei allen Versuchen zu gaschromatographischen Trennungen verwendete Gaschromatograph wurde von der Firma Bodenseewerke Perkin-Ellmer & Co. GmbH (Typenbezeichnung F 22) hergestellt.

Der einstellbare Temperaturbereich reichte von 25 bis 600 °C bei isothermer Arbeitsweise. Weiterhin war Temperaturprogrammierung von 25 bis 459 °C mit zwei verschiedenen Temperaturanstiegsraten mit isothermen Vor-, Zwischen- und Nachperioden möglich. Zwölf verschiedene Temperaturanstiegsraten konnten zwischen 0,2 und 30 °C/min vorgewählt werden.

Der Trägergasdurchfluß wurde mit einer Pneumatik kontrolliert, die wahlweise druckgeregelt oder strömungsgeregelt arbeiten konnte.

Die in der klassischen Gaschromatographie üblichen Detektoren, wie zum Beispiel Elektroneneinfangdetektor, wurden nicht verwendet. Die aufgetrennten Substanzen wurden ausschließlich durch ihre charak-

teristische γ -Strahlung nachgewiesen bzw. identifiziert. Dazu wurden diese in einer der Trennsäule nachgeschalteten und mit einem Kryostaten gekühlten Aktivkohlefalle vollständig absorbiert. Diese Falle befand sich unmittelbar vor dem Fenster eines Ge(Li)-Detektors, der im Multispektrenbetrieb arbeitete. Die hierfür eingestellten Meß- und Pausenzeiten richteten sich nach den eingesetzten Aktivitätsmengen und der Aufenthaltsdauer der Proben in der Trennsäule.

Die verwendeten Ge(Li)-Detektoren hatten hatten 20,1 bzw. 36,6 % Nachweiswahrscheinlichkeit und eine Auflösung von 2,1 bzw. 1,87 keV FWHM bei der 1332 keV γ -Linie des ^{60}Co .

2.3. ERSTELLUNG DER INTEGRALEN RADIOGASCHROMATOGRAMME

Die im Multispektrenbetrieb gemessenen γ -Spektren wurden nach ihren Peakflächen und -lagen mit dem γ -Auswerteprogramm "SPA" (93) auf einer Rechenanlage analysiert. Durch Auftragen der gemessenen Aktivitäten eines bestimmten Nuklids gegen den mittleren Zeitpunkt der Messung erhält man ein integrales Chromatogramm, dessen Idealfall in Abb. 2.1. dargestellt ist.

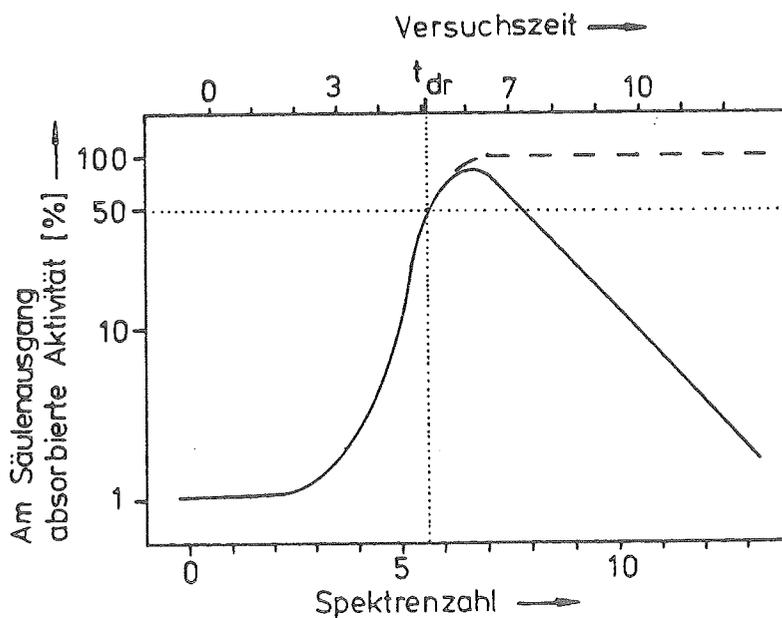


Abb. 2.1. Schema eines idealen, integralen Radiogaschromatogrammes

Der Abfall hinter dem Sättigungswert entspricht der Halbwertszeit des betreffenden Nuklids; durch die gestrichelte Linie wird das Verhalten eines Isotops mit sehr großer Halbwertszeit veranschaulicht.

Bei Nukliden mit Halbwertszeiten in der Größenordnung ihrer Retentionszeit muß auf den radioaktiven Zerfall korrigiert werden. Nuklide mit Halbwertszeiten, die klein gegen ihre Retentionszeiten sind, werden nicht mehr erfaßt.

Weiterhin müssen noch folgende Voraussetzungen für die Aufnahme von Radiogaschromatogrammen erfüllt sein:

- Die Substanzen müssen schnell verdampft werden; der Zeitbedarf für die Verflüchtigung muß klein gegen die Retentionszeit sein.
- Während des Transports durch die Trennsäule darf keine Zersetzung stattfinden.
- Die die Trennsäule verlassenden Substanzen müssen vollständig in der Aktivkohlefalle absorbiert werden.
- Die Differenz der Retentionszeiten für zwei aufeinanderfolgende Substanzen muß größer als ein Meßintervall sein, damit eine Trennung nachgewiesen werden kann. Die Zeitauflösung eines Radiogaschromatogrammes wird umso besser, je größer die Nachweiswahrscheinlichkeit des γ -Detektors und je höher die spezifische Aktivität der verflüchtigten Nuklide ist, weil dann die Meßintervalle sehr klein gewählt werden können.

Gegenüber den in der klassischen Gaschromatographie üblichen Detektoren ergibt sich noch der Vorteil, daß die aufgenommenen γ -Spektren nuklid- und damit auch elementspezifisch sind. Auch sich überlappende Elutionspeaks können deshalb in einfacher Weise analysiert werden; Retentionszeiten sind sogar auch bei völliger Überlappung bestimmbar.

Darüberhinaus können die Radionuklide in der Trennapparatur genau verfolgt werden, zum Beispiel indem man die Trennsäule ausbaut und

darin gebildete nicht flüchtige Zersetzungsprodukte nachweist.

2.4. BESTIMMUNG DER RETENTIONSZEITEN

Für die Bestimmung der Retentionszeiten wurden zwei Verfahren angewandt:

1. Die gemessenen γ -Aktivitäten wurden zunächst auf die eingesetzte Aktivitätsmenge oder auf die Sättigungsaktivität in der Aktivkohlefalle normiert. Unter der Annahme, daß der Elutionspeak eine Gauß'sche Normalverteilung hat, wurden diese normierten Aktivitäten im Wahrscheinlichkeitsnetz gegen den mittleren Meßzeitpunkt aufgetragen. Die einzelnen Meßpunkte wurden mit einer Geraden angenähert. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Abszisse bei 50 % Summenhäufigkeit ergibt die Bruttoretentionszeit. Als Fehler der Bruttoretentionszeit wurde die Halbwertsbreite des Elutionspeaks angesehen, die sich aus der Standardvarianz σ durch Multiplikation mit dem Faktor $\sqrt{8 \cdot \ln 2} = 2,35$ ergibt. Die Standardvarianz σ erhält man aus dem Wahrscheinlichkeitsnetz durch Subtraktion des 16 % -Wertes vom 50 % -Wert. Diese Methode ist in Abb. 2.2. veranschaulicht.

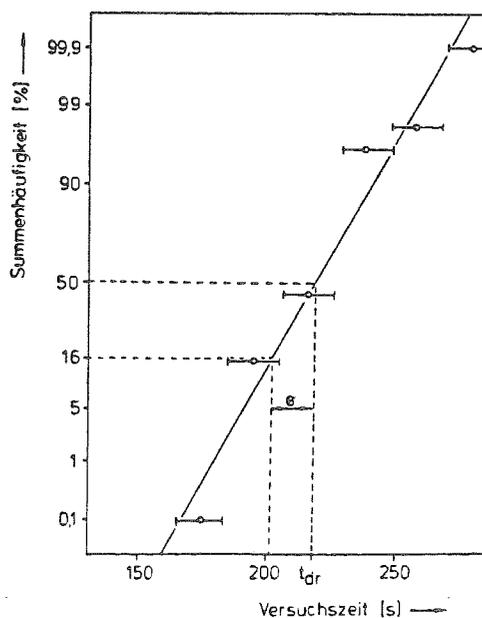


Abb. 2.2. Zur Bestimmung der Retentionszeiten mit dem Wahrscheinlichkeitsnetz

2. Die Differenzen der normierten γ -Aktivitäten zweier aufeinander folgender Meßpunkte wurden gebildet. Diesen Werten -aufgetragen gegen den Zeitpunkt zwischen beiden Messungen- wurde mit Hilfe des Rechenprogrammes "FITGAU" [93] eine Gauß'sche Normalverteilung angenähert. Das Programm liefert dann die Bruttoretentionszeit als Lage des Peakmaximums sowie die Standardvarianz σ , aus der die Halbwertsbreite berechnet wurde.

Bei beiden Verfahren wurde der Fehler eines Meßpunktes in der Ordinate-Richtung aus den 2σ -Fehlern der momentane γ -Zählrate und der γ -Zählrate bei $t_{dr} \rightarrow \infty$ nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet. In der Abszissenrichtung ist die Fehlerbreite eines Meßpunktes gleich der Breite eines Meßintervalles.

2.5. BESTIMMUNG DER TOTVOLUMINA

In der klassischen Gaschromatographie kann die Bestimmung des Totvolumens nach Gl. 1.4. (s. Seite 11) direkt mit dem Trägergas durchgeführt werden. In der Radiogaschromatographie muß man dementsprechend radioaktive Gase verwenden. Hierfür bieten sich die in der Spaltung des ^{235}U mit thermischen Neutronen gebildeten Edelgase Xenon und Krypton in idealer Weise an. Die hierfür benutzte Versuchsanordnung ist in Abb. 2.3. dargestellt.

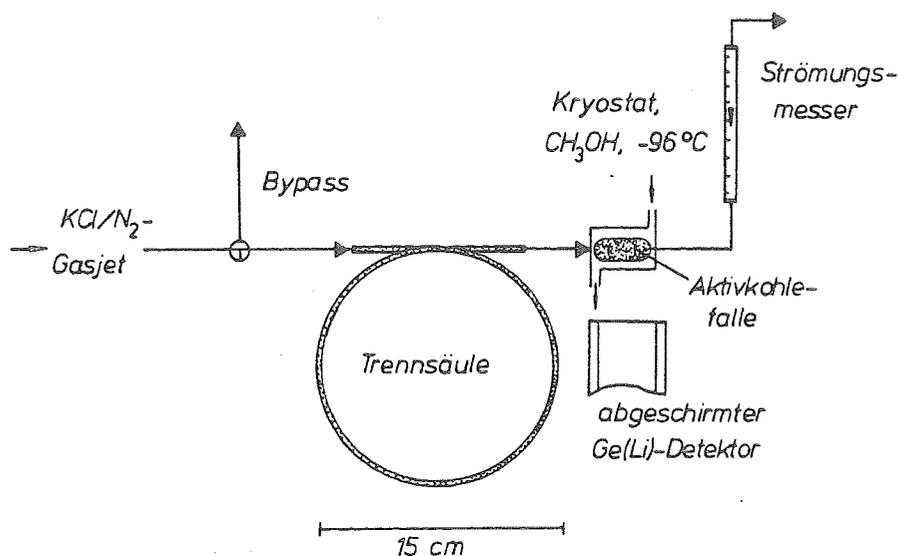


Abb. 2.3. Versuchsanordnung zur Bestimmung des Totvolumens mit radioaktiven Edelgasen aus der Spaltung des ^{235}U mit thermischen Neutronen

Um die Edelgase vollständig in der Aktivkohlefalle zurückzuhalten, wurde diese mit einem Kryostaten auf $-96\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Der N_2 -Gasjet wurde ohne Zusatz von KCl -Clustern bei einem Durchfluß von 60 ml/min betrieben; durch Verunreinigungen eventuell trotzdem vorhandenes Clustermaterial wurde durch die Füllung der jeweils eingesetzten Trennsäule zurückgehalten. Zunächst wurde der Gasjet über den Bypass abgeleitet; mit dem Umlenken des Gasstromes wurde die γ -Messung mit dem abgeschirmten Ge(Li) -Detektor gestartet. Mehrere γ -Spektren mit 3 s Meßzeit ohne Pausenzeit wurden aufgenommen und aus dem Anstieg der Edelgasaktivitäten wurde die Totzeit t_d graphisch bestimmt.

Eine Anstiegskurve der $218,6\text{ keV}$ γ -Linie des ^{139}Xe ($t_{1/2} = 39,7\text{ s}$) mit der graphischen Bestimmung der Totzeit zeigt Abb. 2.4.; Tab. 2.2. die Werte für die Totzeiten und -volumina verschiedener Trennsäulen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden.

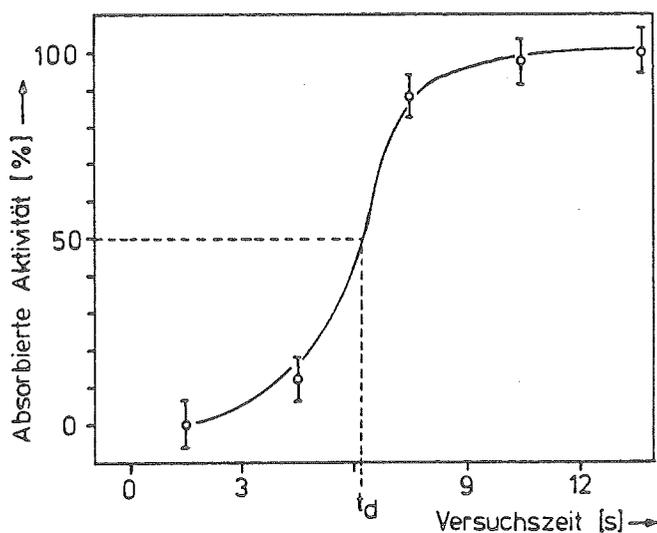


Abb. 2.4. Anstieg der $218,6\text{ keV}$ γ -Linie des ^{139}Xe mit graphischer Ermittlung der Totzeit. Trennsäule: $l_s = 4\text{ m}$; $2,4\text{ mm}$ Innendurchmesser; Füllung Chromosorb G der Korngröße $80\text{-}100\text{ mesh}$.

Die so erhaltenen Totvolumina bei Raumtemperatur mußten für die einzelnen experimentellen Bedingungen mit der idealen Gasgleichung korrigiert werden. Für selbst hergestellte Säulen konnte das Totvolumen

aus dem Gewicht der Quarzfällung, der Dichte des Quarzes und dem Volumen der leeren Säule abgeschätzt werden. Diese Werte sind ebenfalls in Tab. 2.2. aufgeführt. Es ergaben sich Übereinstimmungen innerhalb $\pm 15\%$.

Tab. 2.2. Experimentell bestimmte und abgeschätzte Totvolumina der verwendeten Trennsäulen.

Füllmaterial	Säulenparameter			
	Länge (m)	Totzeit (s)	Totvolumen (gemessen) (ml)	Totvolumen (abgeschätzt) (ml)
Chromosorb W 100-120 mesh 3 % Dexsil 300 GC	2,0	3	3	--
Chromosorb G 80-100 mesh 1 % PPE 20	2,0	3	3	--
Chromosorb G 80-100 mesh	2,0	3	3	--
Chromosorb G 80-100 mesh	4,0	6	6	--
Quarzpulver 0,5-0,75 mm	2,0	9	9	10
Quarzpulver 0,5-0,75 mm	4,0	22	22	19

3. DAS BROM/BORTRIBROMID-SYSTEM

Bromierende Medien stellen für schnelle Gasphasentrennungen von Übergangsmetallen vorteilhafte Systeme dar, weil einerseits die Bromide vieler Übergangsmetalle eine gegenüber anderen Halogeniden höhere Flüchtigkeit aufweisen, andererseits ist ihre chemische Aggressivität relativ gering. Unter Zusatz von Bortribromid verläuft eine Bromierung meist schneller und quantitativer als mit reinem Brom (25, 73). Dabei entstehen hauptsächlich die Bromide in den für die einzelnen Elemente charakteristischen Wertigkeitsstufen, jedoch keine Addukte mit Bortribromid (74, 75).

Bei thermochromatographischen Experimenten mit Spaltprodukten des ^{235}U zeigte sich eine starke Erniedrigung der Abscheidungstemperaturen eines Gemischs von Lanthanidenbromiden von 850 auf 580 °C unter BBr_3 -Zusatz (76, 77). In der Abscheidungszone der Lanthaniden befanden sich nur noch die Erdalkalimetalle, wobei Antimon, Tellur, Molybdän, Technetium und die Halogene erst bei Raumtemperatur gefunden wurden. Aufgrund dieses experimentellen Befundes erschien eine gaschromatographische Auftrennung der Lanthanidenbromide bei Temperaturen von 500-600 °C möglich.

3.1. BESTIMMUNG DER VERFLÜCHTIGUNGSRATEN

3.1.1. Experimentelles

Gleiche Teile jeder Lanthanidenlösung (s. Abschnitt 2.1., Seite 18) wurden gemischt, mehrmals fast zur Trockene eingedampft und mit 47 %-iger HBr aufgenommen. Dieser Lösung wurde 100 μl entnommen und unter einem getrockneten HBr -Strom auf einem Quarzwattepfropfen, der sich in einem Quarzrohr befand, bei 150 °C bis zur Trockene eingedampft. Das so vorbereitete Quarzrohr wurde in die Apparatur in Abb. 3.1. eingesetzt. Zunächst wurden auf dem Quarzwattepfropfen für 15 min KCl -Cluster des KCl/N_2 -Gasjets mit Spaltprodukten des ^{235}U gesammelt (s. Abschnitt 2.1., Seite 19).

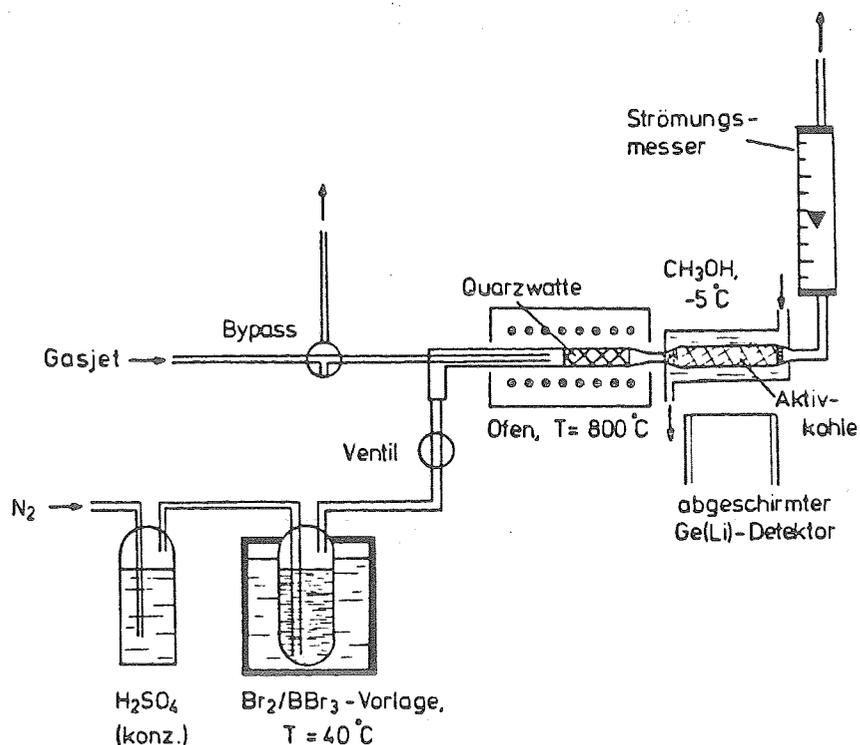


Abb. 3.1. Experimentelle Anordnung zur Bestimmung von Verflüchtigungsraten und -ausbeuten der Lanthaniden in trägerfreien und wägbaren Mengen mit einem Br_2/BBr_3 -Gemisch im Transportgas N_2 .

Das Quarzrohr mit den Radionukliden befand sich in einem Rohrofen, dessen Temperatur variiert wurde. Die verflüchtigten Verbindungen wurden in einer nachgeschalteten, mit einem Kryostaten auf -5 °C gekühlten Aktivkohlefaller absorbiert. Sie wurden mit einem $\text{Ge}(\text{Li})$ -Detektor γ -spektrometrisch nachgewiesen. Eine Bleiabschirmung verhindert Verfälschungen während der Messung durch die γ -Strahlung nicht verflüchtigter Nuklide und ermöglicht damit auch Aussagen über das Zeitverhalten dieser Verflüchtigungsmethode.

Die Verflüchtigung der auf der Quarzwatte befindlichen Radionuklide beginnt, wenn der Gasjet über den Bypass abgeleitet wird und getrockneter Stickstoff durch die thermostatisierte Br_2/BBr_3 -

Vorlage in die Apparatur geleitet wird. Gleichzeitig wird die γ -Messung der Aktivkohlefalle im Multispektrenbetrieb gestartet (Meßzeit 10 s, Pausenzeit 3 s). Die Verflüchtigung wurde während 3-5 min verfolgt.

Die Verflüchtigungsraten (\bar{x} Prozentsatz der verflüchtigten Aktivität, bezogen auf die eingesetzte Gesamtaktivität) wurden durch Vor- und Zurückmessen des Quarzwattepfpfropfens bestimmt. Die Abhängigkeiten von der Temperatur des Rohrofens, vom Gasdurchfluß und vom Br_2/BBr_3 -Verhältnis im N_2 -Strom wurden ermittelt, wobei sich die verflüchtigte Menge des Br_2/BBr_3 -Gemisches aus der Gewichts-differenz der Vorlage vor und nach einem Versuch ergab. Das molare Verhältnis Br_2/BBr_3 wurde aus den jeweiligen Dampfdrücken (78, 79) ermittelt. (Zu Beginn eines jeden Versuchs lagen Brom und Bortribromid in äquimolaren Mengen vor.)

3.1.2. Ergebnisse

Die höchsten Verflüchtigungsraten wurden bei einer Temperatur des Rohrofens von 900 °C, einem Gasdurchfluß von 80 ml/min N_2 und mit 16 Mol-% Br_2 und 5 Mol-% BBr_3 im Trägergas erhalten (Tab. 3.1.). Unter diesen Bedingungen sind keine Unterschiede zwischen trägerfreien und wägbaren Mengen zu beobachten. Man erkennt eine Korrelation der Verflüchtigungsraten mit den Schmelzpunkten der dreiwertigen Lanthanidenbromide.

Derartige Korrelationen zwischen der relativen Flüchtigkeit von Mikromengen und derjenigen von Makromengen, die zum Beispiel durch Siedepunkte oder Verdampfungsenthalpien charakterisiert sind, wurden schon mehrfach beobachtet (80, 81).

Die Zeitspanne zwischen dem Einleiten des Reaktivgasgemisches und dem Zeitpunkt, bei dem 75 % des Sättigungswertes der jeweiligen Aktivität erreicht war, ist in der letzten Spalte von Tab. 3.1. angegeben. Die Verdampfungsgeschwindigkeit ist damit, zumindest für die leichter flüchtigen Elemente, für einen Einsatz dieser Methode im Gaschromatographen ausreichend schnell.

Tab. 3.1. Verflüchtigung der Lanthanidenbromide bei 900 °C.
Gasdurchfluß 80 ml/min N₂ mit 16 Mol-% Br₂ und 5 Mol-% BBr₃.

Element	Schmelzpunkt für LnBr ₃ ^{a)} (°C)	Verflüchtigungs- rate ^{b)} (%)	t ₇₅ ^{c)} (s)
La	783	75	20
Ce	722	88	20
Pr	693	87	10-20
Nd	684	90	≤10
Sm	664	93	≤10
Eu	705	83	≤10
Gd	785	58	40
Tb	830	33	40
Y	904	36	30
Yb	940	13	40

a) gemäß Ref. (36)

b) Sättigungswert

c) Zeitspanne zum Erreichen einer 75 %-igen Verflüchtigung

Die Variation der Temperatur des Rohrofens ergab eine starke Abhängigkeit der Flüchtigkeit bei den trägerfreien Mengen und eine weniger ausgeprägte bei den wägbaren Mengen. In Abb. 3.2. sind diese Verhältnisse am Beispiel des ¹⁴⁶Ce bzw. ¹⁵¹Sm dargestellt.

Dieses unterschiedliche Verhalten ist dadurch zu erklären, daß das trägerfreie ¹⁴⁶Ce zunächst an den KCl-Clustern des Gasjets gebunden vorliegt. Die vollständige Zerstörung dieser Cluster gelingt erst bei Temperaturen oberhalb 800 °C, was sich in den praktisch gleichen Verflüchtigungsraten für trägerfreie und wägbare Mengen bei dieser Temperatur äußert.

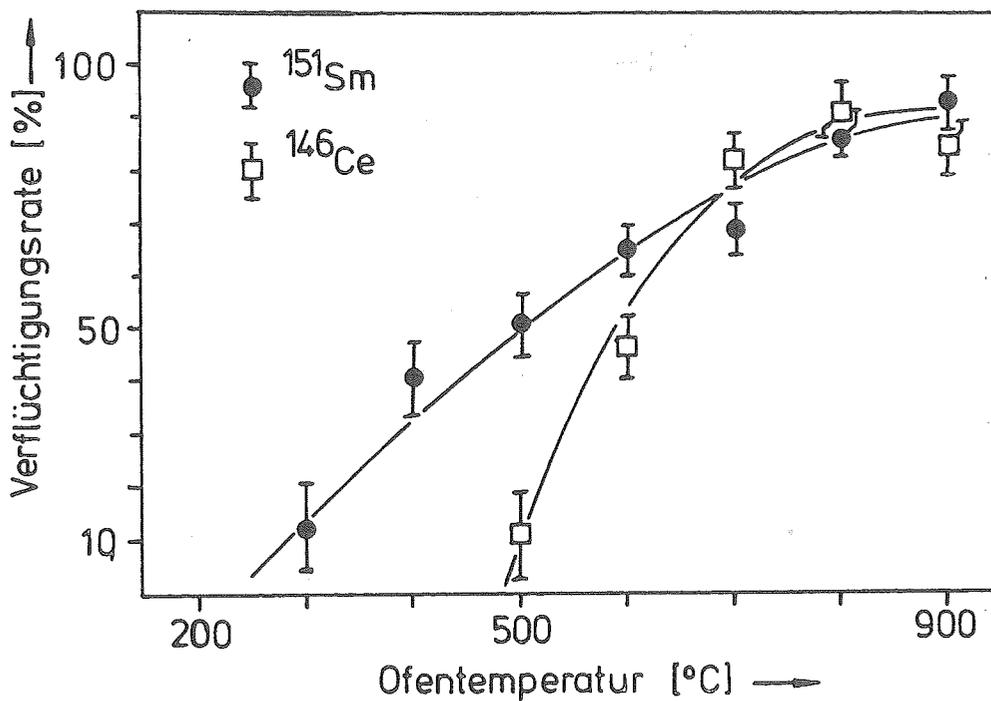


Abb. 3.2. Verflüchtigungsraten des ^{146}Ce (trägerfrei) und des ^{151}Sm (wägbare) als Funktion der Temperatur. Weitere Versuchsparameter s. Tab. 3.1.

Dies wird dadurch bestätigt, daß auch die ^{235}U -Spaltprodukte Tellur, Antimon, Molybdän und Technetium nur oberhalb 500 °C in signifikanten Mengen verflüchtigt wurden. Diese Elemente schieden sich unter vergleichbaren Bedingungen in einem thermochromatographischen Experiment erst bei Raumtemperatur ab (76, 77).

Eine Abhängigkeit der Verflüchtigungsrate vom Gasdurchfluß konnte nicht festgestellt werden. Die Verflüchtigungsausbeute in der Aktivkohlefalle wird dagegen bei Gasdurchflüssen von mehr als 150 ml/min immer kleiner.

Erwartungsgemäß ist die Verflüchtigung der trägerfreien Nuklide praktisch unabhängig von der Menge des zugesetzten Brom/Bortribromid-Gemisches, während sich für wägbare Mengen eine geringe Abhängigkeit ergab (Abb. 3.3.)

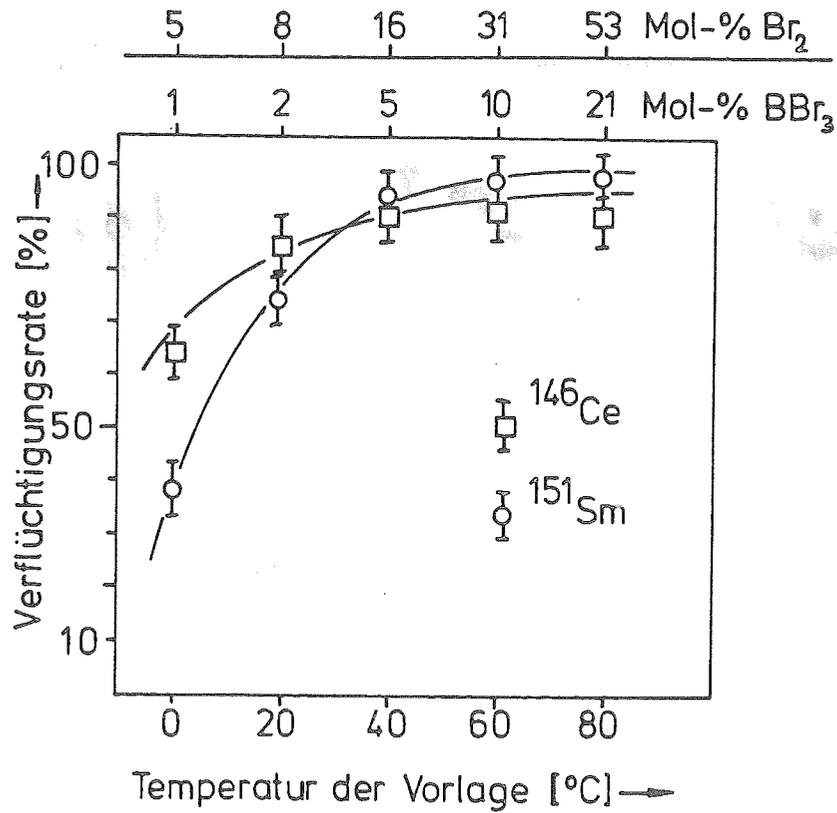


Abb. 3.3. Verflüchtigungsraten des ¹⁴⁶Ce (trägerfrei) und des ¹⁵¹Sm (wägbare) als Funktion des Br₂/BBr₃-Anteils im Trägergas N₂. Weitere Versuchsparameter s. Tab.3.1..

Eine Temperaturerhöhung der Br₂/BBr₃-Vorlage über 40 °C (entsprechend 16 Mol-% Br₂ und 5 Mol-% BBr₃ im Trägergas) ergibt nur eine geringfügige Erhöhung der Verflüchtigungsraten. Bedingt durch den hohen Materialtransport wurde das System vor allem bei langen Betriebszeiten, die in der nachfolgenden Gaschromatographie benötigt wurden, durch vermehrt auftretende Zersetzungsprodukte, die sich in der Aktivkohlefalle abschieden, undurchlässig.

3.2. GASCHROMATOGRAPHIE DER LANTHANIDENBROMIDE MIT BORTRIBROMID IM TRÄGERGAS

3.2.1. Beschreibung des Versuchsaufbaus

Die in Abb. 3.1. gezeigte Anordnung wurde durch eine 2 m lange Trennsäule ergänzt, die aus einem Quarzrohr mit 4 mm Innendurchmesser bestand und mit Quarzpulver der Korngröße 0,5–0,75 mm gefüllt war (Abb. 3.4.). Diese Trennsäule befand sich in dem bereits beschriebenen Gaschromatographen (s. Abschnitt 2.2., Seite 19). Ein zusätzliches Ventil vor der Trennsäule diente zum Beladen des Quarzwattepfropfs mit ^{235}U -Spaltprodukten mit Hilfe des KCl/N_2 -Gasjets: Durch Öffnen des

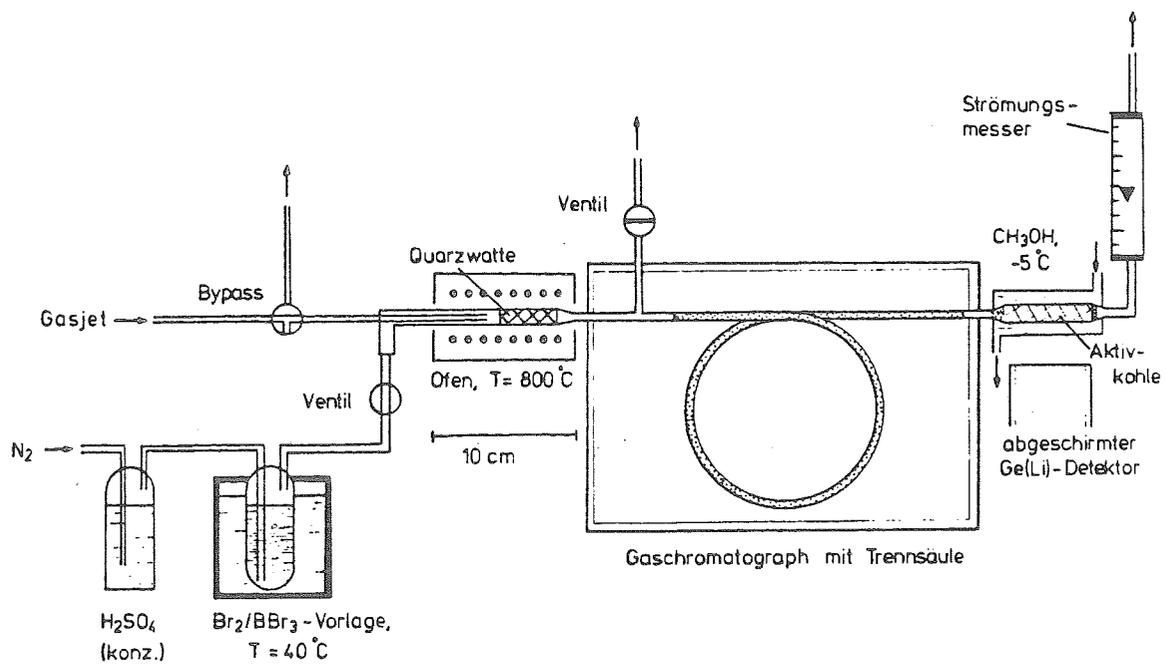


Abb. 3.4. Versuchsaufbau zur gaschromatographischen Auftrennung von Lanthanidenbromiden mit einem Br_2/BBr_3 -Gemisch im Trägergas N_2 . Weitere Erläuterungen s. Text.

Ventils bei strömendem Gasjet wurde eine Kontamination der Trennsäule durch clusterunabhängig transportierte Spaltprodukte (zum Beispiel Edelgase, Jod, Selen und deren Folgeprodukte) verhindert.

Nach Abschalten des Gasjets über den Bypass wurde dieses Ventil geschlossen und das Trägergas (N_2) mit einer Flußrate von 25 ml/min in das System eingeleitet. Gleichzeitig wurde die γ -Messung des Ge(Li)-Detektors im Multispektrenbetrieb gestartet. Die Meßdauer für ein einzelnes γ -Spektrum richtete sich nach den eingesetzten Aktivitätsmengen und betrug meistens 20 s; zwischen den einzelnen Messungen mußten jeweils 3 s Pause zum Abspeichern der Daten auf Magnetband gemacht werden.

3.2.2. Gaschromatographische Auftrennungen

Aus Abb. 3.2. (s. Seite 30) geht hervor, daß die Lanthanidenbromide nur bei relativ hohen Temperaturen mit guten Ausbeuten verflüchtigt werden. Die Versuchsparameter für eine gaschromatographische Auftrennung von Lanthanidenbromiden waren damit nur in sehr engen Grenzen variierbar: Einerseits betrug die Maximaltemperatur des Gaschromatographen $600\text{ }^\circ\text{C}$, andererseits traten bei dieser Temperatur unter Verwendung der Trennsäule mit dem geringsten Strömungswiderstand (Quarzrohr, 2 m lang, 4 mm Innendurchmesser, Füllung Quarzpulver 0,5-0,75 mm) bei Gasflüssen von mehr als 25 ml/min sehr hohe Staudrucke (Säulenvordrucke) bis 5 bar auf.

Die Trennungen wurden daher bei einem Trägergasdurchfluß von 25 ml/min und 3 bar Säulenvordruck durchgeführt. Die Umsetzung der eingesetzten Radionuklide mit Br_2/BBr_3 fand bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ statt. Wegen der notwendigen hohen Säulentemperaturen konnte keine geeignete Trennflüssigkeit gefunden werden. Daher wurde ohne flüssige Phase mit Quarzpulver als Adsorptionsmittel gearbeitet (Festkörper-Gaschromatographie).

3.2.2.1. Auftrennung mit isothermer Gaschromatographie

Abb. 3.5. zeigt ein Gaschromatogramm, bei dem sowohl wägbare als auch trägerfreie Mengen von Radionukliden (vgl. Tab. 2.1.) bei isothermer Arbeitsweise ($T_S = 600 \text{ }^\circ\text{C}$) eingesetzt wurden.

Die Retentionszeiten aller verflüchtigten Elemente sind wie die Ver-

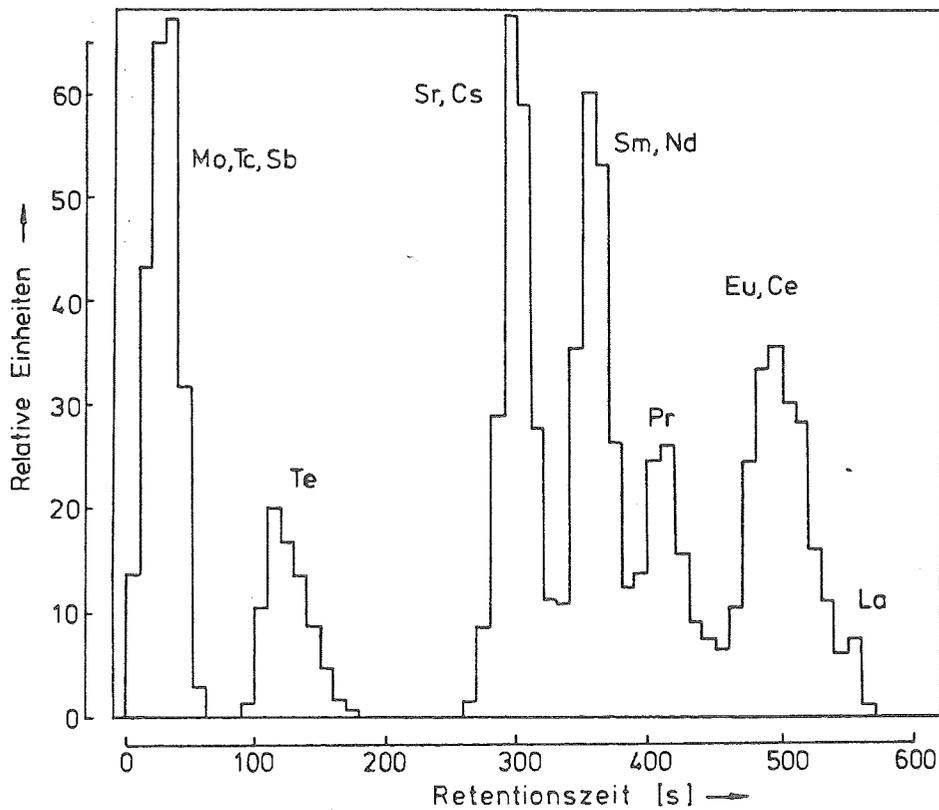


Abb. 3.5. Gaschromatogramm einiger Spaltprodukte und Lanthaniden nach Bromierung mit Br_2/BBr_3 . Säulentemperatur $600 \text{ }^\circ\text{C}$, Trägergasdurchfluß 25 ml/min N_2 mit 16 Mol-\% Br_2 und 5 Mol-\% BBr_3 . Weitere Versuchsbedingungen s. Text.

flüchtigkeitsraten in Tab. 3.1. mit den Schmelz- und Siedepunkten der Bromide korreliert. So sind die Bromide des Molybdäns, Technetiums und des Antimons leichtflüchtig (zum Beispiel Siedepunkt des SbBr_3 280 °C) und bilden bei einer Retentionszeit von nur 90 s einen gemeinsamen Elutionspeak, in dem noch ca. 10 % des durch den Gasjet angelieferten Jods enthalten ist.

Tellur wird wegen des höheren Siedepunktes des TeBr_4 gut von diesen Elementen separiert.

Die Schmelzpunkte der Lanthanidenbromide weisen beim Samarium ein Minimum auf (Tab. 3.1., Seite 29). Dementsprechend werden Ytterbium, Terbium und Yttrium, soweit diese Elemente unter den Versuchsbedingungen überhaupt verflüchtigt werden (Tab. 3.1.), bereits in der Trennsäule abgeschieden, was durch eine γ -Messung der Quarzfällung bestätigt wurde. Samarium und Neodym werden zuerst eluiert, dann folgen die übrigen Lanthaniden mit steigendem Schmelzpunkt der Bromide. In diese Reihenfolge fügen sich auch die Bromide des Strontiums und Cäsiums ein (Schmelzpunkt 643 bzw. 636 °C), die vor den Lanthaniden die Trennsäule verlassen.

Die Transportverluste in der Trennsäule sind umso größer, je höher die Schmelzpunkte der dreiwertigen Lanthanidenbromide sind: Samarium und Neodym werden zu 83 bzw. 80 % in der Aktivkohlefalle wiedergefunden, Prasodym zu 63, Europium mit 56, Cer mit 30 und Lanthan mit 4 % Ausbeute. Lanthaniden, deren Bromide oberhalb 783 °C schmelzen, werden unter den Versuchsbedingungen nicht transportiert.

Dieser sehr deutliche Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Verflüchtigungsverhalten ist ein empirischer Befund, der auch bei thermochromatographischen Experimenten in Erscheinung tritt: Die Chloride vieler trägerfreier Elemente wurden bei 920 °C verflüchtigt, obwohl deren Siedepunkte zum Teil erheblich höher lagen (16). Die hierbei gefundenen Abscheidungstemperaturen entsprachen ebenfalls ungefähr den Schmelzpunkten der mit größter Wahrscheinlichkeit gebildeten Verbindungen.

Es sei darauf hingewiesen, daß in diesem speziellen Fall die Lanthaniden nicht -wie bei anderen elutionschromatographischen Methoden- in der Reihenfolge fallender Atommassen, also steigender Ionenradien infolge der Lanthanidenkontraktion, die Trennsäule verlassen. Da die Elution streng nach der Reihenfolge abnehmender Flüchtigkeit der Bromide er-

folgt, kann man daraus schließen, daß keine Komplexbildung mit der starken Lewis-Säure BBr_3 (zum Beispiel des Typs $LnBr_3 \cdot BBr_3$) stattgefunden hat.

Andererseits konnte auf den BBr_3 -Zusatz nicht verzichtet werden, da sonst überhaupt keine Abscheidungen von Lanthanidenbromiden in der Aktivkohlefaller beobachtet wurden.

3.2.2.2. Auftrennung mit temperaturprogrammierter Gaschromatographie

In Abb. 3.6. ist ein Gaschromatogramm dargestellt, das unter gleichen Versuchsbedingungen erhalten wurde, jedoch mit einem Temperaturprogramm.

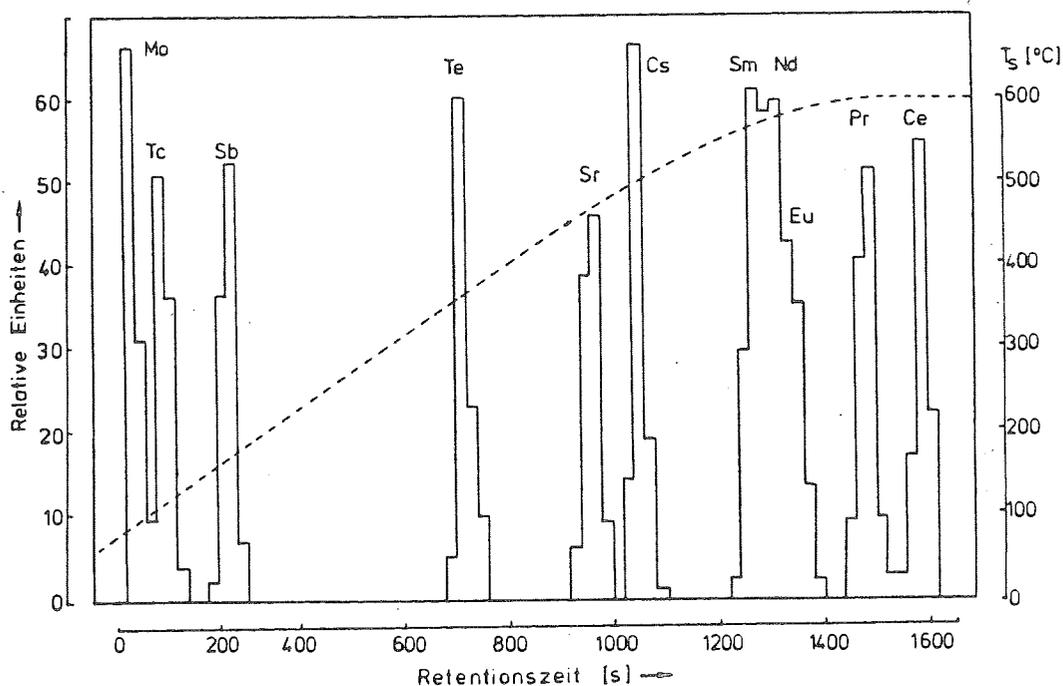


Abb. 3.6. Temperaturprogrammiertes Gaschromatogramm einiger Spaltprodukte und Lanthaniden nach Bromierung mit Br_2 / BBr_3 . Temperaturanstiegsrate bis $T_s = 459$ °C 30 °C/min, dann langsamer. Versuchsparameter wie bei Abb. 3.5. angegeben.

Der ebenfalls dargestellte zeitliche Temperaturverlauf gilt oberhalb 459 °C nur näherungsweise, da der Gaschromatograph nur bis $T_S = 459$ °C mit einer linearen Temperaturanstiegsrate programmierbar ist.

Da die Lanthaniden erst eluiert werden, wenn die Maximaltemperatur praktisch erreicht ist, erhält man keine signifikante Verbesserung ihrer Auftrennung. Dagegen werden die leichter flüchtigen Elemente, die während des Temperaturanstiegs die Säule verlassen, deutlich besser aufgetrennt. Die Reihenfolge der getrennten Elemente bleibt gegenüber Abb. 3.5. gleich, dagegen wird die Analysendauer um ca. 3,5 min verlängert.

Um die Verflüchtigung und gaschromatographische Auftrennung der Lanthanidenbromide zu verbessern, müssen höhere Säulentemperaturen -eventuell mit Temperaturprogrammierung- gewählt werden, was mit großem experimentellen Aufwand verbunden ist. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von leichter flüchtigen Lanthanidenverbindungen, damit der Arbeitsbereich des Gaschromatographen besser ausgenutzt werden kann.

3.3. Vergleich mit Aktinidenbromiden

Das Verhalten von Aktinidenelementen unter diesen Versuchsbedingungen läßt sich analog zu den bisherigen Ergebnissen anhand der Schmelzpunkte ihrer Bromide abschätzen. Dies ist jedoch schwierig, weil die Schmelzpunkte der dreiwertigen Bromide nicht alle bekannt sind oder andere Wertigkeitsstufen vorliegen (Tab. 3.2.).

Die Elutionsfolge der Aktiniden, die man aufgrund dieser Werte erwarten kann, entspricht im wesentlichen derjenigen ihrer homologen Lanthaniden und ist noch abhängig von der Wertigkeitsstufe des Aktinidenbromids. Geht man von den Bromiden der jeweils stabileren Oxidationsstufe aus, so sollte Curium zuerst eluiert werden, gefolgt von Neptunium, Uran, Protaktinium, Thorium und Aktinium. Am(III) und Pu(IV) sind aufgrund fehlender Temperaturangaben nicht einzuordnen. Bei Bildung von PuBr_3 sollte dieses zusammen mit ThBr_4 die Säule verlassen. Die Situation bei den Bromiden der höheren Aktiniden ist wegen fehlender Literaturdaten

Tab. 3.2. Schmelzpunkte einiger Aktinidenbromide

Verbindung	Schmelzpunkt (°C)	Ref.
AcBr ₃	Sublimation bei 800 °C	(72)
ThBr ₄	679	(82)
PaBr ₅	556	(83)
UBr ₃	730	(82)
UBr ₄	519	(82)
NpBr ₄	464	(82)
PuBr ₃	681	(82)
AmBr ₃	Sublimation	(72)
CmBr ₃	400	(82)
BkBr ₃	flüchtig bei 800 °C	(84)
CfBr ₃	Sublimation bei 785 °C	(94)

schwierig einzuschätzen. Lediglich beim Berkelium und Californium wird eine wieder abnehmende Flüchtigkeit der dreiwertigen Bromide angedeutet, ähnlich wie in der Lanthanidenreihe.

Damit würde, abweichend von allen anderen elutionschromatographischen Methoden für Aktinidentrennungen, Curium als erstes Element die Säule verlassen, danach die leichteren Aktiniden in der oben angegebenen Reihenfolge. Erst nach der Elution des Thoriums würden die Transcurium-elemente folgen, deren wahrscheinliche Reihenfolge nicht angegeben werden kann.

4. DAS CHLORWASSERSTOFF/ALUMINIUMTRICHLORID-SYSTEM

4.1. METALLCHLORIDE IN DER GASPHASE

Die meisten Metalle des Periodensystems bilden schwerflüchtige Chloride mit Siedepunkten zwischen 500 und 2000 °C. Dies gilt für die Elemente der ersten und zweiten Hauptgruppe, Lanthaniden, Aktiniden und viele d-Übergangselemente. In der Gasphase liegen meist dimere Homöokomplexe vor, die sich wegen ihrer Schwerflüchtigkeit nur unter hohem apparativen Aufwand gaschromatographisch trennen lassen(85).

Dieser Neigung der Chloride zur Dimerisierung entspricht auch die Bildung von Heterokomplexen zwischen unterschiedlichen Metallchloriden (86). Einige dieser Heterokomplexe, insbesondere diejenigen mit Aluminiumtrichlorid (37, 87, 88), Eisen(III)-chlorid(88, 89) und Uran(IV)-chlorid (38) sublimieren bereits bei Temperaturen unterhalb 500 °C; damit ist deren Auftrennung in einem Gaschromatographen prinzipiell möglich.

Die Existenz eines Gasphasenkomplexes der Summenformel $NdAl_3Cl_{12}$ oder $NdAl_4Cl_{15}$ wurde durch Dampfdruckerniedrigung des Neodymchlorids bei Anwesenheit von Aluminiumtrichlorid sowie auf spektroskopischem Wege nachgewiesen (37). $AlCl_3$ -Gasphasenkomplexe einiger Lanthaniden und Aktiniden wurden gaschromatographisch aufgetrennt (46, 47), wobei Retentionszeiten zwischen 10 und 50 min resultierten.

Im folgenden werden Versuche zur Herstellung und gaschromatographischen Auftrennung von $AlCl_3$ -Gasphasenkomplexen einiger Lanthaniden und Spaltprodukte des ^{235}U beschrieben, wobei eine Optimierung hinsichtlich der Schnelligkeit des gesamten Verfahrens im Vordergrund stand.

4.2. DARSTELLUNG DER ALUMINIUMTRICHLORID-GASPHASEN-KOMPLEXE

4.2.1. Experimentelles

Die zu untersuchenden Nuklide wurden entweder durch Neutronenaktivierung oder aus der Spaltung des ^{235}U mit thermischen Neutronen erhalten (s. Abschnitt 2.1., Seite 17). Die Dotierung des Quarzwattepstopfens erfolgte analog dem Verfahren, wie es in Abschnitt 3.1.1. beschrieben wurde; hier wurde mit konzentrierter Salzsäure mehrfach abgeraucht und unter einem getrockneten HCl-Strom getrocknet.

Mit der in Abb. 4.1. dargestellten Apparatur wurden die AlCl_3 -Gasphasenkomplexe hergestellt. Die Verflüchtigungsraten und -ausbeuten sowie die zeitliche Dauer dieser Umsetzung wurden als Funktion der

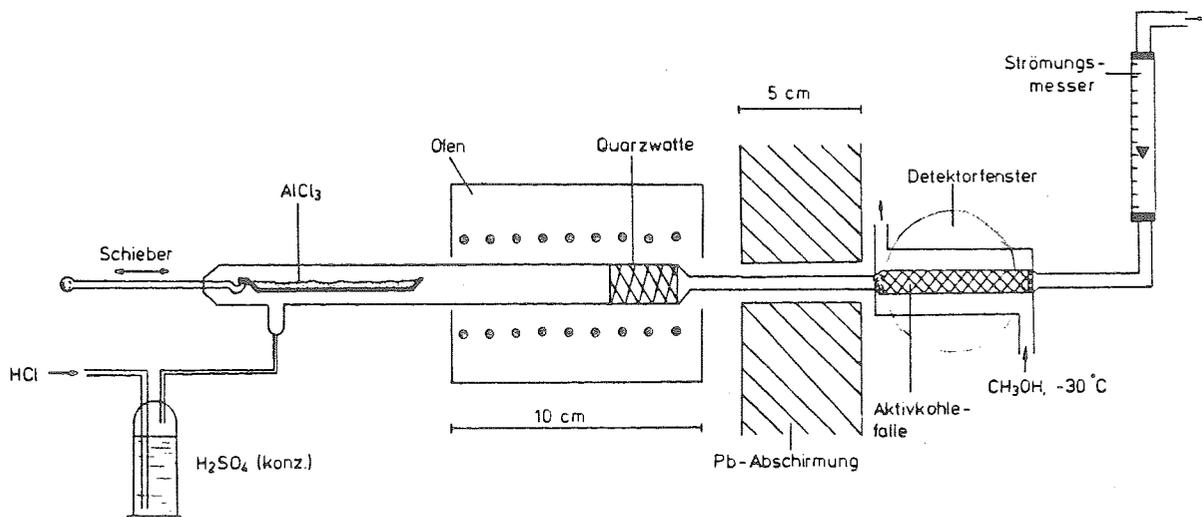


Abb. 4.1. Experimentelle Anordnung zur Verflüchtigung von Metallchloriden durch Komplexbildung mit Aluminiumtrichlorid.

Ofentemperatur und des Gasdurchflusses bestimmt.

Zur Verflüchtigung der Metallchloride wurde das vorbereitete Quarzrohr in die Apparatur eingesetzt und ca. 0,5 g AlCl_3 in einem Porzellanschiffchen in der dargestellten Weise vorgelegt. Getrockneter Chlorwasserstoff durchströmt die Apparatur bei einem Durchfluß von meistens 20 ml/min. Wird das Porzellanschiffchen mit dem Schieber in den Rohröfen geschoben, sublimiert das Aluminiumtrichlorid sofort und wird mit dem Gasstrom durch die Quarzwatte geführt. Mit den auf dem Quarzwattepfropfen befindlichen Chloriden bilden sich flüchtige Gasphasenkomplexe, die in der Aktivkohlefalle in der bereits beschriebenen Weise gemessen werden.

Versuche mit trägerfreien Lanthaniden wurden auch mit der folgenden Methode durchgeführt: Mit Hilfe eines Thermochromatographiesystems, das mit dem KCl/N_2 -Gasjet verbunden war, wurden Lanthanidenisotope aus der Spaltung des ^{235}U in Form ihrer Chloride in einem 10 cm langen (2 mm Innendurchmesser) Quarzröhrchen abgeschieden. Dieses Quarzröhrchen, dessen innere Oberfläche durch eine Quarzpulverschüttung vergrößert war, wurde in die Apparatur anstelle der Quarzwatte (Abb. 4.1.) eingesetzt und die Verflüchtigung wie beschrieben durchgeführt.

4.2.2. Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Verflüchtigungsraten sind in Tab. 4.1. zusammengestellt. Die Schmelz- und Siedepunkte der einfachen Chloride (72) sind zum Vergleich mit angegeben.

Da die Chloride der Elemente der ersten, zweiten und dritten Hauptgruppe des Periodensystems alle schwerflüchtig sind, werden die beobachteten hohen Verflüchtigungsraten auf eine Komplexbildung mit dem Aluminiumtrichlorid zurückgeführt.

In der Literatur finden sich Hinweise auf eine Komplexbildung durch Aluminiumtrichlorid, die auch bei ein- und zweiwertigen Elementen zu beobachten waren. So fand Dewing (90), daß die Gasphase über einer NaCl -Schmelze mit 50 Mol-% AlCl_3 oberhalb 550 °C Natrium enthält. Auch zweiwertige Elemente zeigten erhöhte Flüchtigkeit bei Zusatz von Aluminiumtrichlorid (89). Als Erklärung wurde die Bildung von Aluminaten der

Tab. 4.1. Verflüchtigungsraten der untersuchten Metallchloride unter Zusatz von AlCl_3 in die Gasphase. Ofentemperatur $900\text{ }^\circ\text{C}$, Gasdurchfluß 20 ml/min HCl .

Element und Wertigkeit	Schmelzpunkt ^{a)} (MeCl_x) ($^\circ\text{C}$)	Siedepunkt ^{a)} (MeCl_x) ($^\circ\text{C}$)	Verflüchtigungsrates ^{b)} (%)	t_{75} ^{c)} (s)
Cs(I)	645	1290	56	6-9
Sr(II)	875	1250	65	3-6
Ba(II)	963	1560	67	3-6
La(III)	860	1000	73	≤ 3
Ce(III)	848	1727	75	3-6
Pr(III)	786	1700	79	3-6
Nd(III)	784	1600	84	≤ 3
Sm(III)	678	zersetzlich	87	≤ 3
Eu(III)	850	--	87	≤ 3
Gd(III)	609	--	87	≤ 3
Tb(III)	588	--	87	≤ 3
Y(III)	721	1507	92	3-6
Yb(III)	865	--	95	3-6
Sb(III)	273	283	65	≤ 3
Te(IV)	224	380	58	3-6
Mo(V)	194	268	80	3-6
Tc	--	--	83	≤ 3

a) gemäß Ref. (72)

b) Sättigungswert

c) Zeitspanne zum Erreichen einer 75 %-igen Verflüchtigung

Form $\text{Me}^{\text{I}}\text{AlCl}_3$ (90, 91) bzw. $\text{Me}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{Cl}_8$ (89) angenommen. Für Lanthaniden wurde die Existenz von Gasphasenkomplexen des Typs $\text{Me}^{\text{III}}\text{Al}_3\text{Cl}_{12}$ und $\text{Me}^{\text{III}}\text{Al}_4\text{Cl}_{15}$ bereits nachgewiesen (37).

Die Chloride des Tellurs und des Antimons sind auch ohne Komplexbildung unter den Versuchsbedingungen flüchtig (s. Tab. 4.1.). Für die Elemente Molybdän und Technetium können neben der Bildung von einfachen Chloriden auch Oxichloride zur Verflüchtigung geführt haben (16, 92).

In der letzten Spalte von Tab. 4.1. ist die Zeitspanne angegeben, innerhalb der nach Verdampfen des Aluminiumtrichlorids 75 % der verflüchtigten Aktivität in der Aktivkohleprobe nachgewiesen wurden. Demnach ist die Umsetzung der Chloride mit Aluminiumtrichlorid um einen Faktor 2-3 schneller als die Verflüchtigung der Bromide mit Brom/Bortribromid.

Die Abhängigkeit der Verflüchtigungsrate von der Ofentemperatur und der Form, in der die Lanthanidchloride vorliegen, zeigt Abb. 4.2. am

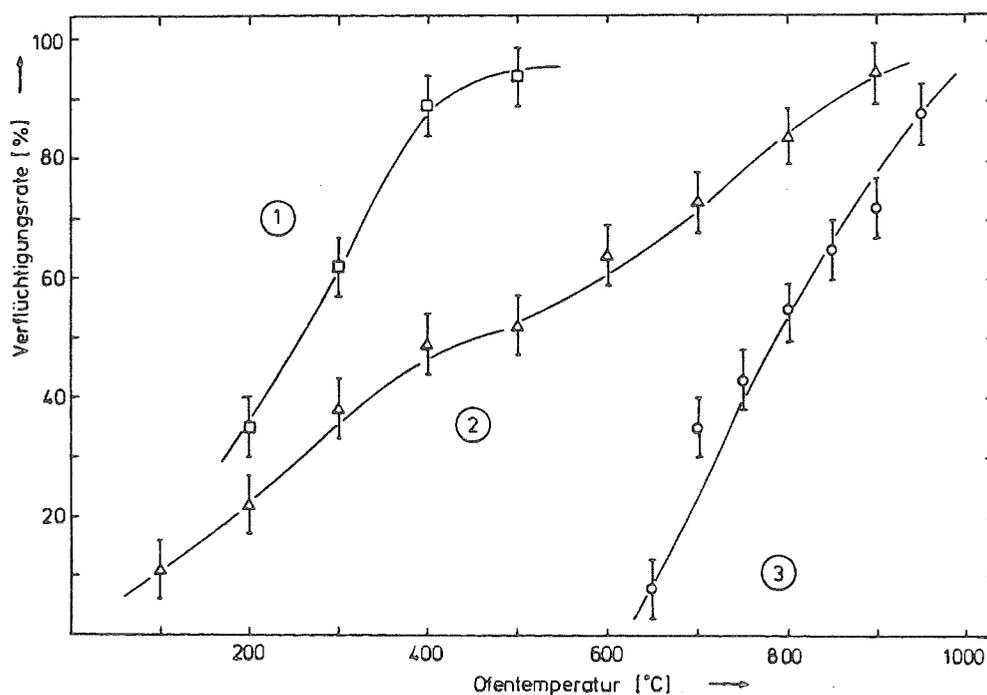


Abb. 4.2. Die Verflüchtigung des Praseodyms mit Aluminiumtrichlorid und 20 ml/min Chlorwasserstoff als Funktion der Ofentemperatur in trägerfreier Form (1), in wägbaren Mengen (2) und trägerfrei an die KCl-Cluster des Gasjets gebunden (3).

Setzt man trägerfreies Praseodym ein, das in einer thermochromatographischen Säule abgeschieden wurde, ist auf jeden Fall ein hoher Überschuß an Aluminiumtrichlorid vorhanden und die Verflüchtigung ist bei 400 °C bereits vollständig (Kurve 1). Bei wägbaren Mengen nimmt die Verflüchtigungsrate fast linear mit der Ofentemperatur zu (Kurve 2). Wie schon bei der Verflüchtigung der Bromide beobachtet, wird trägerfreies Praseodym, das noch an den KCl-Clustern des Gasjets haftet, erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen (>700 °C) freigesetzt. (Kurve 3). Eine Abhängigkeit der Verflüchtigungsrate vom Gasdurchfluß des Chlorwasserstoffs konnte nicht festgestellt werden. Oberhalb von 400 ml/min nahm die Sammelausbeute in der Aktivkohlefalle ab, was aber durch stärkere Kühlung wieder ausgeglichen werden konnte.

4.3. GASCHROMATOGRAPHIE DER ALUMINIUMTRICHLORID-GASPHASEN-KOMPLEXE

Durch die oben beschriebene starke Erniedrigung der Verflüchtigungstemperaturen der Lanthanidenchloride wird deren Auftrennung in einem Gaschromatographen bei Temperaturen unterhalb 600 °C ermöglicht. Der Vorteil gegenüber dem Brom/Bortribromid-System ergibt sich vor allem aus den niedrigeren Säulentemperaturen, die den optimalen Arbeitsbereich des Gaschromatographen besser ausnutzen.

Die gleichen Nuklide wie in Abschnitt 2.1. wurden benutzt. Wegen des aggressiven Mediums wurde nur Gas-Festkörperchromatographie mit Quarzpulver als stationärer Phase betrieben.

4.3.1. Experimenteller Aufbau

Die Versuche zur Auftrennung der AlCl_3 -Gasphasenkomplexe wurden mit der Apparatur in Abb. 4.3. durchgeführt. Die Proben wurden auf die Trennsäule in der gleichen Weise aufgegeben wie in Abschnitt 4.2.1. geschildert. Die im Br_2/BBr_3 -System benutzte Trennsäule (Säulenlänge 2 m, Innendurchmesser 4 mm, Füllung Quarzpulver der Korngröße 0,5-0,75 mm) wurde wieder verwendet. Trägergas war in allen Fällen getrockneter Chlorwasserstoff. Da eine Aktivkohlefalle durch das ab-

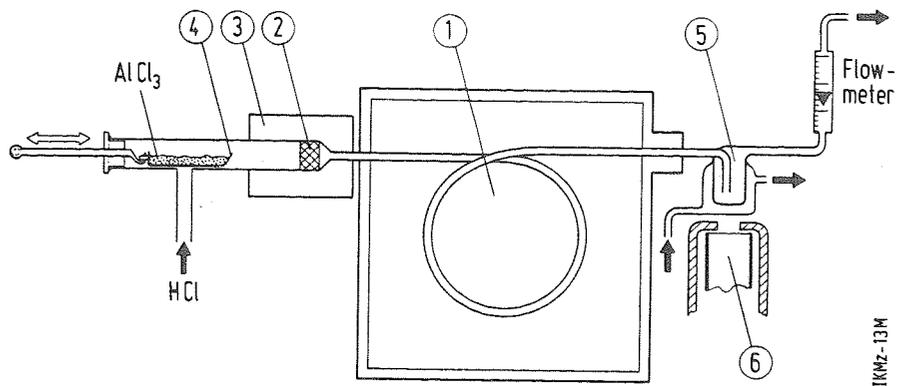


Abb. 4.3. Experimentelle Anordnung zur Auftrennung von $\text{LnCl}_3/\text{AlCl}_3$ -Gasphasenkomplexen. Erläuterungen: 1 Gaschromatograph mit Trennsäule, 2 Quarzwattepfpfen, 3 Rohrofen, 4 Porzellanschiffchen mit Schieber, 5 Kühlfalle, 6 abgeschirmter Ge(Li)-Detektor.

geschiedene Aluminiumtrichlorid sich langsam zusetzte und damit der Gasstrom sich veränderte, wurden die Komplexe hinter der Trennsäule in einer leeren Kühlfalle bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufgefangen.

Da die Versuchsparameter in weiteren Grenzen als beim Br_2/BBr_3 -System variierbar waren, wurde der Einfluß von Trägergasdurchfluß, Trennsäulenlänge und -füllung sowie der Säulentemperatur untersucht.

4.3.2. Einfluß des Trägergasdurchflusses

Die Analysendauer und das Trennvermögen hängen laut Abschnitt 1.3. stark von der Trägergasgeschwindigkeit ab. Zur Optimierung dieser Größen wurde der Trägergasdurchfluß systematisch variiert.

In Abb. 4.4. ist dargestellt, in welchem Maße das Trennvermögen mit

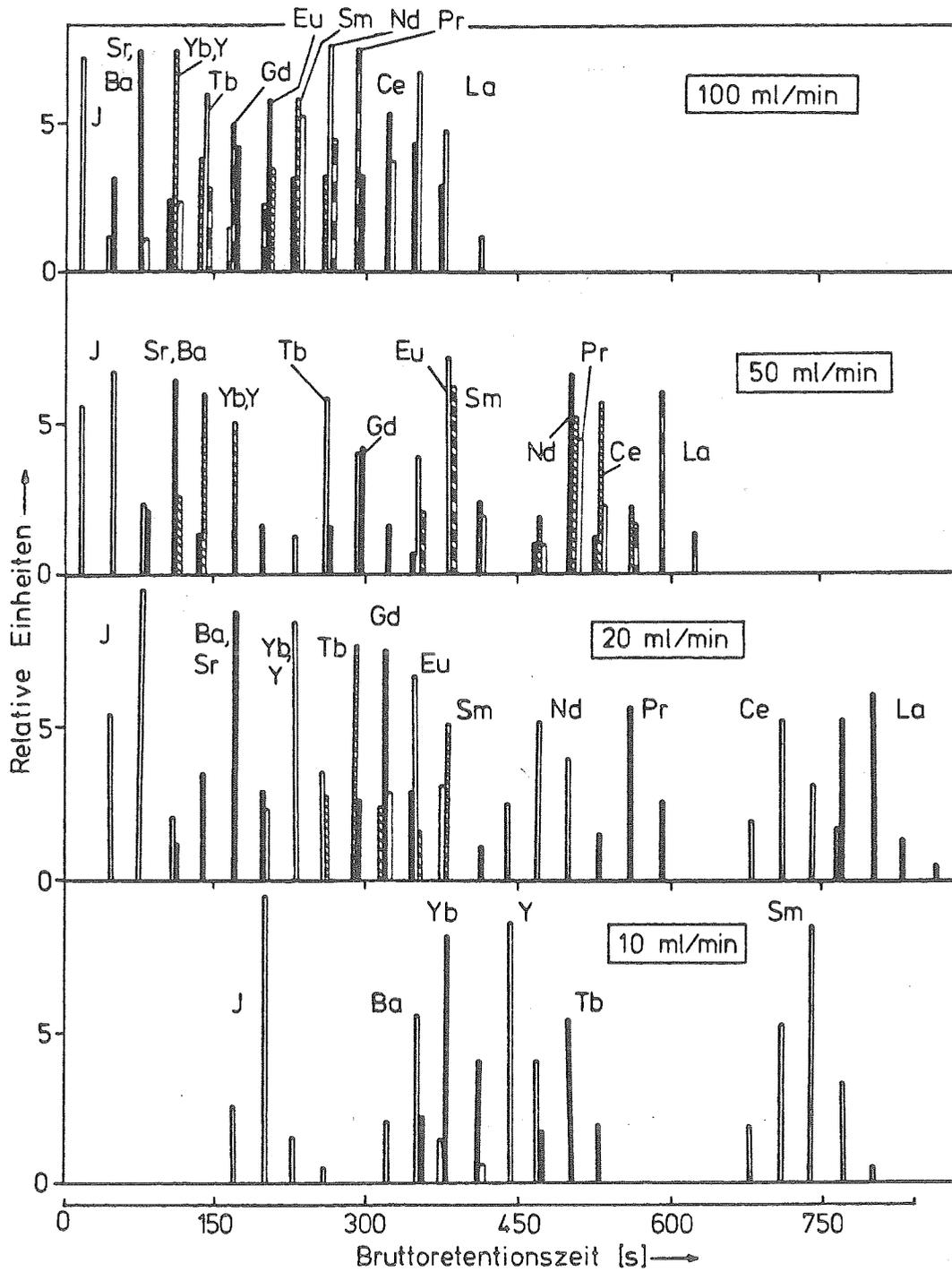


Abb. 4.4. Gaschromatographische Auftrennung der AlCl_3 -Gasphasenkomplexe als Funktion des Trägergasdurchflusses. Trennsäule 2 m lang, 4 mm Innendurchmesser, Füllung Quarzpulver mit 0,5-0,75 mm Korngröße, Säulentemperatur 350 °C. Weitere Versuchsbedingungen s. Text.

steigendem Trägergasdurchfluß abnimmt. Bei einem Gasdurchfluß von 10 ml/min werden nicht mehr alle Elemente innerhalb des dargestellten Zeitintervalls eluiert. Bis das letzte Element (Lanthan) die Säule verläßt, werden hier 32 min benötigt bei guter Auftrennung auch von benachbarten Lanthaniden.

Die aus dem Spaltproduktgemisch des ^{235}U stammenden J-, Tc-, Te-, Mo- und Sb-Isotope sind unter den experimentellen Bedingungen auch ohne Komplexierung mit AlCl_3 flüchtig und werden vor allen anderen Elementen eluiert.

Die Elution der Lanthaniden erfolgt in der Reihenfolge fallender Atommassen. Aufgrund der Lanthanidenkontraktion entspricht dies einer Reihenfolge steigender Ionenradien, in die sich Yttrium an einer dem Holmium entsprechenden Stelle einfügt. Dieses Verhalten ist der abnehmenden Flüchtigkeit der $\text{LnCl}_3/\text{AlCl}_3$ -Gasphasenkomplexe zuzuschreiben, wenn das Zentralion bei gleicher Ionenladung größer wird. Die Stabilität der Komplexe nimmt in der gleichen Reihenfolge ab, was sich in den abnehmenden Ausbeuten in der Aktivkohlefaller vom Ytterbium (90 %) zum Lanthan (71 %) hin äußert (vgl. auch Tab. 4.1., Seite 42).

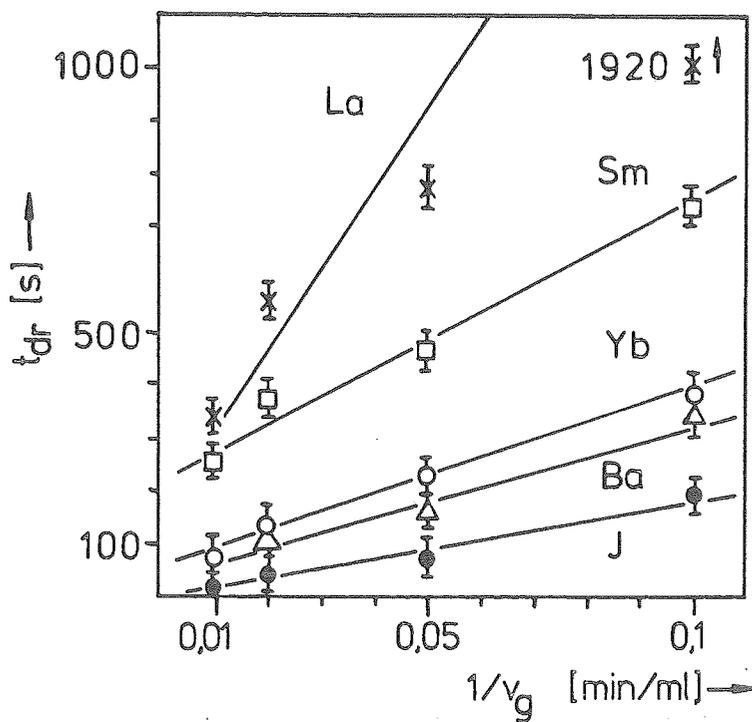


Abb. 4.5. Zusammenhang zwischen Retentionszeiten und Trägergasdurchfluß

Aufgrund der Analysenzeiten und Trennleistungen ist laut Abb. 4.4. ein Gasdurchfluß zwischen 20 und 50 ml/min am geeignetsten. Die Retentionszeiten verhalten sich annähernd proportional zum Kehrwert des Trägergasdurchflusses. Mit Hilfe der Abb. 4.5. können Retentions- und Analysenzeiten für andere Gasdurchflüsse abgeschätzt werden.

4.3.3. Einfluß von Säulenparametern

In dieser Versuchsreihe sollten bei einem Trägergasdurchfluß von 50 ml/min und einer Säulentemperatur von 350 °C die Säulenparameter so verändert werden, daß das Trennvermögen bei einer Analysendauer von ca. 10 min noch verbessert wird.

Da die Analysendauer annähernd proportional zur Säulenlänge ist, müssen längere Trennsäulen mit grobkörnigem Material oder kürzere Säulen mit feinkörnigem Material gefüllt werden, wenn die Trennleistung nicht wesentlich verschlechtert werden soll.

In Abb. 4.6. ist ein Chromatogramm dargestellt, das mit einer Säulenlänge von 4 m bei gleichen Versuchsparametern wie in Abb. 4.4.(b) erhalten wurde.

Die gegenüber den weiter oben beschriebenen Versuchen deutlich verbesserte Auflösung wird durch die verdoppelte Analysendauer von 25 min ermöglicht.

Mit einer 8 m langen Trennsäule, die mit Quarzpulver der Korngröße 1,0-2,0 mm gefüllt war, zeigt das Chromatogramm bei einer Analysendauer von 47 min alle Lanthaniden in deutlich voneinander abgesetzten Peaks. Daraus läßt sich entnehmen, daß zur Auftrennung aller vierzehn Lanthanidenelemente diese Säulenlänge benötigt wird, da die Abstände der Elutionspeaks in Abb. 4.6. zwischen Ytterbium, Yttrium und Terbium zu klein sind, um noch zusätzlich die Elemente Thulium, Erbium und Dysprosium aufnehmen zu können.

Kürzere Säulenlängen als 2 m führten auch mit Füllungen kleinerer Korngröße (0,30-0,43 mm) nicht zu wesentlich verbesserten Auftrennungen. Durch Tailing trat Peakverbreiterung ein, was auf eine zu breite Verteilung in der Korngröße der Quarzpulverfüllung schließen läßt. Durch Verminderung

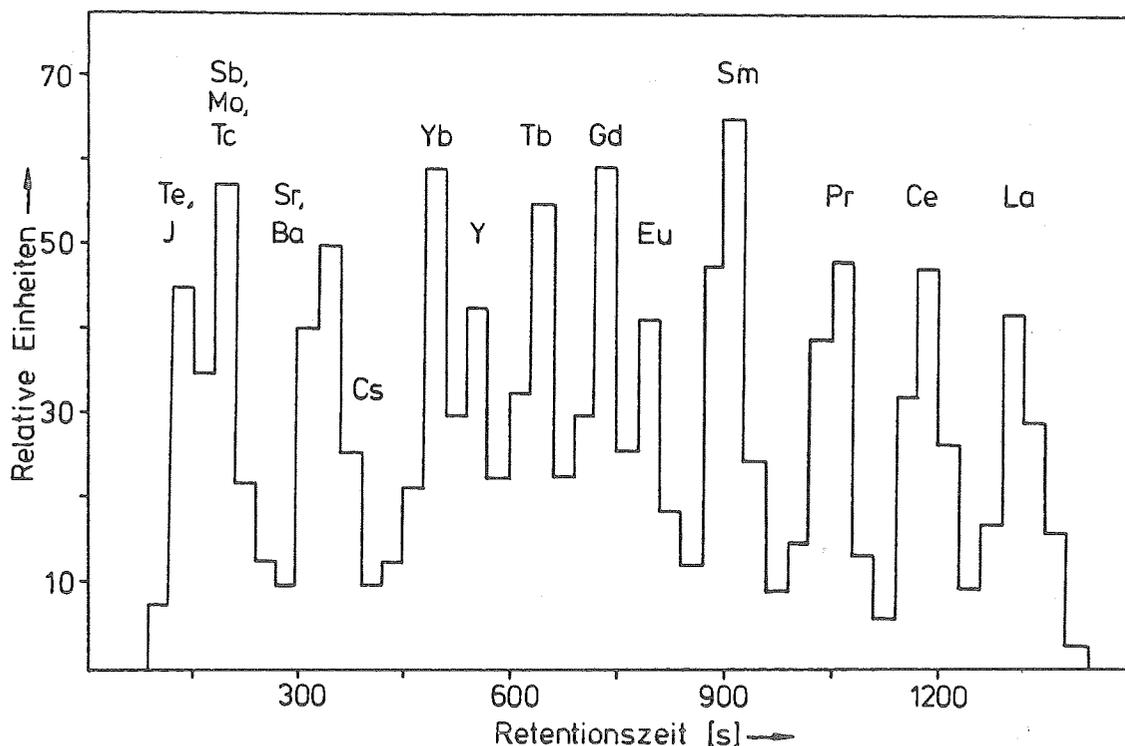


Abb. 4.6. Gaschromatographische Auftrennung der AlCl_3 -Gasphasenkomplexe. Säulenlänge 4 m, Füllung Quarzpulver der Korngröße 0,5-0,75 mm, Säulentemperatur 350 °C, Trägergasdurchfluß 50 ml/min HCl .

des Trägergasdurchflusses auf 20 ml/min konnte dies zwar teilweise ausgeglichen werden; die Analysendauer erhöhte sich aber auf 17 min bei immer noch schlechterer Auflösung als in Abb. 4.6..

4.3.4. Einfluß der Säulentemperatur

Mit höherer Säulentemperatur liegt das Adsorptionsgleichgewicht zunehmend auf der Seite der Gasphase. Die Aufenthaltsdauer einer verdampften Substanz in der Gasphase wird größer und damit ihre Retentionszeit kleiner.

Die Abhängigkeit des Retentionsvolumens V_R von der Säulentemperatur T_S ist durch eine Gleichung der Form

$$\ln V_R = - \frac{A}{R \cdot T_S} + B$$

gegeben, die in Abschnitt 1.4., Seite 14, abgeleitet wurde. A und B sind Konstanten, wobei A im vorliegenden Fall die Adsorptionsenthalpie der $\text{LnCl}_3 / \text{AlCl}_3$ -Gasphasenkomplexe an einer Quarzoberfläche darstellt.

Aus Tab. 4.2. kann man die Retentionszeiten und -volumina der La-, Sm- und Yb-Gasphasenkomplexe mit AlCl_3 bei verschiedenen Säulentemperaturen entnehmen.

Tab. 4.2. Retentionszeiten und -volumina einiger ausgewählter $\text{LnCl}_3 / \text{AlCl}_3$ -Gasphasenkomplexe bei verschiedenen Säulentemperaturen. Trennsäule wie in Abb. 4.4., Trägergasdurchfluß 20 ml/min HCl. Angegeben sind die Peakmaxima.

T_S (°C)	Lanthan		Samarium		Ytterbium	
	t_r (s)	V_R (ml)	t_r (s)	V_R (ml)	t_r (s)	V_R (ml)
200	860	---	410	137	280	93
300	830	277	400	133	240	80
350	800	267	380	127	210	70
400	760	253	350	117	200	67
450	710	237	340	113	190	63
500	670	223	290	97	190	63
600	650	217	280	93	180	60

Die dargestellten Werte zeigen, daß die Abhängigkeit der Retentionszeiten von der Säulentemperatur gering ist. Dementsprechend ergeben sich aus den Auftragungen gemäß obiger Gleichung sehr kleine Adsorptionsenthalpien (Abb. 4.7.), deren Werte sich für die einzelnen Lanthaniden-elemente innerhalb der Fehlergrenzen nicht unterscheiden. Im einzelnen wurden gemessen:

$\text{LaCl}_3(\text{AlCl}_3)_x$	- $4,2 \pm 0,3$ kJ/mol
$\text{SmCl}_3(\text{AlCl}_3)_x$	- $4,1 \pm 0,4$ kJ/mol
$\text{YbCl}_3(\text{AlCl}_3)_x$	- $3,4 \pm 0,4$ kJ/mol

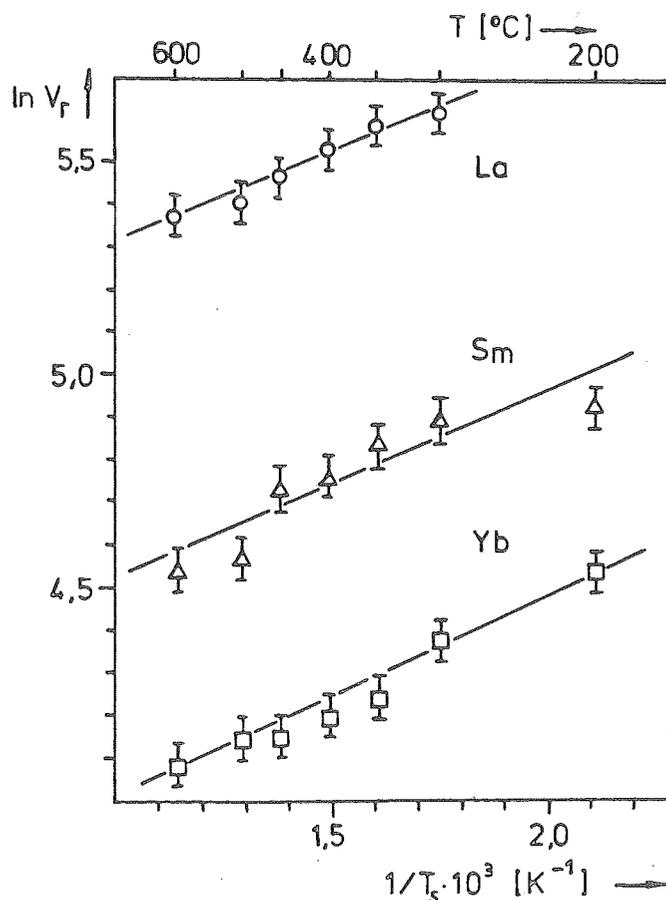


Abb. 4.7. Experimentell bestimmte Abhängigkeit des Retentionsvolumens von der Säulentemperatur

Die beobachteten kleinen Werte der Adsorptionsenthalpie sowie deren geringe Unterschiede werden durch die Koordination der Lanthanidenchloride durch das Aluminiumtrichlorid und der damit verbundenen

Maskierung ihrer Eigenschaften verursacht. Die Adsorptionenthalpien der Lanthanidenchloride an Quarz, die mit einer thermochromatographischen Methode ermittelt wurden, sind sehr viel größer. So wurden für LaCl_3 215 und für YbCl_3 192 ± 2 kJ/mol gefunden (95). Für ein wahrscheinlich vierwertiges Cerchlorid ergaben sich 209 ± 49 kJ/mol (16). Gaschromatographisch bestimmte Adsorptionenthalpien für viele Chloride von d-Übergangselementen und einigen Hauptgruppenelementen liegen in einem Bereich zwischen 50 und 150 kJ/mol (27, 96).

Bei Steigerung der Säulentemperatur von 200 auf 600 °C erhält man bei Verkürzung der Analysendauer um nur 3 min eine wesentlich verschlechterte Auflösung (Abb. 4.8.).

4.3.5. Kombination von Thermochromatographie und temperaturprogrammierter Gaschromatographie

4.3.5.1. Thermochromatographische Vortrennung

Um Störungen durch unerwünschte Nuklide bei der Analyse komplexer Gemische von Kernreaktionsprodukten möglichst klein zu halten, ist eine der Gaschromatographie vorgeschaltete Gruppentrennung der Lanthaniden oder Aktiniden von Vorteil. Als eine schnelle Methode bietet sich hierfür die Thermochromatographie an.

Hierbei werden die durch den KCl/N_2 -Gasjet angelieferten Spaltprodukte des ^{235}U in einer Trennsäule, der ein negativer, linearer Temperaturgradient anliegt, und in einer nachgeschalteten Aktivkohlefalle stationär abgeschieden (16). Man erhält ein inneres Chromatogramm mit für die einzelnen Elemente charakteristischen Abscheidungs-zonen, wofür in Abb. 4.9. (Seite 54) ein Beispiel dargestellt ist. Die Lanthaniden werden hierbei nicht aufgetrennt, sondern bilden einen gemeinsamen Adsorptionspeak.

Die thermochromatographische Säule war an der Adsorptionszone der Lanthaniden durch zwei Schliffverbindungen unterbrochen, so daß man diesen Säulenabschnitt entnehmen und einer weiteren Auftrennung durch Gaschromatographie zuführen konnte.

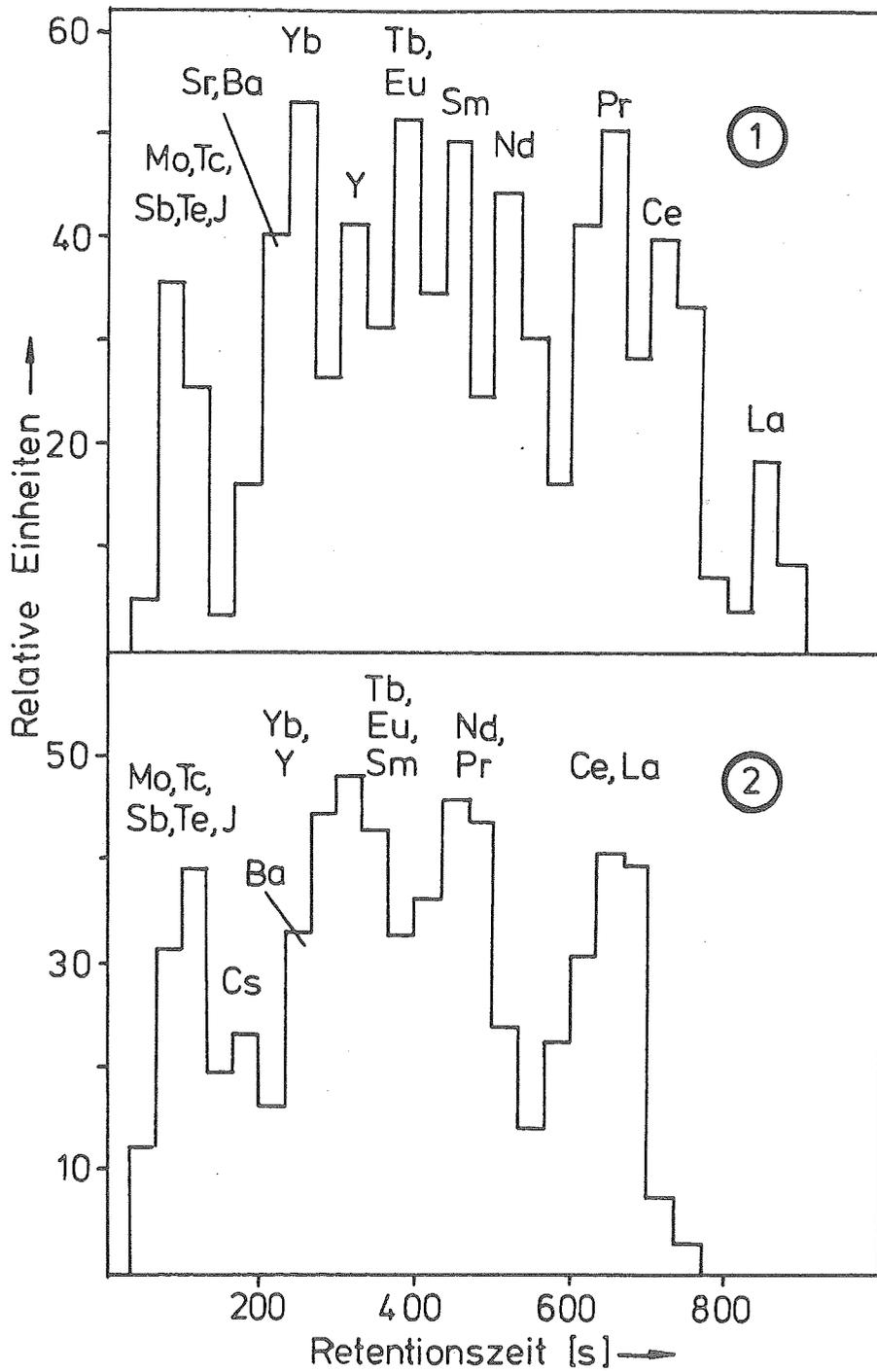


Abb. 4.8. Gaschromatographische Trennung von AlCl_3 -Gasphasenkomplexen bei $T_s = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ (1) und $T_s = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ (2). 2 m lange Quarzsäule mit 4 mm Innendurchmesser, Quarzpulverfüllung 0,5-0,75 mm, Trägergasdurchfluß 20 ml/min HCl.

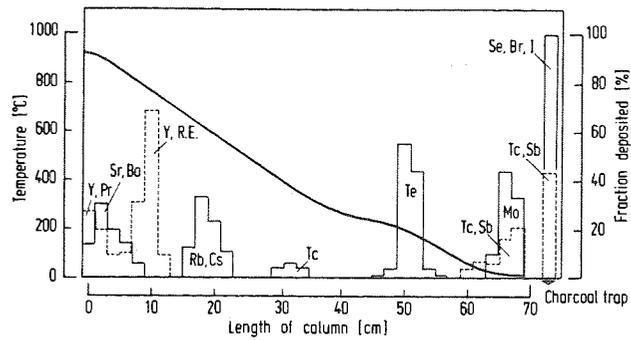


Abb. 4.9. Elementverteilung in einer thermochromatographischen Säule mit 6 Vol.-% HCl im Trägergas N₂. Temperatur am Säulen­anfang 920 °C, Temperaturgradient -16,5 K/cm, Säulen­füllung Quarz­pulver der Korngröße 64 Maschen/cm², Gasdurchfluß 1,2-1,6 l/min, Versuchsdauer 15 min.

Nur diese Säulenabschnitte (Länge 8 cm) und der Bereich zwischen der Startposition und der ersten Schliffverbindung waren mit Quarz­pulver der Korngröße 0,3-0,43 mm gefüllt; die übrige Trennsäule (Quarzrohr mit 4 mm Innendurchmesser) blieb leer. Dadurch wurde erreicht, daß

- die Adsorptionszone der Lanthaniden möglichst kurz gehalten wurde,
- die unter diesen Bedingungen schwerer flüchtigen Erdalkalien besser zurückgehalten wurden und
- alle leichter flüchtigen Spaltproduktchloride möglichst weit transportiert wurden.

Die Säulenabschnitte, die 38-76 % der mit dem Gasjet transportierten Lanthaniden, ca. 35 % der Erdalkalien und in den meisten Fällen noch bis zu 18 % der Alkali­elemente enthielten (97), wurden zur gaschromatographischen Auftrennung der Lanthaniden in den Rohrofen der Apparatur in Abb. 4.3. eingesetzt.

4.3.5.2. Auftrennung der Lanthaniden nach Vortrennung durch Thermochromatographie

Temperaturprogrammierte Gaschromatographie gestattet die Auftrennung von Stoffgemischen mit großem Siede- bzw. Sublimationsbereich (69). Schwerer flüchtige Stoffe werden zu Beginn des Chromatographievorgangs am Anfang der Trennsäule eingefroren, während die leichter flüchtigen bereits beginnen, durch die Trennsäule zu wandern und somit viel früher eluiert werden.

Da die Flüchtigkeit der AlCl_3 -Gasphasenkomplexe der Alkali- und Erdalkalielemente und die der Lanthaniden möglicherweise sehr unterschiedlich ist, wurde hier temperaturprogrammierte Gaschromatographie angewandt.

Die Probenaufgabe auf die Trennsäule nach Einbau des thermochromatographischen Säulenabschnitts geschahen in der üblichen Weise.

Die Säulentemperatur von anfangs 200 °C wurde mit einer Anstiegsrate von 30 °C/min bis auf 500 °C erhöht, wobei der Temperaturverlauf oberhalb 459 °C nicht exakt linear ist (s. Abb. 3.6., Seite 36).

Zunächst wurde mit einer leeren, 4 m langen Quarzsäule (4 mm Innendurchmesser) eine Auftrennung bei einem Gasdurchfluß von 100 ml/min versucht. Abb. 4.10. zeigt das erhaltene Chromatogramm.

Der zeitliche Temperaturverlauf ist ebenfalls dargestellt. Die Abtrennung der dreiwertigen Elemente von den ein- und zweiwertigen ist vollständig; zum Teil weicht die Reihenfolge, in der die Elemente die Trennsäule verlassen, von der bisherigen ab. Cer wird hier in zwei Fraktionen aufgetrennt, was bereits bei thermochromatographischen Experimenten beobachtet und der Bildung von drei- und vierwertigem Cer zugeschrieben wurde (16).

In einem weiteren Experiment wurde ein anderer Temperaturverlauf gewählt (Abb. 4.11.) und die Trennsäule mit Quarzpulver der Korngröße 0,5-0,75 mm gefüllt. Der Trägergasdurchfluß wurde auf 40 ml/min verringert; wegen des ständig zunehmenden Druckabfalls fiel er während des Versuches auf 15 ml/min ab.

Die unerwünschten Alkalien und Erdalkalien werden wiederum sehr früh

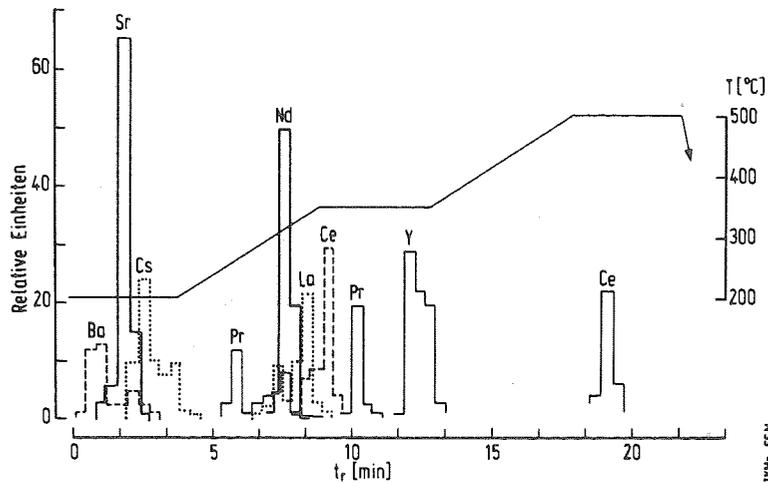


Abb. 4.10. Gaschromatographische Trennung von ^{235}U -Spaltprodukten nach thermochromatographischer Vortrennung. Trennsäule 4 m langes Quarzrohr mit 4 mm Innendurchmesser, Gasdurchfluß 100 ml/min HCl , Temperaturanstiegsraten jeweils 30 °C/min.

bei der Starttemperatur eluiert.

Die Lanthaniden verlassen jetzt streng in der Reihenfolge steigender Ionenradien Ln^{3+} die Trennsäule. Das Trennvermögen im Bereich der Lanthaniden ist hier aufgrund des kleineren Trägergasdurchflusses, des isothermen Temperaturverlaufs nach Abtrennung der Alkalien und Erdalkalien und der insgesamt niedrigeren Säulentemperatur ($T_s = 350\text{ °C}$) wesentlich verbessert worden. Cer wird nur noch in geringem Maße in zwei Fraktionen aufgetrennt. Die Analysendauer beträgt 32 min; bei Anwesenheit einer größeren Anzahl zu trennender Lanthanidenelemente wird auf jeden Fall eine längere Analysendauer notwendig, wenn das gleiche Trennvermögen erzielt werden soll.

Der gesamte Zeitaufwand für diese Trennungen einschließlich der thermochromatographischen Vortrennung beträgt etwa 45 min. Die erzielten Gesamtausbeuten für Lanthanidenelemente lagen zwischen 21 und 65 %

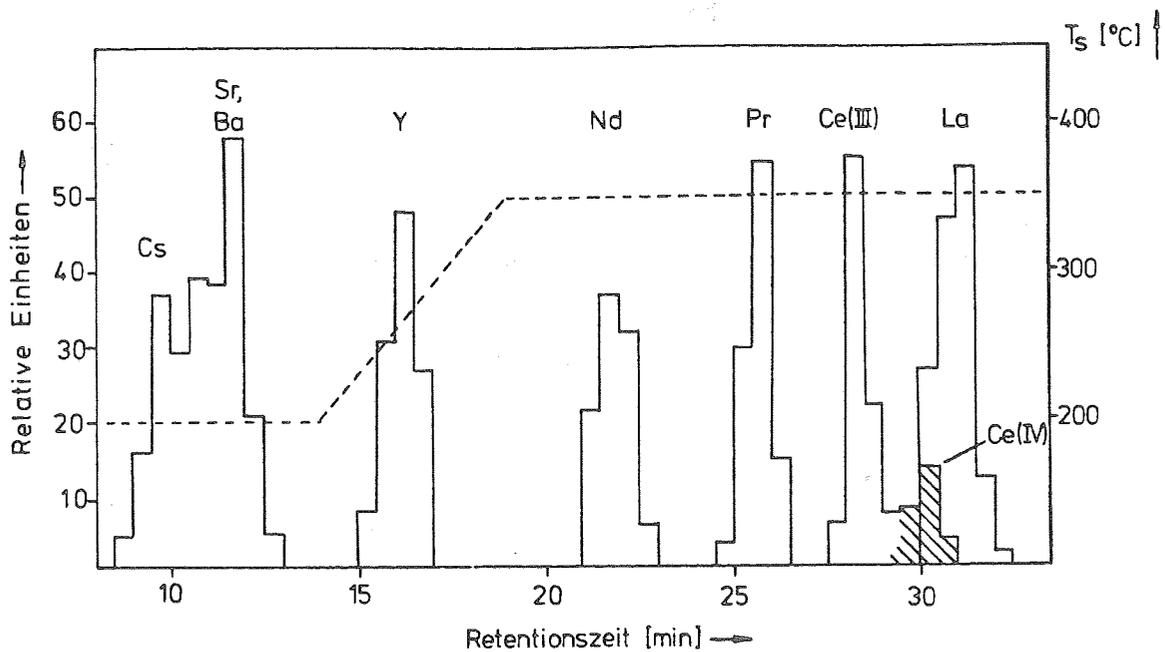


Abb. 4.11. Gaschromatographische Trennung von ^{235}U -Spaltprodukten nach thermochromatographischer Vortrennung. Trennsäule 4 m langes Quarzrohr mit 4 mm Innendurchmesser, gefüllt mit Quarzpulver der Korngröße 0,5-0,75 mm. Gasdurchfluß 40-15 ml/min HCl, Temperaturanstiegsrate 30 °C/min.

und für Erdalkalien und Alkalien zwischen 10 und 24 %, bezogen auf die Aktivitätsmengen, die vom KCl/N₂-Gasjet angeliefert wurden.

4.4. DISKUSSION

Im Gegensatz zur Gaschromatographie der Lanthanidenbromide und bedingt durch die Lanthanidenkontraktion werden die Lanthanidenchloride nach Umsetzung zu Hetero-Gasphasenkomplexen mit Aluminiumtrichlorid in einer Reihenfolge eluiert, die genau der Zunahme der Ionenradien der dreiwertigen Ionen entspricht. Da in der Reihe der Aktiniden

die Ionenradien der dreiwertigen Ionen ebenfalls mit der Ordnungszahl abnehmen, werden auch hier die schwersten Aktiniden, also diejenigen mit den im allgemeinen kürzesten Halbwertszeiten, die Trennsäule zuerst verlassen.

Die angegebenen Analysenzeiten sind deshalb nur dann relevant, wenn wirklich alle Aktinidenelemente aufgetrennt werden sollen. Richtet man sich nach der kürzesten Bruttoretentionszeit des schwersten untersuchten Lanthanidenelements (Ytterbium, $t_{dr} = 4$ min, s. Abb. 4.8.), können mit dieser Methode zum Beispiel noch ^{258}No ($t_{1/2} = 58$ min) und eventuell noch ^{255}No ($t_{1/2} = 3,1$ min) nachgewiesen werden. Da Nobelium vorwiegend zweiwertig auftritt und die zweiwertigen Elemente vor den Lanthaniden eluiert wurden, kann die Bruttoretentionszeit des Ytterbiums als eine obere Grenze für die Elution des Nobeliums betrachtet werden.

Das dem Holmium (bzw. Yttrium) homologe Einsteinium sollte nach ca. 5 min die Trennsäule verlassen, so daß die Isotope ^{246}Es bis ^{256}Es mit Halbwertszeiten zwischen 4,7 min und 472 d noch sicher erfaßt werden können. Ebenso lassen sich für Berkelium, Americium und (dreiwertiges) Plutonium entsprechend den Bruttoretentionszeiten von Terbium, Europium und Samarium eine Aufenthaltsdauer in der Trennsäule von ca. 6-8 min abschätzen, was für die Messung der meisten bekannten Isotope dieser Elemente ausreicht.

Die Aktinidenelemente Plutonium, Neptunium, Uran und Protaktinium bilden ähnliche Gasphasenkomplexe mit AlCl_3 , wie die Lanthaniden (47, 87), jedoch in höheren Wertigkeitsstufen. Die Analogie zwischen diesen Elementen und ihren Homologen ist damit weniger ausgeprägt und eine Abschätzung ihrer Retentionszeiten unter den gegebenen Versuchsbedingungen schwierig. Erst das dem Lanthan homologe Aktinium bildet ein stabiles dreiwertiges Chlorid, das als letztes Element der Aktinidenreihe nach etwa 13 min die Säule verlassen sollte.

Da die Radien der dreiwertigen Aktinidenionen immer etwas größer sind als die der entsprechenden Lanthanidenionen, stellen die abgeschätzten Werte für ihre Retentionszeiten untere Grenzen dar.

Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß die Ausbeuten an radiochemisch reinen Fraktionen sehr stark davon abhängen, inwieweit sich die einzelnen Elutionspeaks der Elemente einander überlappen. Als Faustregel gilt, daß die Peaküberlappungen und damit die Kontaminationen durch be-

nachbarte Elemente zunehmen, je kürzer die Retentionszeiten werden. Die kürzeste Retentionszeit für eine radiochemisch reine Yttrium-Fraktion beträgt 17,3 min (s. Abb. 4.11.). Damit wird die Anzahl der Es-Isotope, die nach der gaschromatographischen Auftrennung noch erfaßt werden können, eingeschränkt, wenn ein hoher Reinheitsgrad erreicht werden soll.

Die temperaturprogrammierte Gaschromatographie mit ihrem breiten Variationsbereich der Säulentemperatur kann zur schnellen Abtrennung von leicht flüchtigen Produkten dienen, wie am Beispiel der Alkali- und Erdalkalielemente gezeigt wurde (Abb. 4.10. und 4.11.). Dagegen können schwerflüchtige Produkte, die nicht gemessen werden sollen, zur Verkürzung der Analysendauer durch schnelles Erhöhen der Säulentemperatur ausgeheizt werden. So würden zum Beispiel alle Aktiniden mit Ordnungszahlen größer als 99 ($\hat{=}$ Es) bei Temperaturen unterhalb 250 °C (Retentionstemperatur des Yttriums bzw. Holmiums, s. Abb. 4.11.) die Trennsäule verlassen. Falls die nachfolgenden leichteren Aktiniden von Californium bis Aktinium aus Zeitgründen nicht mehr aufgetrennt werden sollen, kann dann die Säulentemperatur möglichst schnell erhöht werden. Die Elution dieser Elemente erfolgt dann schneller und die Analysendauer wird verkürzt. Ein Austausch der Trennsäule nach jeder Probenaufgabe ist nicht notwendig.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Säulentemperatur, nachdem die interessierenden Fraktionen die Säule verlassen haben, schnell abzusenken, wobei schwerflüchtige Produkte in der Säule zurückbleiben. Bei dieser Methode muß die Trennsäule nach jedem Experiment ausgetauscht werden.

5. HERSTELLUNG FLÜCHTIGER LANTHANIDENCHELATE AUS β -DIKETONEN

5.1. FLÜSSIG-FLÜSSIG EXTRAKTION

Eine weitere Möglichkeit, Lanthaniden, Aktiniden und auch andere Elemente bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zu verflüchtigen, ist deren Umsetzung zu Chelatkomplexen mit β -Diketonen. Lanthaniden- β -diketonate haben im allgemeinen eine bemerkenswert hohe thermische Stabilität und können daher bei Temperaturen verflüchtigt werden, die sich mit handelsüblichen Gaschromatographen erreichen lassen (35). Als Komplexbildner wurden bisher die verschiedensten β -Diketone R_1 -CO-CH₂-CO-R₂ (mit R₁, R₂ zum Beispiel Methyl-, Trifluormethyl-, Thenoyl- oder Pivaloylrest) verwendet (98).

Die Darstellung der β -Diketonate geschah meistens nach einem Extraktionsverfahren, das einen synergistischen Effekt mit Phosphorsäureestern ausnutzt und zu Lanthanidenkomplexen mit gemischten Liganden führt. Diese Methode ist jedoch in der bisher verwendeten Form sehr zeitraubend; sie wurde bislang nicht auf Schnelligkeit optimiert.

Ziel der im folgenden beschriebenen Versuche war es daher, ausgehend vom bisherigen Verfahren (43), eine schnellere Möglichkeit für die extraktive Darstellung von Lanthaniden- β -diketonen mit ausreichender Flüchtigkeit und thermischer Stabilität zu entwickeln. Weiterhin sollte durch direkte Umsetzung der gasförmigen β -Diketone mit festen Lanthanidsalzen versucht werden, den Extraktionsschritt einzusparen. Derartige Verfahren waren bisher noch wenig untersucht (99).

5.1.1. Experimentelles

Um die einzelnen Versuchsparameter für einen möglichst schnellen Syntheseweg für Lanthaniden- β -diketonate durch Extraktion festzulegen, wurden zunächst Handversuche mit wägbaren und mit trägerfreien Lanthanid-isotopen durchgeführt.

Die durch Neutroneneinfang gewonnenen wägbaren Lanthanidenisotope (s. Tab. 2.1., Seite 17) wurden mehrmals mit konzentrierter Salzsäure abgeraucht und schließlich mit je 1 ml Wasser aufgenommen. Durch geeignete Verdünnung wurde -wie bei den oben beschriebenen Versuchen- eine Lösung hergestellt, die ungefähr gleiche γ -Zählraten für jedes Nuklid hatte. Die resultierenden Konzentrationen der wäßrigen Phasen, mit denen die Extraktionen durchgeführt wurden, sind in Tab. 5.1. zusammengestellt. Ihr pH-Wert wurde mit Acetatpuffer auf 5,5 eingestellt.

Die trägerfreien Elemente in Tab. 5.1. stammen aus der Spaltung des ^{235}U mit thermischen Neutronen und wurden, wie in Abschnitt 2.1. beschrieben, mit Hilfe des KCl/N_2 -Gasjets gewonnen. Die KCl -Cluster wurden hierbei mit zwei Glasfaserfiltern aufgefangen und anschließend mit 1 n Salzsäure abgelöst. Der pH-Wert wurde danach ebenfalls mit Acetatpuffer auf 5,5 eingestellt.

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurden 5 ml der wäßrigen Phase mit 5 ml Cyclohexan, in dem die Komplexbildner mit den in Tab. 5.1. angegebenen Konzentrationen gelöst waren, geschüttelt. Die Verteilungskoeffizienten wurden durch γ -Messung beider Phasen bestimmt, wobei bei den kurzlebigeren Nukliden eine Zerfallskorrektur gemacht wurde. Zur Bilanzierung wurde zusätzlich die wäßrige Phase vor der Extraktion gemessen.

5.1.2. Organische Phasen

5.1.2.1. Synergistische Extraktion

Der Begriff Synergismus wurde von Blake et al. (100) benutzt, um die starke Zunahme des Extraktionskoeffizienten eines Kations aus wäßriger Lösung durch eine Mischung aus sauren und neutralen Substanzen zu beschreiben. Man versteht darunter den experimentellen Befund, daß eine Extraktion unter dem Einfluß zweier Komponenten quantitativ verläuft als unter dem Einfluß jeder einzelnen Komponente allein. Irving et al. (101-104) gaben eine Zusammenstellung der Bedingungen für eine synergistische Extraktion:

Tab. 5.1. Verteilungskoeffizienten einiger Lanthaniden bei pH-Wert 5,5 mit Hexafluoracetylacetone (HHFA) als Komplexbildner und verschiedenen donoraktiven Komponenten. Erläuterungen s. Fußnote Seite 63.

Element	Wäßrige Phase C_0^a (mol/l)	Verteilungskoeffizienten				
		0,05 m HHFA in reinem TBP ^b)	0,05 m HHFA 0,035 m TBP in Cyclohexan	0,05 m HHFA 0,035 m TOPO ^c) in Cyclohexan	0,05 m HHFA 0,035 m DPSO ^d) in Cyclohexan	0,05 m HHFA in Cyclohexan
La	$2,1 \cdot 10^{-5}$	48	63	74	36	3
La	trägerfrei	50	52	77	39	-
Ce	trägerfrei	65	66	96	63	-
Pr	$1,2 \cdot 10^{-3}$	68	65	200	67	5
Pr	trägerfrei	68	75	> 200 e)	70	-
Nd	$1,4 \cdot 10^{-4}$	58	67	> 200 e)	62	5
Nd	trägerfrei	92	> 100 e)	> 200 e)	78	-
Sm	$5,4 \cdot 10^{-7}$	70	87	> 200 e)	69	6
Eu	$1,1 \cdot 10^{-6}$	70	85	> 200 e)	73	7
Gd	$8,4 \cdot 10^{-5}$	72	93	> 200 e)	71	8
Tb	$9,7 \cdot 10^{-5}$	71	96	> 200 e)	74	8
Y	trägerfrei	69	74	> 200 e)	78	-
Yb	$4,2 \cdot 10^{-5}$	92	154	> 300 e)	80	10

1. Eine der Komponenten in der organischen Phase (meist ein Chelatbildner) neutralisiert die Ladung des Zentralions.
2. Die zweite, neutrale und donoraktive Komponente verdrängt koordinativ gebundenes Wasser und vermindert damit den hydrophilen Charakter des Komplexes. Sie ist selbst nicht hydrophil und weniger stark koordinativ am Zentralion gebunden als der Chelatbildner.
3. Für die Bildung derartiger Komplexe mit gemischten Liganden müssen die maximale Koordinationszahl des Zentralions und die Geometrie der Liganden aufeinander abgestimmt sein.

Als donoraktive Verbindungen mit hydrophobem Charakter eignen sich neutrale Phosphor- und Sulfonsäureester (zum Beispiel Tri-n-butylphosphat oder Dipropylsulfon). Außer der Art des synergistischen Reagenzes spielt dessen Konzentration bzw. das Konzentrationsverhältnis zum Chelatbildner (zum Beispiel ein β -Diketon) eine Rolle. In Tab. 5.1. sind diese Einflüsse, soweit sie in dieser Arbeit untersucht wurden, zusammengefaßt. Es wurde aus salzsaurer Lösung (pH-Wert 5,5) 1 min lang von Hand extrahiert.

Die Unsicherheiten der angegebenen Verteilungskoeffizienten betragen ± 15 %. Die Elemente Lanthan, Praseodym und Neodym wurden sowohl trägerfrei als auch in wägbaren Mengen untersucht, wobei sich keine signifikanten Unterschiede ihrer Verteilungskoeffizienten mit Ausnahme des Neodyms ergaben. (Die γ -Linie des trägerfreien ^{151}Nd bei 116,8 keV war nicht immer gut auswertbar, so daß der Verteilungskoeffizient für dieses Nuklid mit einem Fehler von ca. ± 25 % behaftet ist.)

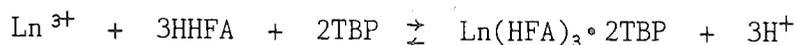
Die wirksamste donoraktive Verbindung stellt nach Tab. 5.1. das Trioctylphosphinoxid dar, während Tri-n-butylphosphat und Dipropylsulf-

Erläuterungen zu Tab. 5.1., Seite 62:

- a) Anfangskonzentration
- b) Tri-n-butylphosphat
- c) Trioctylphosphinoxid
- d) Dipropylsulfoxid (Dipropylsulfon)
- e) in der wäßrigen Phase nicht nachweisbar

oxid ungefähr gleiche Wirkung zeigen. Ohne Zusatz einer donoraktiven Verbindung liegen die Werte der Verteilungskoeffizienten zwischen 3 (La) und 10 (Yb) (s. letzte Spalte in Tab. 5.1.).

Butts et al. (43) konnten zeigen, daß das molare Verhältnis vom Chelatbildner (HHFA) zur donoraktiven Verbindung (TBP) im extrahierten Komplex entsprechend der Reaktionsgleichung



3:2 beträgt. Bei diesem Molverhältnis wurden auch in dieser Arbeit die größten Verteilungskoeffizienten gemessen, soweit in einem zusätzlichen Lösungsmittel (Cyclohexan) gearbeitet wurde. Dagegen blieben die Verteilungskoeffizienten praktisch unverändert, wenn HHFA in reinem TBP gelöst wurde (s. dritte Spalte in Tab. 5.1.).

Weiterhin zeigen die Werte in Tab. 5.1., daß die Verteilungskoeffizienten der Lanthaniden mit wachsender Atommasse innerhalb der Fehlergrenzen monoton zunehmen. Dieser Effekt ist mit der Lanthanidenkontraktion zu erklären, da bei gleicher Ionenladung die Tendenz zur Komplexbildung des kleineren Kations größer ist. Yttrium fügt sich an einer dem Holmium entsprechenden Stelle in diese Reihenfolge ein.

5.1.2.2. Substitution des β -Diketons

Der Einfluß der Substitution an den C-Atomen 1 und 5 des β -Diketons wurde mit Acetylaceton (HAA), 1,1,1-Trifluoracetylaceton (HTFA), 1-Thenoyl-2'-trifluoracetylaceton (HTTA) sowie Hexafluoracetylaceton (HHFA) untersucht. Dabei war die Zusammensetzung der organischen Phase 0,05 m des jeweiligen β -Diketons und 0,035 m TBP in Cyclohexan. Die wäßrige Phase wurde mit Acetatpuffer bei einem pH-Wert von 5,5 gehalten. In der Tab. 5.2. sind die erhaltenen Werte zusammengefaßt.

Aus diesen Werten kann man entnehmen, daß mit zunehmender Substitution des β -Diketons mit elektrophilen Gruppen die Komplexbildung begünstigt wird. Die Abdissoziation eines H-Atoms am C-Atom 3 des β -Diketons führt zu einem Enolation, das die eigentliche komplexbildende Komponente darstellt. Dieser Vorgang wird durch elektrophile

Gruppen an den C-Atomen 1 und 5 erleichtert.

Tab. 5.2. Verteilungskoeffizienten einiger Lanthanidenelemente bei Extraktion mit verschiedenen β -Diketonen (0,05 m) und TBP (0,035 m) als donoraktiver Komponente in Cyclohexan. pH-Wert der wäßrigen Phase 5,5.

Element	Verteilungskoeffizienten bei Extraktion mit			
	HAA	HTTA	HTFA	HHFA
La ^{a)}	0,009	0,42	3,0	58
Ce ^{b)}	---	---	---	66
Pr ^{a)}	0,008	0,54	2,9	70
Nd ^{a)}	0,007	0,72	3,3	84
Sm	0,007	0,81	4,6	87
Eu	0,002	1,1	4,3	85
Gd	0,009	1,2	5,2	93
Tb	0,03	2,0	5,3	96
Y ^{b)}	---	---	---	74
Yb	0,05	2,3	5,4	154

a) Mittelwert aus Messungen mit trägerfreien und wägbaren Mengen

b) trägerfreie Mengen

5.1.3. Wäßrige Phase

5.1.3.1. pH-Wert

Der pH-Wert der wäßrigen Phase wurde mit HCl, Acetatpuffer oder NaOH eingestellt. Es wurde 1 min lang mit 0,05 m HHFA/0,035 m TBP in Cyclohexan ausgeschüttelt. In Abb. 5.1. sind die erhaltenen Verteilungskoeffizienten des Lanthans als Funktion des pH-Wertes der wäßrigen Phase dargestellt.

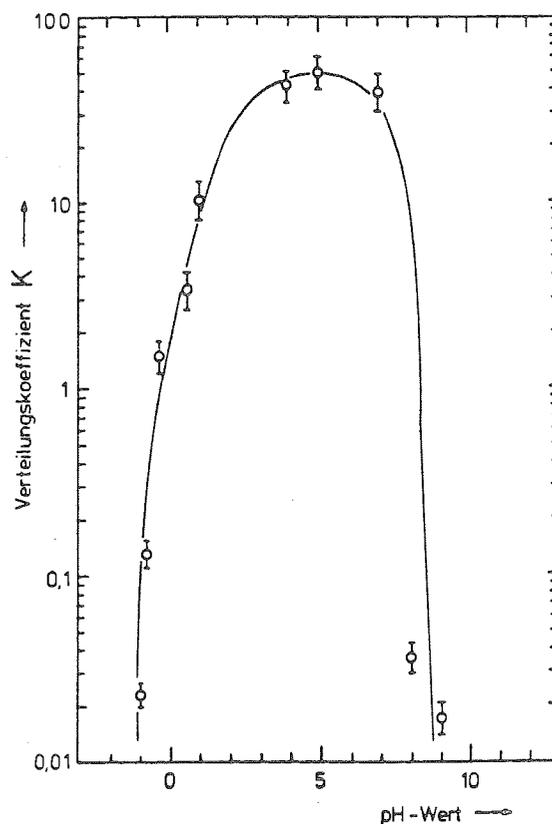
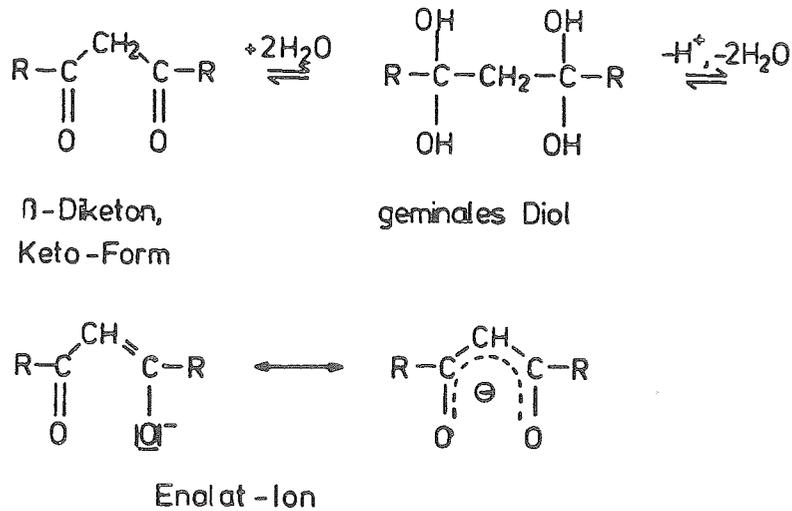


Abb. 5.1. Verteilungskoeffizient für die Extraktion in HHFA/TBP/Cyclohexan als Funktion des pH-Wertes der wäßrigen Phase am Beispiel des Lanthans

Auch für alle anderen untersuchten Lanthaniden befindet sich das Maximum des Verteilungskoeffizienten bei pH-Werten zwischen 5 und 7, wobei ein starker Abfall sowohl zur sauren wie auch zur basischen Seite hin zu verzeichnen ist.

Der Verlauf der Kurve in Abb. 5.1. wird durch die in der wäßrigen

Phase vorliegenden Gleichgewichte erklärt (105, 106):



Bei nicht zu hohen pH-Werten liegt in der wäßrigen Phase das Hydrat des β -Diketons, ein geminales Diol, vor. Sinkt die Wasserstoffionenkonzentration, befindet sich dieses zunehmend im Gleichgewicht mit dem mesomeriestabilisierten Enolation, das die eigentliche komplexbildende Komponente darstellt (s. Abschnitt 5.1.2.2.). So werden aus 6 n HCl keine Lanthaniden extrahiert, bzw. sie können mit 6 n HCl in hohen Ausbeuten aus der organischen Phase wieder rückextrahiert werden.

Gründe für die starke Abnahme des Verteilungskoeffizienten bei pH-Werten über 8 sind die Bildung anionischer Komplexe (zum Beispiel $\text{Ln}\{(\text{HFA})_4\}^-$) oder die Hydrolyse der Ln^{3+} -Ionen. Außerdem kann Zersetzung des β -Diketons (zum Beispiel zum Trifluoracetat) eintreten.

5.1.3.2. Einfluß von Redox Eigenschaften

Der Einfluß einer oxidierenden (0,3 m H_2O_2) und einer reduzierenden (0,3 m HPO_2^- bzw. 0,3 m HONH_3Cl) wäßrigen Phase wurde bei einem pH-Wert von 5,5 untersucht. Dabei sollten Bedingungen gefunden werden, unter denen sich die Lanthaniden von anderen Gruppen des Periodensystems

abtrennen lassen. Weiterhin sollte geklärt werden, ob der Chelatbildner HHFA durch Redoxeffekte chemisch verändert wird.

Tab. 5.3.1. zeigt die Ergebnisse für einige Spaltprodukte des ^{235}U ,

Tab. 5.3.1. Verteilungskoeffizienten einiger trägerfreier Spaltprodukte des ^{235}U bei der Extraktion verschiedener wäßriger Phasen (pH-Wert 5,5) mit 0,05 m HHFA/0,035 m TBP in Cyclohexan

Element	Verteilungskoeffizienten		
	0,3 m NaHPO_2	destilliertes Wasser	0,3 m H_2O_2
La	>200 a)	52	1,1
Ce	41	66	3,5
Pr	68	75	2,0
Nd	50	>100 a)	2,1
Y	141	74	1,9
Cs	$<10^{-2}$ b)	0,011	0,03
Sr	1,5	1,7	1,4
Ba	1,3	1,1	1,3
Sb	$<10^{-3}$ b)	0,14	0,03
Te	0,38	0,52	0,49
J	0,72	0,91	0,57
Mo	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$<10^{-3}$ b)
Tc	$<10^{-3}$ b)	$4 \cdot 10^{-3}$	$<10^{-3}$ b)

a) in der wäßrigen Phase nicht nachweisbar

b) in der organischen Phase nicht nachweisbar

Tab. 5.3.2. für Lanthanidenelemente in wägbaren Mengen. Die organische Phase war in beiden Fällen 0,05 m HHFA/0,035 m TBP in Cyclohexan.

Tab. 5.3.2. Verteilungskoeffizienten einiger Lanthaniden in wägbaren Mengen bei der Extraktion verschiedener wäßriger Phasen (pH-Wert 5,5) mit 0,05 m HHFA/0,035 m TBP in Cyclohexan

Element	Verteilungskoeffizienten		
	0,3 m HONH ₃ Cl	destilliertes Wasser	0,3 m H ₂ O ₂
La	59	63	2,3
Pr	65	65	2,0
Nd	68	67	2,1
Sm	85	87	4,3
Eu	85	85	4,7
Gd	86	93	4,5
Tb	93	96	5,0
Yb	164	154	6,1

Die Werte der obigen Tabellen sind jeweils durch 5-12 Einzelmessungen belegt und mit einem Fehler von durchschnittlich $\pm 2\%$ behaftet, der sich aus der Standardabweichung des Mittelwertes ergab.

Die Extraktion aus 0,3 m H₂O₂ liefert für alle untersuchten Elemente deutlich kleinere Verteilungskoeffizienten; möglicherweise wurde hier der Chelatbildner HHFA durch H₂O₂ angegriffen. Dagegen ist unter reduzierenden Bedingungen das Verhalten der dreiwertigen Elemente vergleichbar dem in redoxneutraler wäßriger Phase; die Kontaminationen durch einige andere Elemente sind jedoch geringer.

5.1.4. Selektivität des Extraktionsschrittes

Da die Zusammensetzung der Produktgemische aus Kernreaktionen sehr komplex sein kann, ist es trotz des hohen Trennvermögens gaschromatographischer Systeme zur Vermeidung hoher Untergrundstrahlung vorteilhaft, unerwünschte Elemente möglichst nicht in die Trennsäule gelangen zu lassen. Der bisher beschriebene Extraktionsschritt zur Synthese der Lanthaniden- β -diketonate kann auch als ein Selektionsvorgang betrachtet werden.

Wegen seiner großen Elementvielfalt wurde wiederum ein Spaltproduktgemisch des ^{235}U in der oben beschriebenen Weise eingesetzt, um die Selektivität des Extraktionsschrittes zu demonstrieren. Wie üblich wurde aus 0,3 m NaHPO_2 ausgeschüttelt. In Tab. 5.4. sind die Trennfaktoren (\equiv Verhältnis der Verteilungskoeffizienten) einiger Spaltprodukte gegenüber Lanthan für verschiedene donoraktive Komponenten angegeben.

Tab. 5.4. Trennfaktoren gegenüber Lanthan von einigen Spaltprodukten des ^{235}U bei der Extraktion aus 0,3 m HPO_2^- (pH-Wert 5,5) mit 0,05 m HHFA/0,035 m der angegebenen donoraktiven Komponente in Cyclohexan

Element	Trennfaktoren		
	TOPO	TBP	DPSO
Cs	680	$4,7 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^4$
Sr	37	30	40
Ba	41	47	42
Sb	220	370	--
Te	79	100	158
J	54	57	63
Mo	134	$1,7 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$
Tc	107	$1,3 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$

Man erkennt aus diesen Werten, daß sich die Selektivität umgekehrt zur Stärke der jeweiligen Lewis-Base verhält. Die größten Trennfaktoren treten unter diesen Bedingungen gegenüber Alkali- und Nebengruppenelementen auf.

In Abb. 5.2. sind die γ -Spektren der ^{235}U -Spaltprodukte in der organischen und in der wäßrigen Phase einander gegenübergestellt. Im Spektrum der organischen Phase finden sich hauptsächlich Yttrium- und Lanthanidenaktivitäten neben Kontaminationen durch Erdalkali- und Jodisotope (60 bzw. 48 % der angelieferten Gesamtmenge). In der wäßrigen Phase sind Lanthanidenaktivitäten nicht mehr nachweisbar.

Zusätzlich wurden noch Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren für neutronenaktivierte Elemente bestimmt, die sich im Spaltproduktgemisch des ^{235}U nur schwer nachweisen lassen oder nicht vorhanden sind. In Tab. 5.5. sind die Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren gegenüber Terbium zusammengestellt.

Tab. 5.5. Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren verschiedener Elemente gegenüber Tb bei Extraktion aus 0,05 n HNO_3 mit 0,05 m HHFA/0,035 m TOPO in Cyclohexan

Element	$c_0^a)$ (mol/l)	Verteilungs- koeffizient	Trennfaktor gegenüber Tb
Tb	$9,7 \cdot 10^{-5}$	21	1,0
Cs	$7,0 \cdot 10^{-4}$	0,01	$2,1 \cdot 10^3$
Ba	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,06	360
Pb	trägerfrei	0,035	610
Zr	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,45	48
Hf	$< 1,0 \cdot 10^{-4}$	0,37	58
Bi	trägerfrei	32	0,68

a) Anfangskonzentration in der wäßrigen Phase

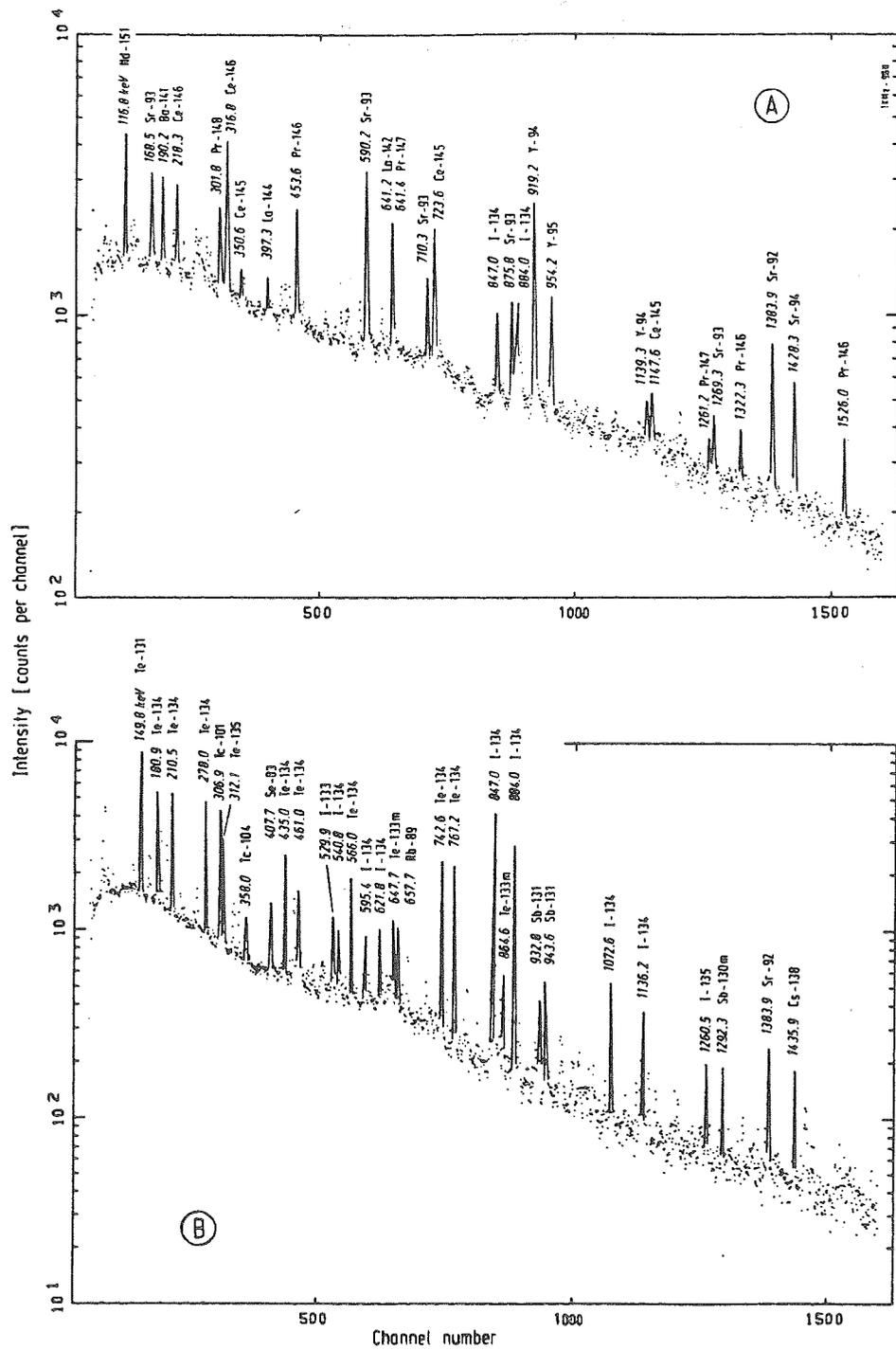


Abb. 5.2. γ -Spektren der organischen (A) und der wässrigen (B) Phase nach einmaligem Ausschütteln einer wässrigen ^{235}U -Spaltproduktlösung (0,3 m HPO_4^{2-}) mit 0,05 m HHFA/0,035 m TBP in Cyclohexan

Auch unter den Bedingungen wie in Tab. 5.5. genannt werden bevorzugt dreiwertige Elemente extrahiert. Eine Diskrepanz im Verhalten als trägerfreies Spaltprodukt bzw. als wägbare Menge ergibt sich nur im Falle des Bariums (vgl. Tab. 5.4., Seite 70): Dieses Element wird als Spaltprodukt merklich mitextrahiert (s. auch Abb. 5.2.), in wägbaren Mengen wird es nicht extrahiert. Dieses unterschiedliche Verhalten bleibt unverstanden. Die als Spaltprodukte extrahierten Elemente Sr und Ba lassen sich allerdings nicht verflüchtigen; wie weiter unten gezeigt wird, tritt oberhalb 200 °C Zersetzung der gebildeten Verbindungen ein.

5.1.5. Extraktionsdauer

5.1.5.1. Flüssig-flüssig Extraktion

In der Literatur wurde bisher nur über Arbeiten berichtet, die sich mit der Lage des Gleichgewichtes bei der synergistischen Extraktion von Metallkationen mit β -Diketonen und Phosphorsäureestern befaßten (50-58, 101-105). Dabei wurde längere Zeit extrahiert, um eine vollständige Gleichgewichtseinstellung zu gewährleisten.

Um die Eignung dieser Extraktionsmethode für ein schnelles Trennverfahren zu untersuchen, wurde die Extraktionsdauer auf bis zu 2 s verkürzt. (Noch kürzere Zeiten sind im Handversuch nicht mehr gut reproduzierbar.) Abb. 5.3. verdeutlicht, daß auch diese kurzen Kontaktzeiten ausreichen, um hohe Ausbeuten in der organischen Phase zu erhalten.

Aufgetragen ist ein mittlerer Verteilungskoeffizient (= Mittelwert aus der Extraktion von acht Lanthaniden) gegen die Extraktionsdauer. Extrahiert wurden jeweils LnCl_3 -Lösungen bei einem pH-Wert von 5,5 mit 0,05 m HHFA/0,035 m TBP in Cyclohexan. Den gleichen Kurvenverlauf erhält man, wenn mit einer 0,05 m Lösung von HHFA in reinem TBP extrahiert wird.

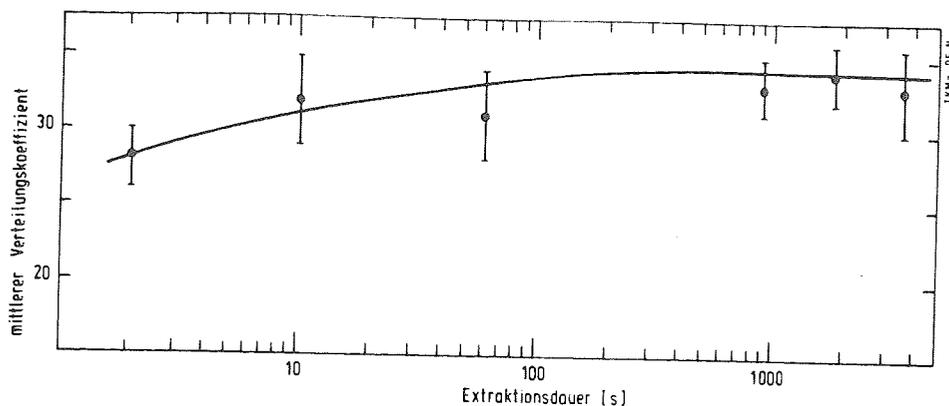


Abb. 5.3. Abhängigkeit des mittleren Verteilungskoeffizienten (= Mittelwert von acht Lanthaniden) von der Extraktionsdauer

5.1.5.2. Flüssig-quasifest Extraktionen

Der Zeitaufwand für Lösungsmittelextraktionen läßt sich stark verkürzen, wenn man das Extraktionsmittel an einem Träger fixiert und die wäßrige Phase durch diese so entstandene quasifeste Phase hindurchsaugt (107). Diese Technik wurde von Fidelis und Sikierski als Verteilungschromatographie mit umgekehrten Phasen (108, 109) und von Hulet (110) und Eschrich (111) als Extraktionschromatographie bezeichnet. Sowohl die leichteren als auch die schwereren Lanthaniden konnten so aufgetrennt werden (108, 109).

Ein Vorteil dieser Methode im Hinblick auf die anschließende gaschromatographische Trennung ist, daß die in der Säule befindlichen Lanthanidenkomplexe nicht mit einem Lösungsmittel eluiert werden, sondern -ausreichende Flüchtigkeit und thermische Stabilität vorausgesetzt- durch Ausheizen direkt in die Gasphase überführt werden können.

Abb. 5.4. zeigt die Apparatur, wie sie für diese Darstellungsmethode

für Lanthaniden- β -diketonate eingesetzt wurde.

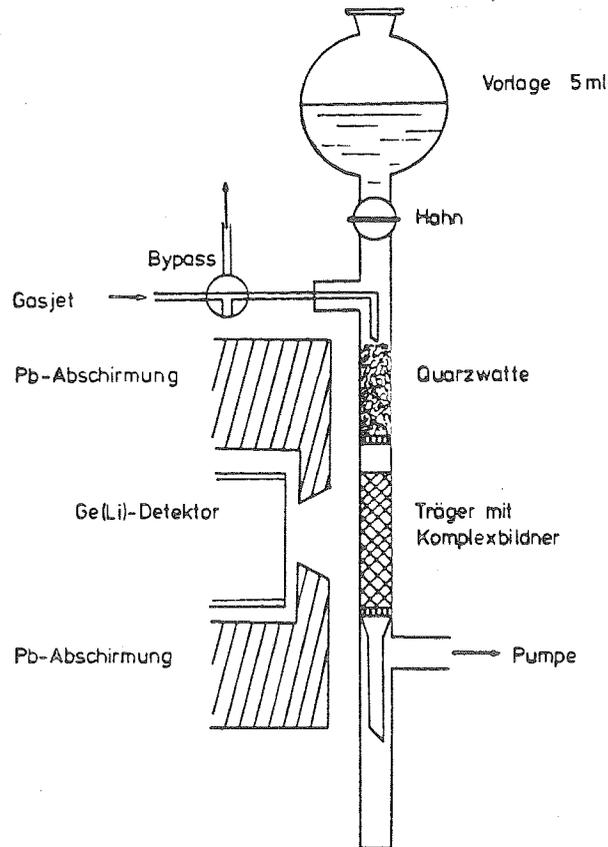


Abb. 5.4. Apparatur zur schnellen Darstellung von Lanthaniden- β -diketonaten durch flüssig-quasifest Extraktion

Zunächst wurde der Träger (verschiedene Materialien, s. Tab. 5.6.) in einer Säule (50 mm Länge, 4 mm Innendurchmesser) vorgelegt und mit dem Komplexbildner durch Anlegen von Vakuum getränkt. Als Komplexbildner dienten jeweils Gemische von HHFA/TOPO, HHFA/TBP oder HHFA/DPSO, wobei die donoraktive Komponente mit HHFA im molaren Verhältnis 3:2 ohne weiteren Lösungsmittelzusatz versetzt wurde. Die KCl-Cluster des Gasjets wurden in der Falle mit Quarzwatte aufgefangen. Nach beendeter Sammelzeit wurde der Gasjet durch den Bypass umgelenkt und anschließend wurden 5 ml 0,3 m wäßrige Hydroxylaminlösung durch Quarzwatte und Säule gesaugt. Dabei bleiben Yttrium, die Lanthaniden und ein Teil der Erdalkalien auf der Säule zurück, während alle übrigen Spaltprodukte mit der wäßrigen Lösung abgesaugt werden. Auf die gleiche Weise wurden auch Lanthaniden- β -diketonate in wägbaren Mengen herge-

stellt, indem die neutronenaktivierten Elemente in der Vorlage vorgelegt wurden. Die Zeitersparnis gegenüber einer von Hand durchgeführten flüssig-flüssig Extraktion beträgt ca. 2 min.

In Tab. 5.6. sind die Ausbeuten auf verschiedenen Trägern zusammengestellt, die mit wägbaren Lanthanidenaktivitäten bestimmt wurden. Angegeben sind nur Werte für Lanthan und Ytterbium, die einen unteren bzw. oberen Grenzwert für die untersuchten Lanthaniden darstellen.

Tab. 5.6. Ausbeuten für die Bildung von Lanthaniden- β -diketonaten mit HHFA/TOPO-Gemischen (3:2) auf verschiedenen Trägermaterialien

Träger	Charakteristik	Ausbeuten (%)	
		La	Yb
Chromosorb G	Kieselgur, Korngröße 80-100 mesh	75	78
Porapak QS	vernetztes, poröses Copolymerisat aus Styrol und Divinyl- benzol	89	92
Aluminiumoxid	aktiv basisch, pH 10 bei 10 Gew.-% Wasser	95	96

Die gemessenen Ausbeuten wurden aus den Quotienten aus eingesetzter und auf der Säule wiedergefundener Aktivität unter Berücksichtigung eines Geometriefaktors berechnet. Die Werte beziehen sich auf ein HHFA/TOPO-Gemisch im Verhältnis 3:2; bei entsprechenden Gemischen HHFA/TBP oder HHFA/DPSO sind die Ausbeuten wesentlich kleiner. Dies

ist zum Teil auf die hohe Viskosität des HHFA/TOPO-Gemisches zurückzuführen; bei den anderen Mischungen ist die Viskosität kleiner, so daß die organischen Phasen leicht mit der vorbeiströmenden wäßrigen Phase mitgerissen werden können.

Schnelligkeit und Selektivität dieser Anordnung konnten auf folgende Weise demonstriert werden: Bei strömendem Gasjet wurde der Reaktor gepulst; d.h. durch einen Neutronenpuls von 30 ms Halbwertsbreite wurde eine zeitlich sehr eng begrenzte Spaltproduktaktivität durch den Gasjet angeliefert. Sofort nach dem Auswaschen der Quarzwatte wurde mit einem abgeschirmten Ge(Li)-Detektor eine Abfallmessung der Aktivitäten in der Säule gestartet. Der Gesamtzeitbedarf nach dem Neutronenpuls bis zur ersten Messung betrug 9 s. In Abb. 5.5. ist ein

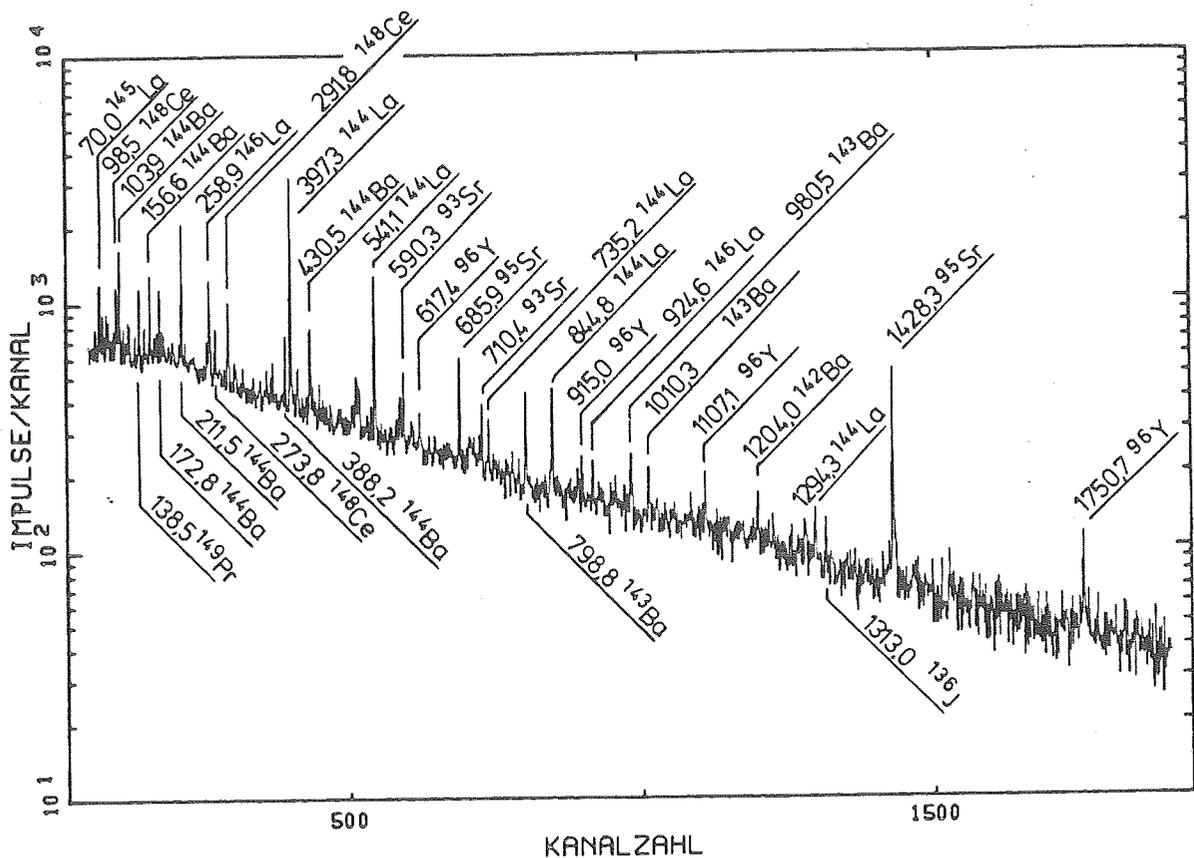


Abb. 5.5. γ -Spektrum einer HHFA/TOPO/ Al_2O_3 -Säule, gemessen 9 s nach einem Neutronenpuls. Meßzeit 5 s; der Untergrund wurde abgezogen. γ -Energien in (keV) gemäß Ref. (70).

γ -Spektrum der Säule dargestellt, in dem außer kurzlebigen Yttrium-, Lanthaniden-, Erdalkali- und Jodisotopen keine weiteren Spaltprodukte des ^{235}U nachweisbar sind. Die Kontamination an Jod beträgt ca. 5 %, die an Erdalkali ca. 10 % der vom Gasjet angelieferten Gesamtmengen.

5.2. VERDAMPFUNGSSCHRITT

5.2.1. Verflüchtigung der Lanthaniden- β -diketonate aus der flüssig-flüssig Extraktion

Für eine gaschromatographische Trennung muß das Substanzgemisch vollständig, unzersetzt und in einer möglichst engen zeitlichen Verteilung im Injektor des Gaschromatographen verdampfen. Dieser Verdampfungsschritt wurde in einer Apparatur analog der in Abschnitt 3.1.1. dargestellten untersucht. Diese etwas modifizierte Apparatur ist in Abb. 5.6. schematisch wiedergegeben.

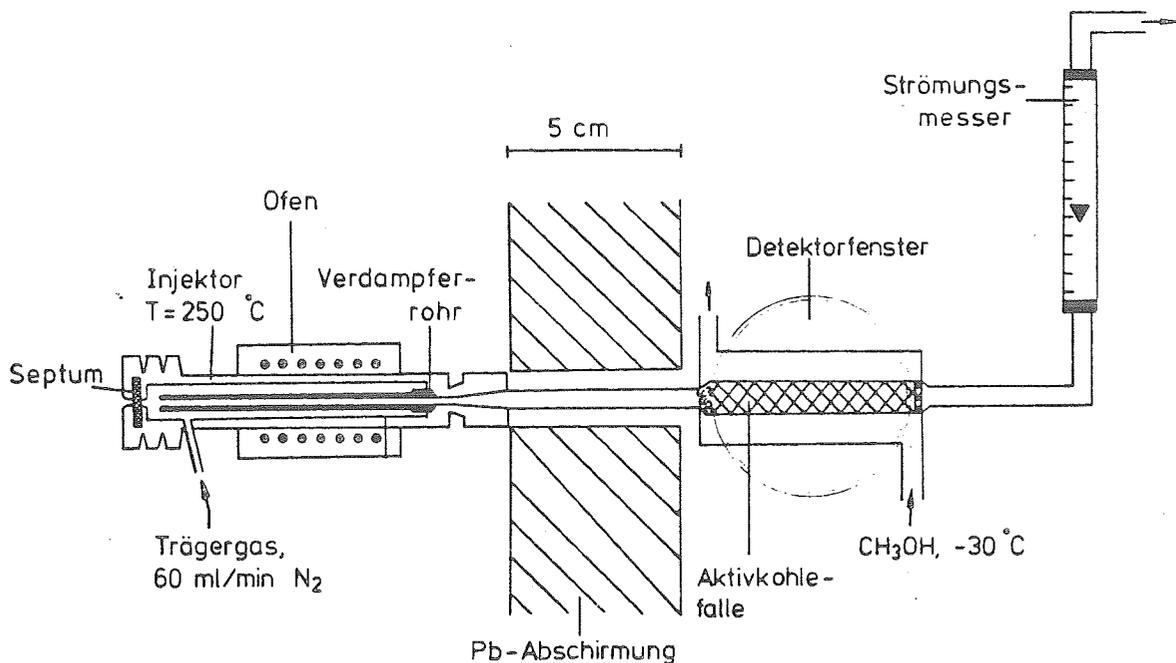


Abb. 5.6. Experimentelle Anordnung zur Untersuchung der Verflüchtigung von Lanthaniden- β -diketonaten

Der Injektor des Gaschromatographen wurde in der gezeigten Weise mit einer Aktivkohlefaller verbunden. Das im Injektor befindliche Verdampferrohr wird mit einem Rohröfen auf 250 °C erhitzt. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß sie bis auf die Trennsäule identisch mit dem Versuchsaufbau bei der gaschromatographischen Trennung ist und somit der Verflüchtigungsschritt separat ohne Transportverluste in der Trennsäule untersucht werden konnte. Die Bestimmung der Verflüchtigungsraten und -ausbeuten geschah in der bereits beschriebenen Weise. Jeweils 100 µl der Extraktionslösungen wurden mit einer Injektions-spritze durch das Septum in die Apparatur gegeben.

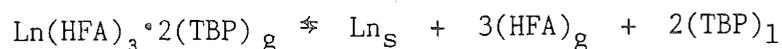
In Tab. 5.7. sind die Verflüchtigungsraten der untersuchten Lanthaniden bei einem Trägergasdurchfluß von 60 ml/min N₂ zusammengestellt. Die Werte der ersten Reihe beziehen sich auf reinen Stickstoff, die der zweiten Reihe auf 27 Mol-% HHFA im Stickstoffstrom. Hierfür wurde das Trägergas durch auf 40 °C erwärmtes HHFA geleitet und die Menge des verflüchtigten HHFA durch Differenzwägung bestimmt.

Tab. 5.7. Verflüchtigungsraten verschiedener Lanthaniden-Hexafluoracetylacetonate mit TBP als synergistischem Reagenz

Trägergas	Verflüchtigungsraten (%) ^{a)}									
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Y(Ho)	Yb
60 ml/min N ₂ ohne HHFA	77±7	73±9	73±7	75±9	77±8	79±8	81±8	86±7	89±6	88±7
60 ml/min N ₂ mit 27 Mol-% HHFA	82±5	87±6	80±7	88±8	89±7	96±8	95±9	97±8	99±5	99±6

a) Fehlerbreiten aus der Zählstatistik

Durch Hinzufügen des Chelatbildners in die Gasphase wird offenbar dem Zersetzungsgleichgewicht



entgegengewirkt und damit werden die Verflüchtigungsraten bzw. -ausbeuten erhöht (112, 113).

Dieser Verflüchtigungsschritt ist für eine Verdampfung im Injektor eines Gaschromatographen ausreichend schnell. Innerhalb von 5 s waren mehr als 90 % der verflüchtigten Aktivität in der Aktivkohlefalle nachweisbar (s. Abb. 5.7.).

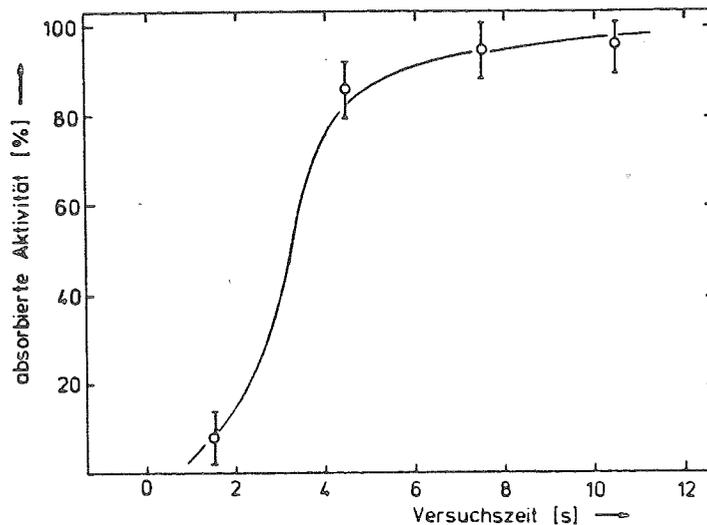


Abb. 5.7. Verflüchtigung von $\text{Eu}(\text{HFA})_3 \cdot 2(\text{TBP})$ als Funktion der Versuchszeit

Die aus dem Spaltproduktgemisch des ^{235}U mitextrahierten Erdalkalielemente (s. Abschnitt 5.1.4.) ließen sich in der dargestellten Weise im Temperaturbereich zwischen 50 und 350 °C nicht verflüchtigen sondern blieben quantitativ im Verdampferrohr des Injektors zurück. Die Tendenz der Erdalkalien zur Komplexbildung ist sehr klein, so daß eventuell gebildete Addukte schon bei niedrigen Temperaturen zersetzt werden. Der Verflüchtigungsschritt gewährleistet damit eine vollständige Abtrennung der Erdalkalien von den Lanthaniden.

Die gesamten eingesetzten Jodaktivitäten (ca. 24 % der vom Gasjet angelieferten Gesamtmenge) wurden verflüchtigt und in der Aktivkohlefalle wieder abgeschieden.

5.2.2. Verflüchtigung der Lanthaniden- β -diketonate aus der flüssig-quasifest Extraktion

Zur Verflüchtigung der durch flüssig-quasifest Extraktion gebildeten Lanthaniden- β -diketonate (s. Abschnitt 5.1.5.2.) wurde der Injektor (Abb. 5.6., Seite 78) durch die Säule ersetzt, in der die Chelatkomplexe festgehalten wurden (Abb. 5.4., Seite 75). Die Verflüchtigung der Elemente setzt ein, sobald ein durch HHFA bei 40 °C geleiteter Stickstoffstrom (60 ml/min, 27 Mol-% HHFA) die auf 250 °C erhitzte Säule durchströmt.

Dabei ergab sich eine starke Abhängigkeit von der Art des Säulenfüllmaterials (s. Tab. 5.8.).

Tab. 5.8. Verflüchtigungsraten und Gesamtausbeuten bei der Verflüchtigung von HHFA/TBP-Addukten aus verschiedenen Materialien Erläuterungen s. Fußnote Seite 82.

Element	Füllmaterial der Säule					
	Aluminiumoxid, aktiv basisch		Porapak QS 100-120 mesh		Chromosorb G 80-100 mesh	
	Verfl.- rate (%) a)	Gesamt- ausbeute (%) b)	Verfl.- rate (%) a)	Gesamt- ausbeute (%) b)	Verfl.- rate (%) a)	Gesamt- ausbeute (%) b)
La	18	17	48	43	75	56
Ce	23	22	47	47	82	81
Pr	19	18	48	43	78	59
Nd	20	19	49	44	72	55
Sm	20	19	64	58	89	67
Gd	41	39	61	56	82	64
Tb	52	50	72	66	85	66
Y	63	59	85	80	88	80
Yb	59	57	78	72	88	69

Die Verflüchtigung aus einer Aluminiumoxidmatrix verläuft mit so niedrigen Ausbeuten, daß die hohe Extraktionsausbeute an diesem Material mehr als kompensiert wird. Die durch den Wasserzusatz im aktiv basischen Aluminiumoxid entstehenden freien OH^- -Gruppen bewirken offenbar die Zersetzung der β -Diketonate (s. Abschnitt 5.1.3.1.) und möglicherweise eine Ausfällung der Hydroxide, die beim Ausheizen in nicht flüchtige Oxide übergehen. Das adsorbierte Jod wird unabhängig von der Art des Füllmaterials quantitativ verflüchtigt; Erdalkalielemente werden hingegen nicht verflüchtigt. Wie aus Tab. 5.8. zu ersehen ist, stellt Chromosorb G für die Verflüchtigung der Lanthaniden den besten Träger für die flüssig-quasifest Extraktion dar.

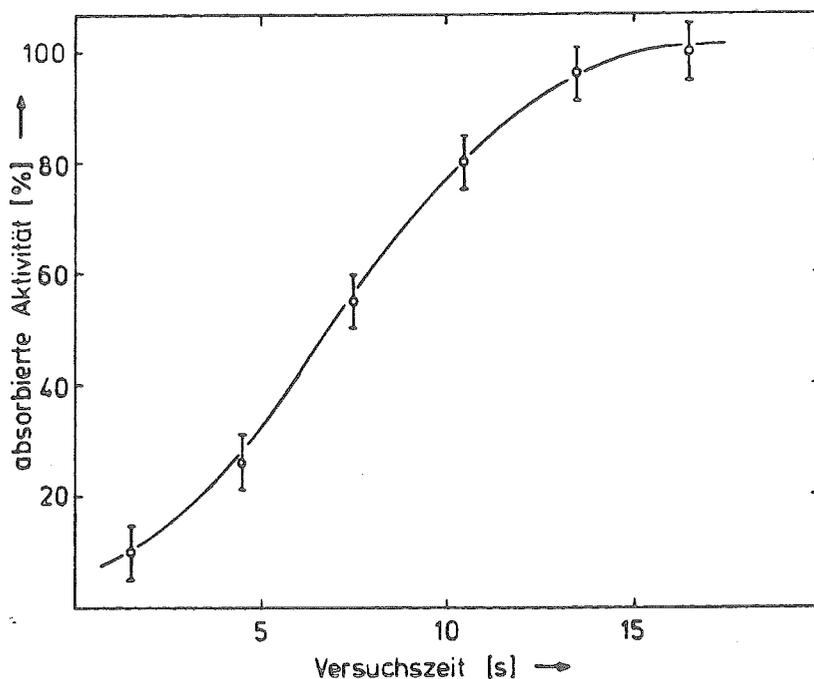


Abb. 5.8. Verflüchtigung von $\text{Eu}(\text{HFA})_3 \cdot 2(\text{TBP})$ aus einer Chromosorb G-Matrix als Funktion der Versuchszeit. $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 ml/min N_2 mit 27 Mol-% HHFA.

Erläuterungen zu Tab. 5.8., Seite 81:

$$\text{a) Verflüchtigungsrate} = \frac{\text{Aktivität auf der Säule nach Verflüchtigung}}{\text{Aktivität auf der Säule vor Verflüchtigung}} (\%)$$

$$\text{b) Gesamtausbeute} = \frac{\text{Aktivität auf der Aktivkohlefalle (Sättigungswert)}}{\text{eingesetzte Gesamtaktivität}} (\%)$$

Die Geschwindigkeit der Verdampfung bei dieser Methode ist etwas kleiner als bei Injektion einer Extraktionslösung, wie ein Vergleich von Abb. 5.8. mit Abb. 5.7. zeigt. Sie ist aber immer noch klein gegen die Trennzeiten, die bei der anschließenden Gaschromatographie benötigt werden (s. weiter unten). Innerhalb von 10 s werden mindestens 80 % der eingesetzten Aktivität verflüchtigt.

Der Vorteil dieser Kombination aus flüssig-quasifest Extraktion mit anschließender Verdampfung liegt in ihrem gegenüber früheren Arbeiten wesentlich verkürzten Zeitbedarf zur Herstellung flüchtiger Lanthaniden- β -diketonate. Damit wird eine schnelle, quasi-kontinuierliche Trennmethode für Lanthaniden- und Aktinidenelemente ermöglicht.

5.2.3. Heterogene Reaktion von β -Diketondämpfen mit festen Lanthanidenchloriden

Eine direkte Umsetzung von Lanthanidensalzen mit β -Diketondämpfen, die mit einem Trägergas zugeführt werden, hätte den Vorteil, daß der Extraktionsschritt wegfällt und die gebildeten β -Diketonate direkt in den Gaschromatographen überführt werden könnten. Davydov et al. (99) erhielten mit Europiumchloridhydrat und HHFA 45 %, mit Europiumoxid 96 % Ausbeute an flüchtigem β -Diketonat. Die Sublimationstemperatur lag jeweils zwischen 160 und 180 °C; sie benötigten Versuchszeiten bis 90 min.

Um die Anwendbarkeit dieser Methode für eine direkte Injektion in einen Gaschromatographen zu testen, wurde wieder die in Abb. 3.1. (s. Seite 27) dargestellte Apparatur eingesetzt. In der thermostatisierten Vorlage befanden sich 5 ml HHFA; die Temperatur der Vorlage und damit der Anteil des HHFA im Trägergasstrom wurden variiert. Verwendet wurden im Chlorwasserstoffstrom getrocknete Lanthanidenchloride, die wie in Abschnitt 4.1. beschrieben hergestellt wurden. Das Trägergas war Stickstoff mit einem Durchfluß von 60 ml/min.

Mit dem Gasjet transportierte, trägerfreie Lanthanidennuklide ließen sich auf diese Weise kaum verflüchtigen. Bei Temperaturen oberhalb ca. 300 °C tritt Zersetzung des β -Diketons zu polymeren Produkten ein, andererseits werden die KCl-Cluster des Gasjets oberhalb 800 °C

zerstört und die anhaftenden Spaltprodukte dabei freigesetzt. Sie stehen offenbar erst dann für weitere chemische Umsetzungen zur Verfügung. Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden daher mit wägbaren Lanthanidenchloriden durchgeführt.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion ist in Abb. 5.9. am Beispiel des Lanthans, Samariums und Ytterbiums dargestellt.

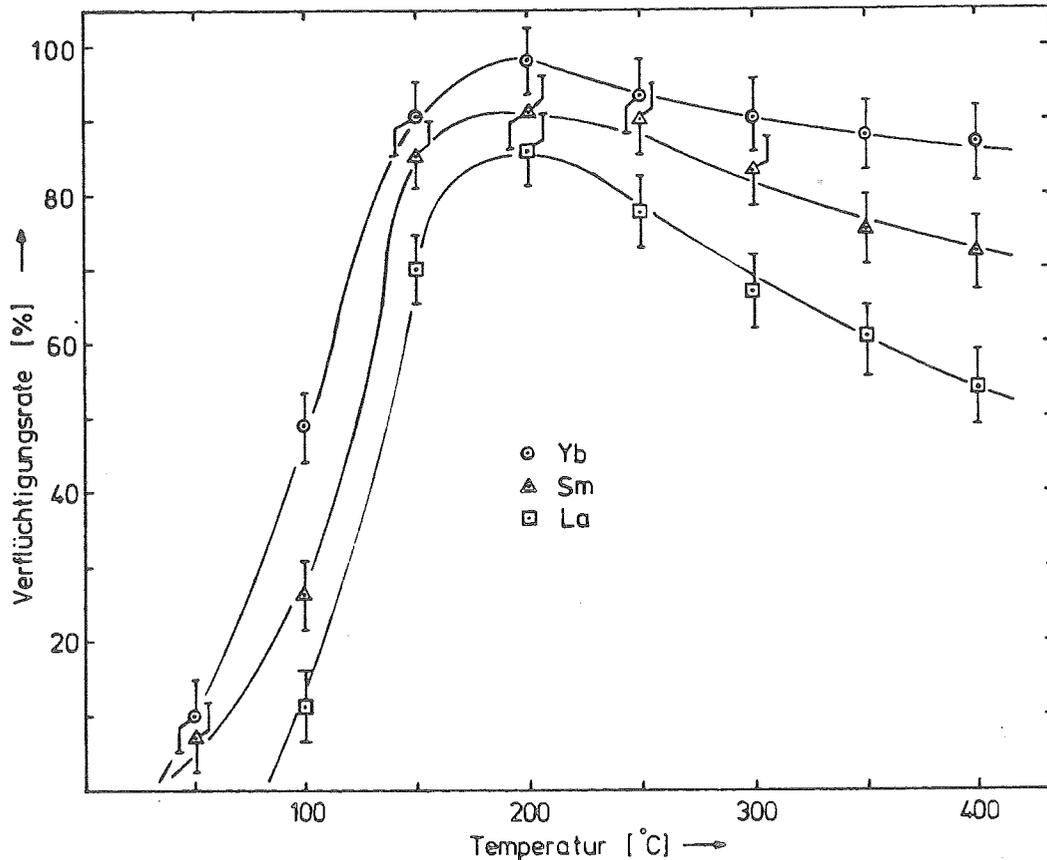


Abb. 5.9. Verflüchtigung der dreiwertigen Chloride des Lanthans, Samariums und Ytterbiums durch Umsetzung mit HHFA als Funktion der Temperatur. Versuchsdauer 10 min.

Der optimale Temperaturbereich liegt zwischen 150 und 220 °C; oberhalb 250 °C tritt bereits merkliche Zersetzung ein.

Die Verflüchtigungsraten hängen weiterhin stark von der Art und der Menge des zugesetzten β -Diketons ab. Die weitaus höchsten Werte ergaben sich mit HHFA, das bis kurz unterhalb seines Siedepunktes (68–70 °C)

erhitzt wurde. Durch Differenzwägung der HHFA-Vorlage ergaben sich ca. 40 Mol-% HHFA im N_2 -Trägergasstrom.

Ein gravierender Nachteil dieser Methode ist, daß die Lanthaniden- β -diketonate zu langsam gebildet werden. So dauert es zum Beispiel beim Samarium und ebenso beim Lanthan etwa 10 Minuten, bis der Endwert der Verflüchtigungsausbeute erreicht wird (Abb. 5.10.). Die Durchmischung der Reaktionspartner dürfte hierbei nicht so intensiv sein wie in einer flüssigen Phase und eine den Komplex stabilisierende donoraktive Komponente konnte wegen deren hohen Siedepunkte (Siedepunkt des TBP 156 °C bei 13 mb) nicht zugesetzt werden. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, daß auch die Verteilungskoeffizienten der flüssig-flüssig Extraktion ohne Zusatz einer donoraktiven Komponente relativ klein sind (s. Tab. 5.1., Seite 62).

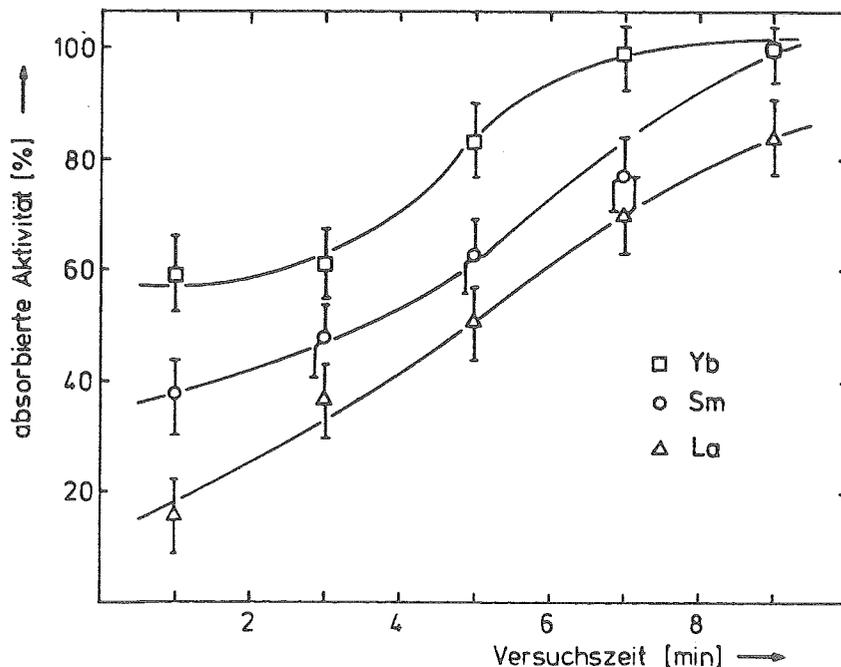


Abb. 5.10. Zeitabhängigkeit der Umsetzung verschiedener Lanthanidenchloride mit HHFA bei 200 °C

Da diese Wechselwirkungszeiten zum Teil länger als die Analysenzeiten im Gaschromatographen sind (s. weiter unten), würde dies zu einer Überlappung der gaschromatographischen Elutionspeaks führen. Für eine schnelle, direkte Injektion in einen Gaschromatographen ist diese Methode daher ungeeignet.

5.3. DISKUSSION

Die bereits in der Literatur erwähnte Extraktionsmethode zur Darstellung von Lanthaniden- β -diketonaten erwies sich als günstig hinsichtlich Ausbeute und Zeit; Extraktionszeiten von 2 s führten bereits zu befriedigenden Ausbeuten. Die so gewonnenen β -Diketonate verdampfen im Injektor des Gaschromatographen bei Temperaturen bis 300 °C sehr schnell und rückstandslos. Wenn dem Trägergas der Komplexbildner zugesetzt wird, tritt während des Transports durch die Trennsäule keine Zersetzung ein, wie später gezeigt wird. Ein Nachteil ist, daß mit einer flüssig-flüssig Extraktion die durch die Belastbarkeit der meisten Trennsäulen vorgegebene Probenmenge von maximal 100 μ l schwierig einzuhalten ist, da die Konzentration von Kernreaktionsprodukten auf ein so kleines Volumen Probleme bereiten kann.

Dies kann mit einer flüssig-quasifest Extraktion (entsprechend einer Säulenchromatographie mit umgekehrten Phasen) behoben werden. Der Zeitaufwand wird hierbei noch wesentlich verringert und Verluste beim Verdampfungsschritt aus einer geeigneten Trägermatrix treten kaum auf.

Das folgende Blockschaltbild soll noch einmal das gesamte Trennverfahren verdeutlichen (Abb. 5.11.). Am Beispiel eines Spaltproduktgemisches

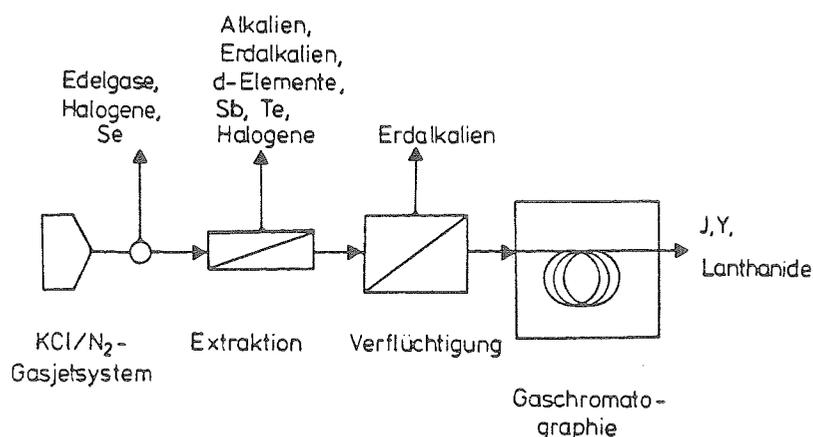


Abb. 5.11. Blockschaltbild für ein Verfahren zur Abtrennung von Lanthaniden aus einem Spaltproduktgemisch des ²³⁵U durch Verflüchtigung als β -Diketonatkomplexe

des ^{235}U wird in dieser Abbildung gezeigt, an welchen Stellen unerwünschte Elemente bzw. Elementgruppen abgetrennt werden. In die Trennsäule des Gaschromatographen gelangen außer dreiwertigen d-Elementen und Lanthaniden nur ein Teil der Halogene, die durch unterschiedliche Retentionszeiten leicht abzutrennen sind.

Die heterogene Reaktion eines β -Diketons mit festen Lanthanidsalzen hat zwar den Vorteil des geringeren apparativen Aufwandes, die Reaktionsgeschwindigkeiten sind jedoch zu klein, um eine schnelle Probenaufgabe auf die Trennsäule zu gewährleisten. Ein weiterer Nachteil ergibt sich aus der nicht möglichen Kombination mit einem KCl/N_2 -Gasjetsystem.

6. GASCHROMATOGRAPHIE DER LANTHANIDEN-HEXAFLUOR- ACETYLACETONATE

Die im folgenden beschriebenen Versuche zur gaschromatographischen Lanthaniden- und Aktinidentrennung wurden meistens nach einer flüssig-quasifest Extraktion mit HHFA/TOPO ausgeführt. Bei einigen systematischen Untersuchungen (zum Beispiel Variation der Säulentemperatur) wurden aliquote Volumina einer Extraktionslösung (100 µl aus einer 0,05 m HHFA/0,035 m TOPO-Lösung in Cyclohexan) eingesetzt. Neben dem Einfluß der Säulentemperatur auf die Trennung konnten hierbei noch thermodynamische Daten gewonnen werden.

6.1. EXPERIMENTELLE ANORDNUNG

Die Versuche zur Trennung der Lanthaniden-Hexafluoracetylacetonate wurden ebenfalls mit dem in Abschnitt 2.2. beschriebenen Gaschromatographen durchgeführt. Ein Schema des Versuchsaufbaues zeigt die Abb. 6.1..

Bei den meisten Versuchen wurden die Fallen aus der flüssig-quasifest Extraktion mit den an Chromosorb G haftenden HHFA/TBP- oder HHFA/TOPO-Addukten (s. Abschnitt 5.1.5.2.) anstelle des Injektors in den Einlaßteil (4) des Gaschromatographen (5) eingebaut. Der Trägergasstrom (Stickstoff) wurde mit einer gleichartigen Falle, die keine Aktivität enthielt, einreguliert und zunächst über den Bypass (2) abgeleitet. Die Falle mit der adsorbierten Aktivität wurde hierauf in den Einlaßteil (4) eingesetzt, der Bypass wieder geschlossen und gleichzeitig die γ -Messung (6) im Multispektrenbetrieb gestartet. Daneben wurde bei systematischen Untersuchungen die in der klassischen Gaschromatographie übliche Methode mit Injizierung der Proben ebenfalls angewandt.

Das Trägergas passierte zunächst die Trägergaspneumatik (1) und dahinter eine auf 40 °C thermostatisierte Vorlage (3), die mit Hexafluoracetylaceton gefüllt war. Hinter der Adsorptionsfalle (Aktivkohle) (6) wurde HHFA mit einem Rückflußkühler (7) wiedergewonnen. Die Messung des Trägergasdurchflusses geschah mit einem Strömungsmesser (8).

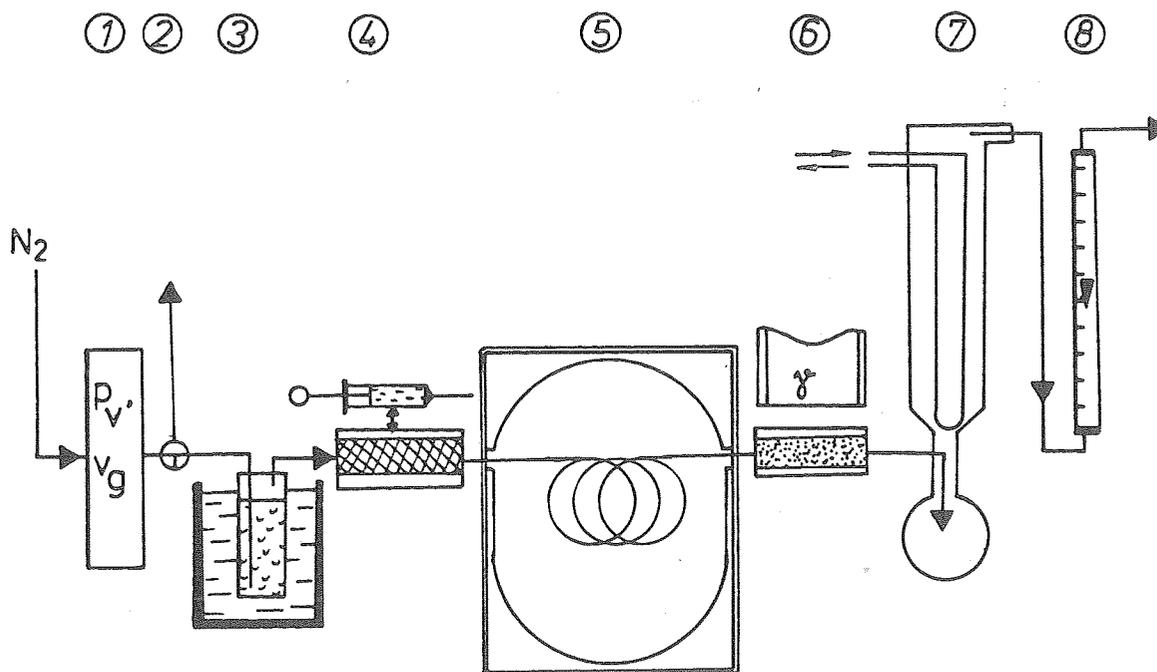


Abb. 6.1. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur gaschromatographischen Auftrennung von Lanthaniden- β -diketonaten.

- (1) Trägergaspneumatik mit p_v oder v_g konstant, (2) Bypass, (3) thermostatisierte Vorlage (40 °C) mit HHFA, (4) Einlaßteil mit Falle der flüssig-quasifest Extraktion oder Injektor, (6) gekühlte Aktivkohlefalle mit Ge(Li)-Detektor, (7) Rückflußkühler, (8) Strömungsmesser

Sowohl aus der ^{235}U -Spaltung mit thermischen Neutronen als auch durch Neutronenaktivierung gewonnene Lanthanidenisotope wurden eingesetzt (s. Tab. 2.1., Seite 17). Die Gaschromatogramme wurden wie beschrieben (s. Abschnitte 2.3. und 2.4.) aufgenommen und ausgewertet.

6.2. GASCHROMATOGRAPHISCHE AUFTRENNUNG KOMPLEXER LANTHANIDENGEMISCHE

Die im folgenden beschriebenen Experimente hatten zum Ziel

- ein Lanthanidengemisch in seine Komponenten zu zerlegen
oder

- ein einzelnes Element aus einem Gemisch zu isolieren und
- die Retentionszeiten als den zeitbestimmenden Schritt des Gesamtverfahrens soweit wie möglich zu verkürzen.

Um die hierfür optimalen Versuchsbedingungen zu finden, wurden die Versuchsparameter Trägergasdurchfluß (v_g), Trennsäulenlänge (l_s), Säulentemperatur (T_s) sowie die Art der Säulenfüllung variiert. Der Einsatz eines Temperaturprogrammes erwies sich für die Abtrennung einzelner Elemente als vorteilhaft. Als zusätzliche Versuchsparameter kamen in diesen Fällen noch die Temperaturanstiegsrate (β (K/min)), Start- (T_s^a) und Endtemperatur (T_s^e) hinzu.

6.2.1. Einfluß der Säulentemperatur

Die Säulentemperatur beeinflusst sowohl die Analysenzeit als auch das Trennvermögen. Eine Erhöhung der Säulentemperatur macht sich wegen des positiven Temperaturkoeffizienten des Verteilungsquotienten zwischen mobiler und stationärer Phase in kürzeren Retentions- und Analysenzeiten (Abschnitt 1.4.2.) bemerkbar.

Für eine gute Auftrennung sind Trennwirksamkeit und Trennleistung der Säule maßgebend. Während die Temperaturabhängigkeit der Trennwirksamkeit näherungsweise durch Gl. 1.10. (Seite 13) wiedergegeben werden kann, kann die maximale Trennstufenzahl n als Maß für die Trennleistung nur empirisch ermittelt werden (Abschnitt 1.4.2.).

Die Versuche wurden mit einer 2 m langen Glassäule (2,4 mm Innendurchmesser) durchgeführt. Die stationäre Phase war Chromosorb G (Korngröße 80-100 mesh), das mit 2 % PPE 20 (Poly-m-phenyläther) imprägniert war. Der Einsatz dieser flüssigen stationären Phase wurde durch das weniger aggressive Medium (N_2 , HHFA) sowie durch die niedrigeren Säulentemperaturen ermöglicht. PPE 20 ist bis 350 °C verwendbar.

Der Trägergasdurchfluß war 25 ml/min N_2 , dem 27 Mol-% HHFA zugemischt waren. Die Lanthaniden-Hexafluoracetylacetonate stammten aus einer flüssig-quasifest Extraktion mit TOPO als synergistischem Reagenz.

Tab. 6.1. faßt die Ergebnisse zusammen. Die Retentionszeiten nehmen mit steigender Säulentemperatur im allgemeinen ab, nur für Praseodym, Cer und Lanthan nehmen sie zwischen $T_S = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T_S = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ zu.

Tab. 6.1. Retentionszeiten einiger Lanthaniden-Hexafluoracetylacetonate bei verschiedenen Säulentemperaturen. Weitere Versuchsparameter s. Text.

Retentionszeiten (s)					
Element	Säulentemperatur ($^\circ\text{C}$)				
	150	200	250	300	350
Yb	66	58	49	--	--
Y	73	66	51	44	41
Tb	207	172	123	90	79
Sm	257	193	144	102	84
Eu	319	249	167	112	89
Nd	479	462	274	170	134
Pr	530	642	332	195	147
Ce	587	847	415	216	148
La	682	1101	498	216	148

Diese Elemente werden bei höheren Säulentemperaturen nicht mehr getrennt, was auch durch die Temperaturabhängigkeit der Retention $r_{2,1}$ veranschaulicht wird (Abb. 6.2.). Aus dieser Abbildung ergibt sich eine optimale Säulentemperatur für alle Lanthaniden von $T_S = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

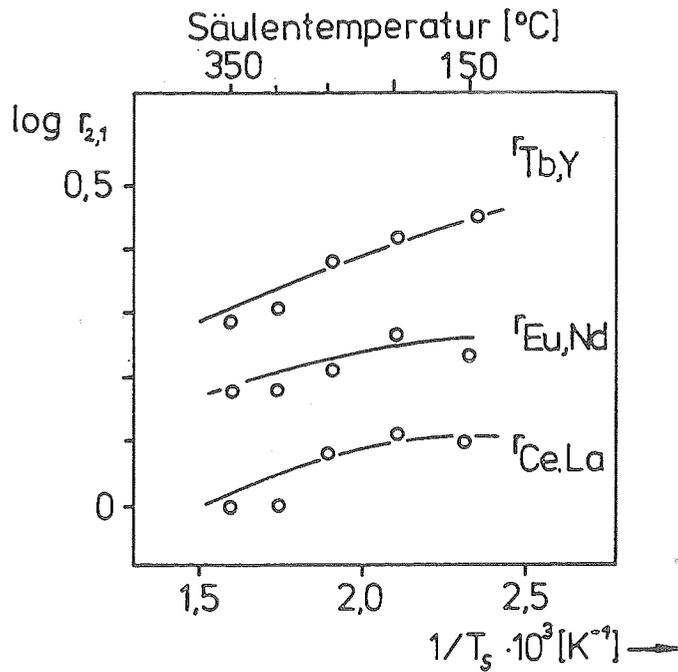


Abb. 6.2. Die Retention $r_{2,1}$ als Funktion der Säulentemperatur

Werte für die Trennstufenzahl n im untersuchten Temperaturbereich zwischen 150 und 350 °C sind in Tab. 6.2. zusammengestellt. Für die schweren Lanthaniden liefert eine Säulentemperatur von 300 °C, für die leichteren Lanthaniden 250 °C die besten Werte für die Trennstufenzahl. Bei 350 °C nimmt die Trennstufenzahl in allen Fällen wegen zunehmender Diffusion und Zersetzung stark ab.

Der zunehmende Einfluß der Zersetzung bei höheren Temperaturen wird auch durch Abb. 6.3. veranschaulicht. Aufgetragen sind hier die absoluten Ausbeuten, bezogen auf die in den Gaschromatographen eingebrachten Aktivitäten, gegen die Säulentemperatur. Die Komplexe der leichten Lanthaniden erweisen sich als besonders temperaturempfindlich.

Tab. 6.2. Trennstufenzahl für Lanthaniden-Hexafluoracetylacetonate in Abhängigkeit von der Säulentemperatur

Trennstufenzahl n gemäß Gl. 1.7., Seite 13					
Element	Säulentemperatur (°C)				
	150	200	250	300	350
Y	46	399	360	489	17
Tb	77	83	838	$1,07 \cdot 10^3$	68
Eu	287	324	825	$2,62 \cdot 10^3$	300
Nd	414	$1,07 \cdot 10^3$	$4,55 \cdot 10^3$	$6,11 \cdot 10^3$	$1,61 \cdot 10^3$
Pr	$1,08 \cdot 10^3$	$5,90 \cdot 10^3$	$9,70 \cdot 10^3$	$9,81 \cdot 10^3$	$1,06 \cdot 10^3$
Ce	971	$1,43 \cdot 10^3$	$8,21 \cdot 10^3$	$1,33 \cdot 10^4$	$1,51 \cdot 10^3$
La	428	807	$2,18 \cdot 10^4$	$1,39 \cdot 10^4$	956

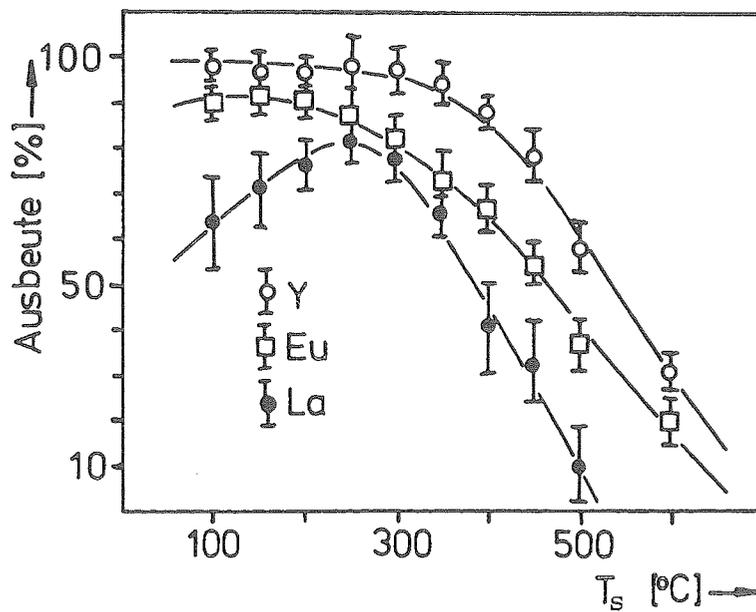


Abb. 6.3. Die absoluten Ausbeuten einiger Ln/HHFA/TOPO-Addukte in der Aktivkohle-falle, bezogen auf die in den Gaschromatographen eingesetzten Gesamtaktivitäten, als Funktion der Säulentemperatur

Diese Versuchsergebnisse seien noch einmal in Abb. 6.4. an Hand von zwei Chromatogrammen verdeutlicht, die bei $T_s = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ und bei $T_s = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen wurden. Aufgetragen sind die absoluten Ausbeuten als Funktion der Bruttoretentionszeit. Alle verfügbaren Lanthanidenelemente wurden eingesetzt.

Bei einer Temperaturerhöhung von 250 auf 350 $^\circ\text{C}$ müssen Peakverbreiterungen in Kauf genommen werden, die eine Trennung von benachbarten Lanthaniden unmöglich machen. Trotz der wesentlich kürzeren Aufenthaltsdauer in der Trennsäule ist das Ausmaß der Zersetzung bei 350 $^\circ\text{C}$ ungefähr gleich dem bei 250 $^\circ\text{C}$; die Ausbeuten bleiben praktisch unverändert. Schwere Lanthaniden werden in beiden Fällen innerhalb 50 s in hohen Ausbeuten aufgetrennt.

Durch Erhöhung der Säulentemperatur um 100 $^\circ\text{C}$ wird die Analysendauer ungefähr um das dreifache verkürzt. Diese Temperaturabhängigkeit ist damit viel stärker als bei den AlCl_3 -Gasphasenkomplexen. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten liegt in der vermutlich stärkeren Wechselwirkung der Hexafluoracetylacetonate mit der hier verwendeten stationären Phase PPE 20. Die Aktivitätskoeffizienten der Hexafluoracetylacetonate in flüssigem PPE 20 ändern sich viel stärker mit der Temperatur als die Adsorptionskoeffizienten der $\text{LnCl}_3/\text{AlCl}_3$ -Gasphasenkomplexe an einer Quarzoberfläche.

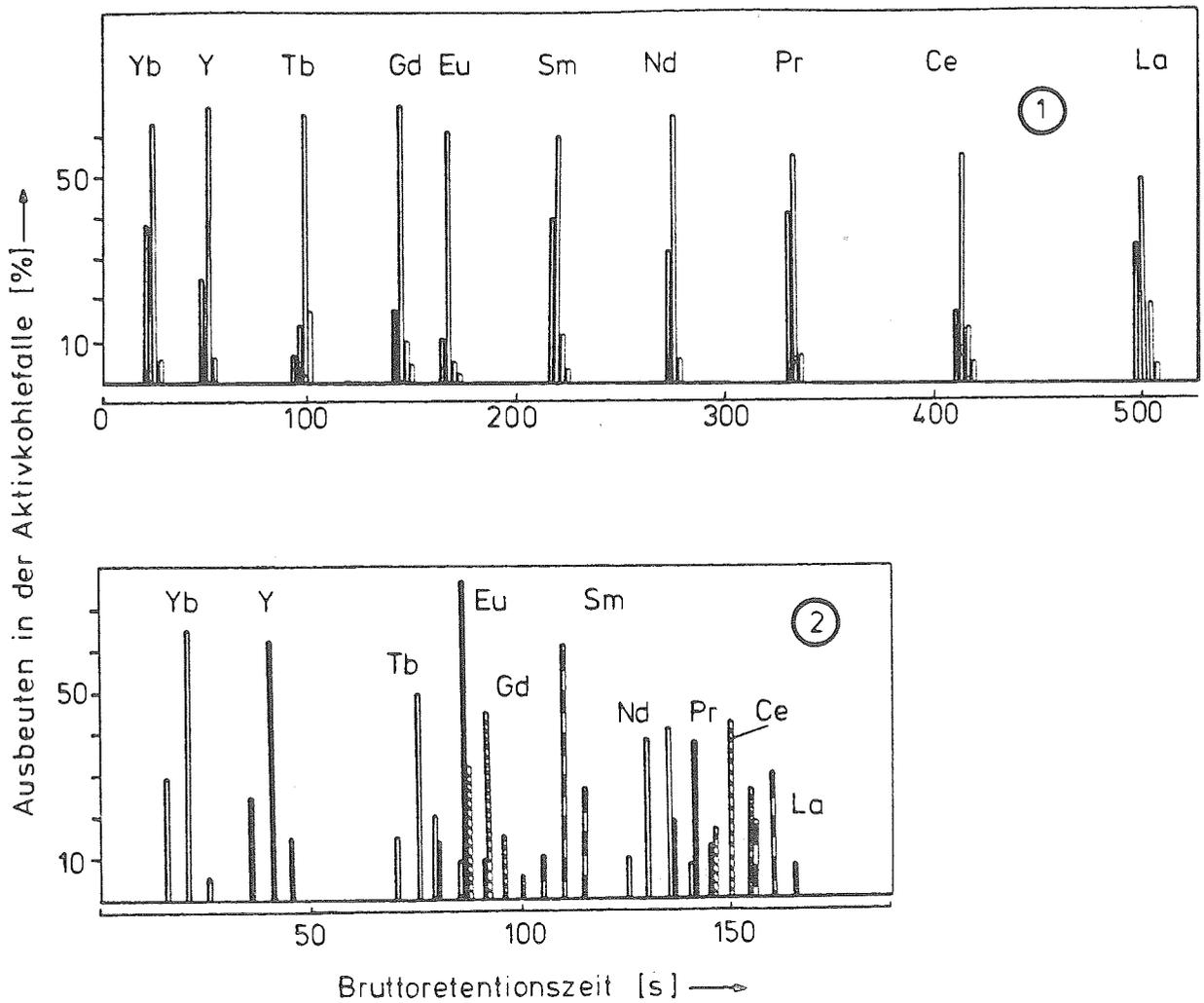


Abb. 6.4. Gaschromatogramme von Lanthaniden-Hexafluoracetylacetonaten bei $T_S = 250\text{ }^\circ\text{C}$ (1) und bei $T_S = 350\text{ }^\circ\text{C}$ (2). Trägergasdurchfluß 25 ml/min N_2 mit 27 Mol-% HHFA, stationäre Phase Chromosorb G (80-100 mesh) mit 2 % PPE 20. Weitere Versuchsparameter s. Text.

6.2.2. Einfluß des Trägergasdurchflusses

Bei Erhöhung des Trägergasdurchflusses werden die Retentionszeiten durch schnelleren Stofftransport verkleinert. Abb. 6.5. zeigt zwei Gaschromatogramme, die mit 120 ml/min (1) bzw. 15 ml/min (2) unter sonst gleichen Versuchsbedingungen erhalten wurden. Die Verkürzung

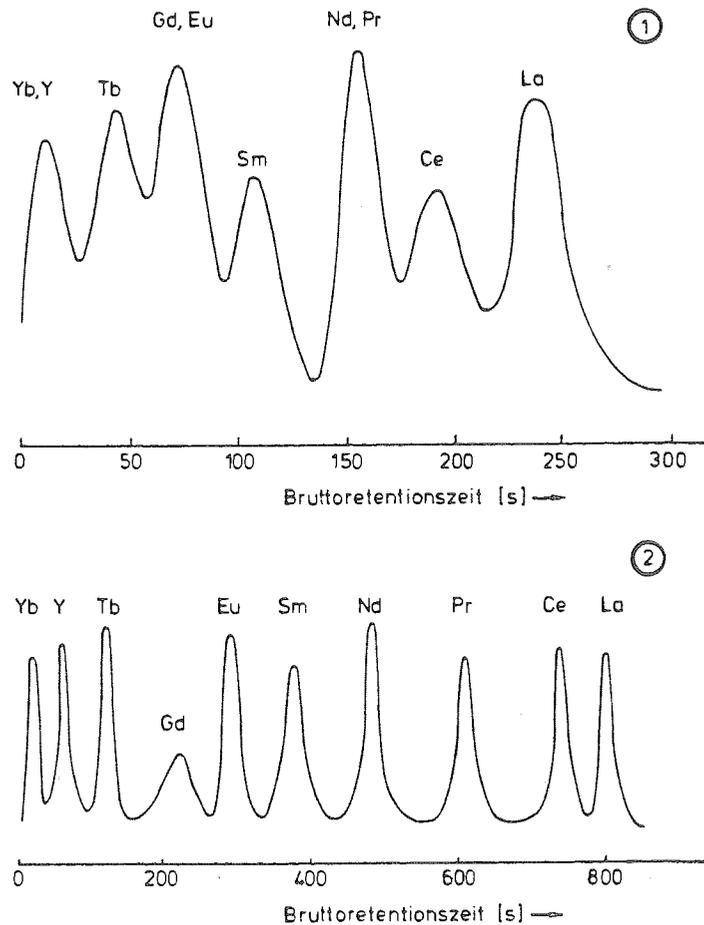


Abb. 6.5. Gaschromatogramme einiger Lanthaniden-Hexafluoracetylacetonate (TOPO als donoraktive Verbindung) bei 120 ml/min (1) und bei 15 ml/min (2) Trägergasdurchfluß. Weitere Versuchsparameter: $T_i = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_s = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $l_s = 2 \text{ m}$, 2 % PPE 20 auf Chromosorb G 80-100 mesh.

der Retentionszeiten um den Faktor drei ist mit einer deutlichen Verschlechterung des Trennvermögens verbunden, so daß einige Elementpaare nicht mehr voneinander getrennt werden. Als optimaler Durch-

fluß bei fast vollständiger Auflösung erwiesen sich unter diesen Bedingungen 25 ml/min. Die einzelnen Retentionszeiten bei verschiedenen Gasdurchflüssen sind in Tab. 6.3. zusammengestellt.

Tab. 6.3. Die Retentionszeiten bei verschiedenen Trägergasdurchflüssen. Weitere Versuchsparameter s. Abb. 6.5.

Retentionszeiten (s)				
Element	Trägergasdurchfluß (ml/min)			
	15	25	60	120
Yb	22	39	--	20
Y	66	60	33	20
Tb	123	100	85	41
Gd	220	---	125	62
Eu	296	281	183	62
Sm	374	332	---	83
Nd	479	410	268	152
Pr	609	515	353	152
Ce	740	601	422	182
La	803	655	487	236

6.2.3. Einfluß der Säulenlänge

Lange Trennsäulen haben hohe Trennstufenzahlen und ergeben somit prinzipiell ein höheres Trennvermögen; durch den erhöhten Druckabfall müssen allerdings längere Analysenzeiten in Kauf genommen werden.

Abb. 6.6. zeigt, daß die Bruttoretentionszeiten mit der Säulenlänge ungefähr linear ansteigen.

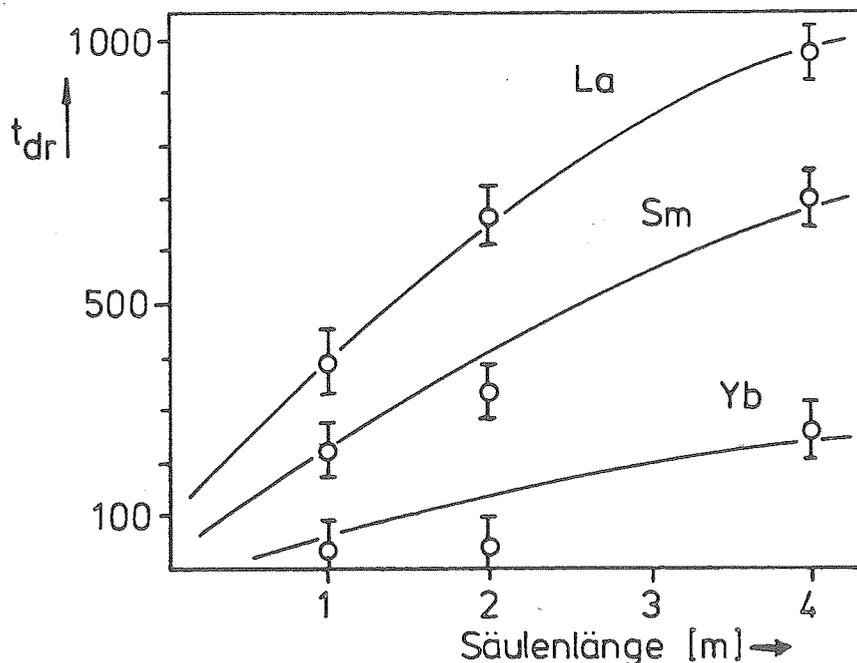


Abb. 6.6. Bruttoretentionszeiten von Lanthan-, Samarium- und Ytterbium-Hexafluoracetylacetonaten (TOPO als donoraktive Komponente) als Funktion der Säulenlänge. Weitere Versuchsparameter: $T_i = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_s = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_g = 25 \text{ ml/min}$, Chromosorb G 80-100 mesh ohne Imprägnierung.

Eine Säulenlänge von 2 m erwies sich für die in dieser Arbeit untersuchten Trennaufgaben als ausreichend. Bei 4 m langen Säulen trat meßbare Zersetzung unter Kontamination des Säulenfüllmaterials wegen der langen Aufenthaltsdauer ein. Um den Trägergasdurchfluß von 25 ml/min aufrechtzuerhalten, mußte der Säulenvordruck auf 4,6 bar erhöht werden. Da alle Bauteile, die mit HHFA in Kontakt kommen, aus Glas oder Kunststoff gefertigt sein müssen (Metalle, besonders Kupfer und Nickel, werden stark angegriffen), traten unter diesen Bedingungen bereits Undichtigkeiten an den Normschliffverbindungen der Glasbauteile auf.

6.3. AUFTRENNUNGEN MIT TEMPERATURPROGRAMMIERTER GASCHROMATOGRAPHIE

Die Auftrennung eines gegebenen Substanzgemisches kann durch Temperaturprogrammierung des Gaschromatographen wesentlich verbessert werden. Die Analysendauer wird dabei meistens herabgesetzt. Für den speziellen Fall einer präparativen Radiogaschromatographie von Lanthaniden- oder Aktinidengemischen bietet die Temperaturprogrammierung weiterhin die Möglichkeit, gezielt einzelne Elemente abzutrennen, wie im folgenden gezeigt wird.

Diese Versuche wurden mit dem im vorigen Abschnitt ermittelten günstigsten Versuchsparametern durchgeführt: 2 m lange Glassäule mit 2,4 mm Innendurchmesser, gefüllt mit 2 % PPE 20 auf Chromosorb G 80-100 mesh, Trägergas Stickstoff bei 25 ml/min mit 27 Mol-% HHFA. Die Meßintervalle des Ge(Li)-Detektors waren 10 s lang ohne Pausenzeit.

Die Starttemperatur des Programms war 150 °C; die Temperatur des Einlaßteils war um 20 °C höher als die maximale Säulentemperatur.

Die Auftrennung schwerer Lanthaniden erfolgte mit einem Temperaturprogramm, bei dem die Säulentemperatur zunächst sehr langsam mit 4 °C/min anstieg. Die zeitliche Dauer dieser kleinen Anstiegsrate ist so bemessen, daß das letzte interessierende Element die Säule passieren kann. Zur Verkürzung der Analysendauer wird dann eine möglichst hohe Anstiegsrate gewählt (30 °C/min). Die leichten Lanthaniden bleiben so mehr oder weniger ungetrennt und werden verhältnismäßig schnell eluiert. Durch Verlegen des Abknickpunktes kann die Zahl der aufgetrennten Elemente variiert werden.

Abb. 6.7. zeigt ein auf diese Weise erhaltenes Gaschromatogramm. Der zeitliche Temperaturverlauf ist ebenfalls wiedergegeben.

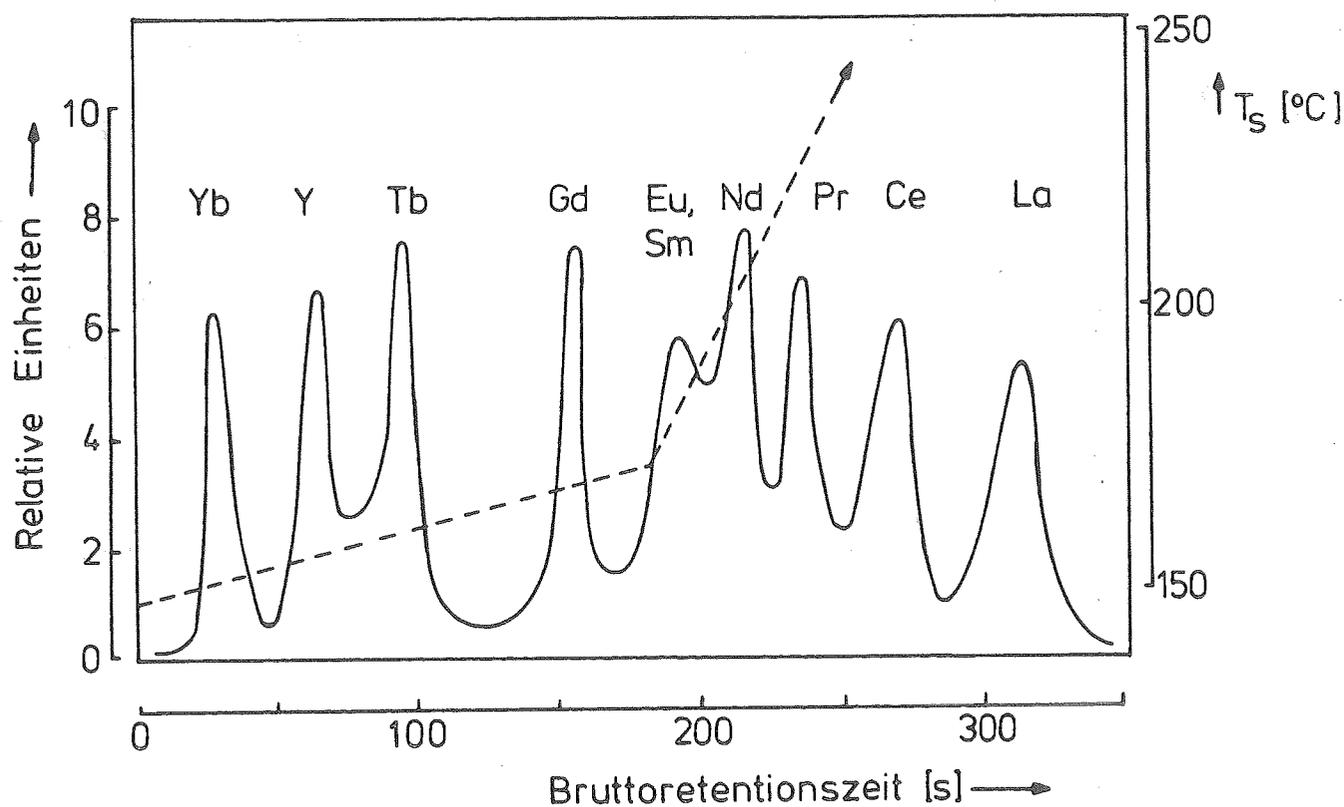


Abb. 6.7. Gaschromatographische Auftrennung der schweren Lanthaniden. Temperaturanstiegsraten: $\beta_1 = 4 \text{ }^\circ\text{C/min}$, $\beta_2 = 30 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Weitere Versuchsparameter: Trägergasdurchfluß 25 ml/min N_2 mit 27 Mol-% HHFA, 2 m lange Glassäule mit 2,4 mm Innendurchmesser, gefüllt mit Chromosorb G 80-100 mesh mit 2 % PPE 20 imprägniert.

Die Auftrennung leichter Lanthaniden erfolgte in umgekehrter Weise: Die leicht flüchtigen schweren Lanthaniden werden mit einem steilen Temperaturanstieg möglichst schnell durch die Trennsäule getrieben. Setzt man an geeigneter Stelle einen Abknickpunkt zu einem flacheren Temperatur-/Zeit-Verlauf, erhält man die folgenden leichteren Lanthaniden in getrennten Elutionspeaks, wie in Abb. 6.8. gezeigt.

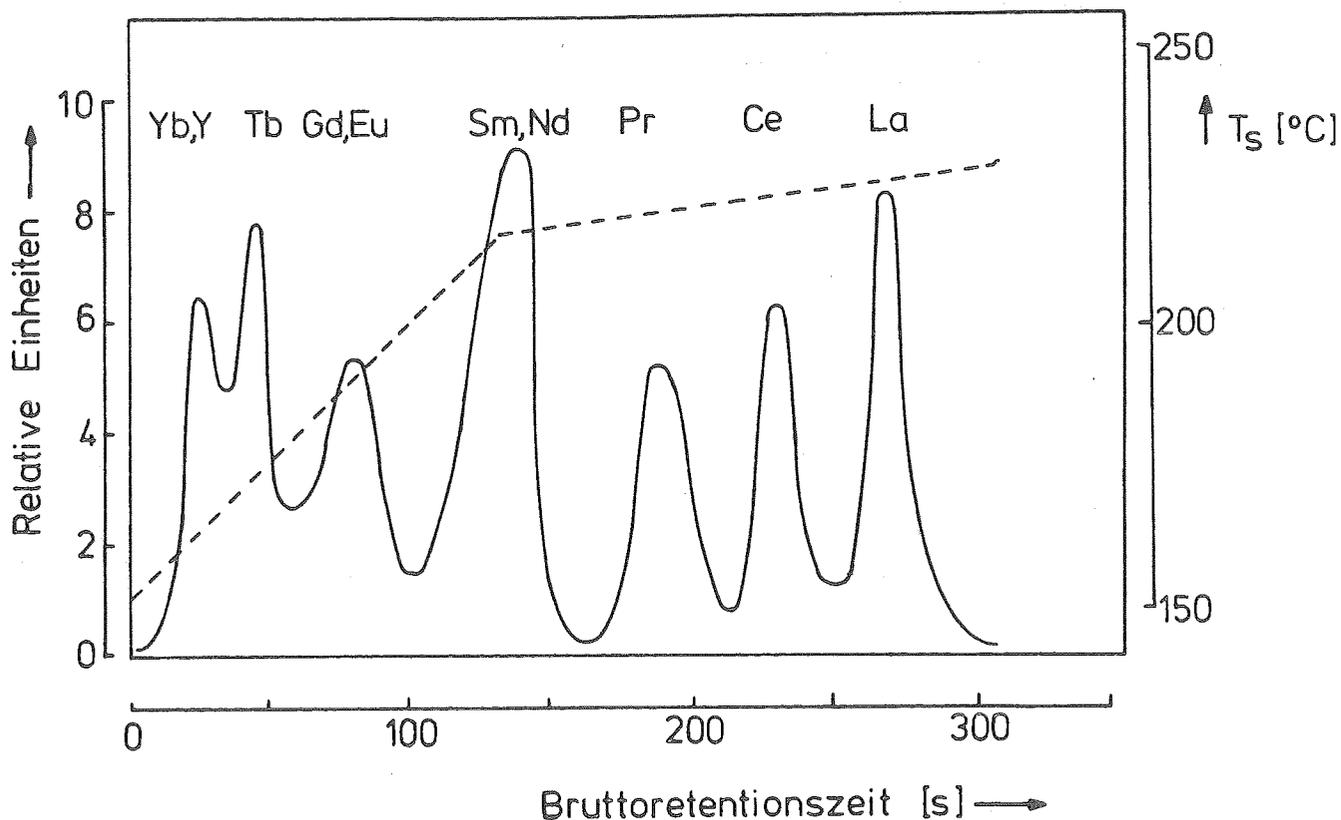


Abb. 6.8. Gaschromatographische Auftrennung der leichten Lanthaniden. Temperaturanstiegsraten: $\beta_1 = 30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $\beta_2 = 4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Weitere Versuchsparameter wie zu Abb. 6.7. angegeben.

Einzelne Lanthanidenelemente lassen sich isolieren, indem bei ihrer Retentionstemperatur, Tab. 6.4., ein isothermer Teil in das Temperatur-/Zeit-Diagramm eingeschoben wurde. Die Analysendauer

Tab. 6.4. Retentionstemperaturen einiger Ln/HFA/TOPO-Addukte, gemessen bei $\beta = 4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Y	Yb
$T_R \text{ (}^\circ\text{C)}$	189	184	180	175	171	167	164	161	150	145

wird wesentlich verkürzt, weil die nicht interessierenden Elemente durch möglichst hohe Temperaturanstiegsraten nicht mehr aufgetrennt werden. Abb. 6.9. zeigt dies am Beispiel des Neodyms.

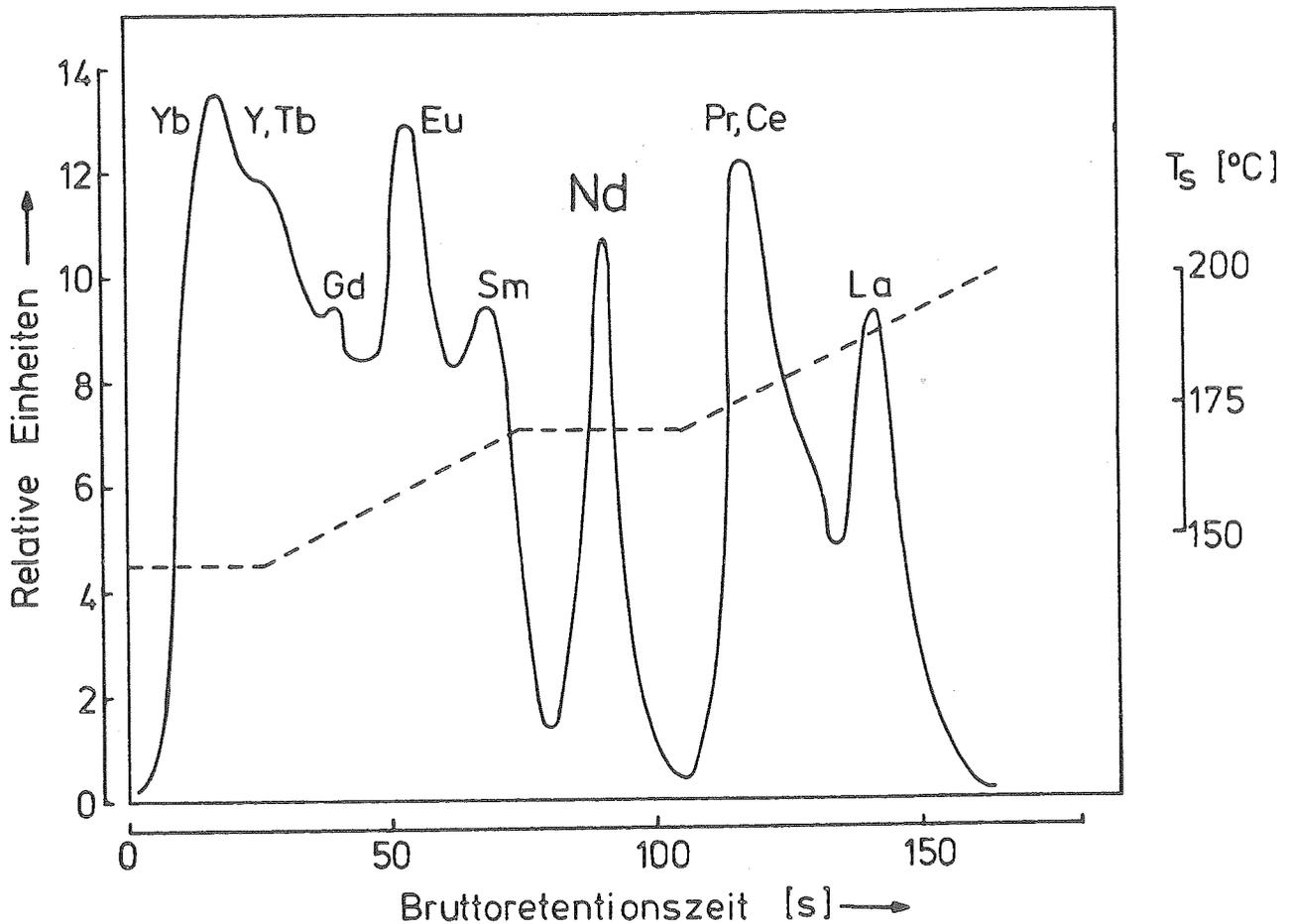


Abb. 6.9. Gaschromatographische Abtrennung des Neodyms. Temperaturanstiegsraten: $\beta_1 = \beta_2 = 30 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Weitere Versuchsparameter wie zu Abb. 6.7. angegeben.

Eine Temperaturanstiegsrate von $30 \text{ }^\circ\text{C/min}$ wurde gewählt, die 75 s nach Probenaufgabe bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ für 30 s unterbrochen wurde. Im Gegensatz zu den im vorigen beschriebenen Versuchen wurde bei $T_S^a = 145 \text{ }^\circ\text{C}$ gestartet und diese Temperatur 25 s lang beibehalten. Der Gasdurchfluß wurde auf 40 ml/min erhöht. Durch diese Maßnahmen konnten die Elutionspeaks der leichteren und der schwereren Lanthaniden in der dargestellten Weise "zusammengeschoben" und damit die Analysendauer bis zur

Elution des Neodyms auf 100 s verkürzt werden. Um die Trennsäule von den noch nicht eluierten leichteren Lanthanidenelementen zu reinigen, werden zusätzlich etwa 60 s benötigt.

Da die Retentionstemperaturen (Tab. 6.4.) von den Temperaturanstiegsraten, bei denen sie gemessen wurden, etwas abhängen, müssen die optimalen Versuchsparameter zur Abtrennung eines bestimmten Elementes empirisch ermittelt werden.

Durch Variation aller Versuchsparameter wurde nach der kleinsten Analysenzeit gesucht, bei der sich alle zur Verfügung stehenden Lanthanidenelemente gerade noch auftrennen ließen.

Die folgenden Versuchsparameter ergaben das in Abb. 6.10. gezeigte Chromatogramm: Glassäule, Länge 2 m bei 2,4 mm Innendurchmesser, gefüllt mit Chromosorb W 100-120 mesh, benetzt mit 3 % Dexsil 300 GC, Trägergasdurchfluß 30 ml/min N_2 mit 22 Mol-% HHFA, Temperatur des Einlaßteils 240 °C, temperaturprogrammiert mit 8 °C/min Anstiegsrate, Starttemperatur 150 °C, Meßintervall des Ge(Li)-Detektors 10 s. Eingesetzt wurden die mit einer flüssig-quasifest Extraktion hergestellten HHFA/TOPO-Addukte.

Das Chromatogramm ist sowohl in integraler als auch in differentieller Form dargestellt. Im integralen Chromatogramm wurden die einzelnen Meßpunkte mit Hilfe des Wahrscheinlichkeitsnetzes angenähert (s. Abschnitt 2.4., Seite 22). Das differentielle Chromatogramm entstand wie in Abschnitt 2.4. auf Seite 23 beschrieben.

Die gesamte Analysendauer betrug 430 s. Für die Auftrennung aller 14 Lanthanidenelemente muß die Analysendauer noch etwas erhöht werden, um zum Beispiel zwischen Ytterbium und Yttrium ($\hat{=}$ Holmium) zur Aufnahme von Thulium und Erbium zu erweitern. Dies kann unter anderem durch einen flacheren bzw. isothermen Temperaturverlauf geschehen.

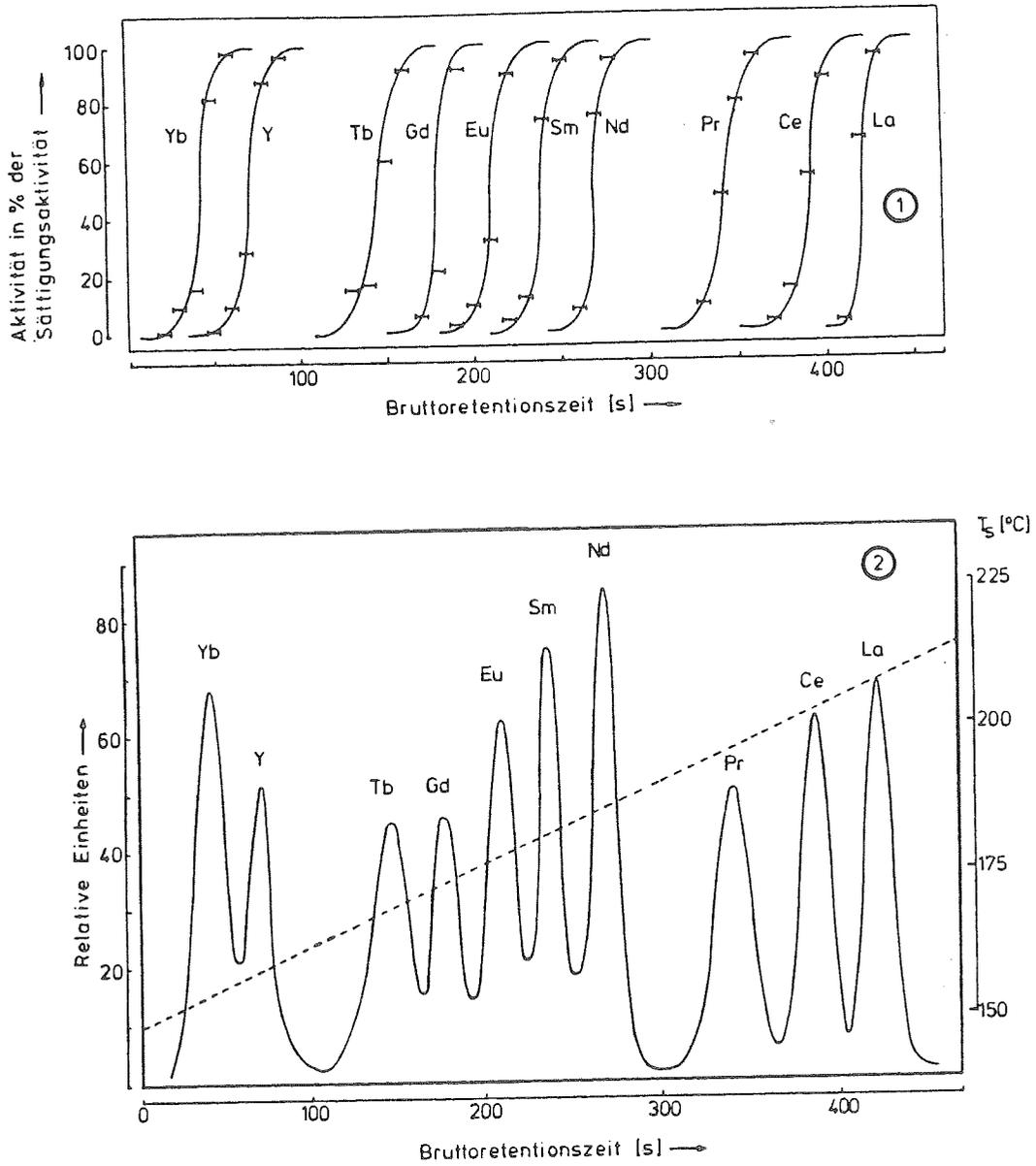


Abb. 6.10. Vollständige Auftrennung der untersuchten Lanthanidenelemente bei kürzest möglicher Analysenzeit. Versuchsparameter s. Text.

(1) Integrales Chromatogramm mit experimentellen Meßpunkten; die Fehlerbreiten entsprechen der Dauer eines Meßintervalls.

(2) Differentielles Chromatogramm mit Gauß'schen Normalverteilungen. Gestrichelt: Temperaturverlauf

6.4. THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNGEN: BESTIMMUNG DER ADSORPTIONSENTHALPIEN UND -ENTROPIEN

Die Bestimmung der AdsorptionSENTHALPIEN und -entropien geschah gemäß Gl. 1.22., Seite 16, durch Messung des Retentionsvolumens als Funktion der Säulentemperatur.

Hierfür wurden gemischte Ligandenkomplexe der Lanthaniden aus HHFA und TOPO an Chromosorb G adsorbiert. Die Komplexe wurden nach der flüssig-flüssig Extraktionsmethode hergestellt. Die Säulentemperatur wurde in 50 K-Schritten zwischen 50 und 600 °C variiert. Da es sich hierbei nur um Bestimmung der Peaklagen handelte, konnten Ausbeuteverkleinerungen durch zu hohe oder zu niedrige Säulentemperaturen in Kauf genommen werden.

Um Störungen möglichst gering zu halten, wurden die wägbaren Lanthaniden einzeln auf die Säule gegeben und die Reproduzierbarkeit mit Lanthanidenmischungen überprüft.

Der Trägergasdurchfluß betrug 15 oder 20 ml/min; wegen der übrigen Versuchsparameter s. Abschnitt 6.3., Seite 103.

Neben der Bestimmung thermodynamischer Daten sollte in diesen Versuchen festgestellt werden, ob Unterschiede im Verhalten trägerfreier und wägbarer Mengen auftreten und wie stark sich Abweichungen vom idealen Verhalten bemerkbar machen.

In Abb. 6.11. sind die laut Gl. 1.22. durch lineare Regressionsanalyse erhaltenen Geraden zur Bestimmung der Größen ΔH_{ads}^0 , ΔS_{ads}^0 und ΔG_{ads}^0 für trägerfreie und wägbare Mengen dargestellt. Wegen der besseren Übersichtlichkeit wurden die einzelnen Meßpunkte nicht dargestellt.

Beide Kurvenscharen haben einen ununterbrochenen Gang zu höheren AdsorptionSENTHALPIEN mit fallender Atommasse des Lanthanidenelements bzw. mit größer werdenden Ionenradien der entsprechenden dreiwertigen Ionen. Ein signifikanter Unterschied zwischen trägerfreien und wägbarer Mengen tritt nur beim Lanthan auf.

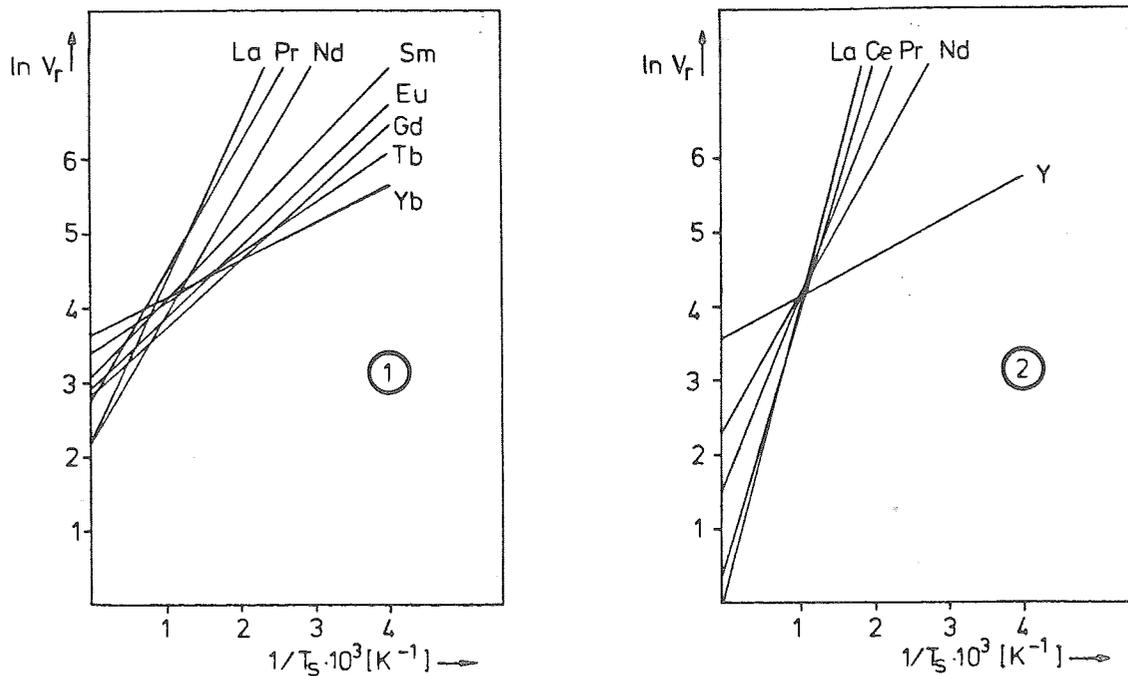


Abb. 6.11. Zur Bestimmung der Adsorptionenthalpie und -entropie aus der Temperaturabhängigkeit des Retentionsvolumens. (1) wägbare, (2) trägerfreie Mengen.

Tab. 6.5. gibt die erhaltenen Mittelwerte für ΔG_{ads}^0 , ΔH_{ads}^0 und ΔS_{ads}^0 an. Die wirksame Oberfläche F wurde aus den Angaben des Herstellers ($0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ für Chromosorb G) und durch Zurückwiegen der entleerten Säule zu $2,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2$ ermittelt. Für die in diesem Wert enthaltene Unsicherheit wurden $\pm 3 \cdot 10^3 \text{ cm}^2$ angenommen.

Die Fehler der Retentionsvolumina errechneten sich aus der Unsicherheit in der Bestimmung der Nettoretentionszeit (Halbwertsbreite der Elutionspeaks) und der Messung des Trägergasdurchflusses ($\pm 10 \%$) nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz. Die Fehler in den Adsorptionenthalpien und -entropien wurden graphisch aus der Wertestreuung ermittelt, wobei in die Fehlerbreite der Adsorptionsempiriewerte zusätzlich die Unsicherheit in der wirksamen Oberfläche eingeht (s. oben). Der hierdurch verursachte Beitrag beträgt $\pm 0,3 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ und ist in den angegebenen Fehlerbreiten für die Adsorptionsempirien in Tab. 6.5. enthalten.

Tab. 6.5. Thermodynamische Adsorptionsdaten für $\text{Ln}(\text{HFA})_3 \cdot 2(\text{TOPO})$
an Chromosorb G

Element	Freie Standard- adsorptions- enthalpie ΔG_{ads}^0 (kJ/mol)	Standard- adsorptions- enthalpie ΔH_{ads}^0 (kJ/mol)	Standard- adsorptions- entropie ΔS_{ads}^0 (J/K mol)	Ionen- radien $r^{3+ \text{ a)}}$ (Å)
Yb	12,5±2,1	-3,7±0,6	-54,2±4,9	0,858
Y ^{b)}	12,0±2,1	-4,4±0,8	-54,9±4,7	0,893
Tb	11,8±2,5	-4,9±0,9	-56,0±5,6	0,923
Gd	11,3±2,9	-7,0±1,2	-61,3±5,9	0,938
Eu	11,0±2,4	-6,9±1,0	-60,0±5,1	0,950
Sm	8,9±2,5	-8,8±1,3	-59,2±4,3	0,964
Nd	5,2±2,0	-14,8±2,8	-67,1±5,1	0,995
Nd ^{b)}	4,3±2,3	-14,9±2,9	-64,4±4,8	0,995
Pr	4,1±2,7	-14,4±3,7	-62,1±5,6	1,013
Pr ^{b)}	0,14±2,6	-21,2±3,6	-71,6±6,7	1,013
Ce ^{b)}	-6,5±3,0	-31,3±5,6	-83,3±6,6	1,034
La	2,1±1,3	-17,8±2,5	-66,8±5,2	1,061
La ^{b)}	-8,0±3,1	-33,5±4,7	-85,7±6,7	1,061

a) gemäß Ref. [72]

b) trägerfreie Nuklide

Abb. 6.12. zeigt die Adsorptionsenthalpien und Freien Adsorptionsenthalpien als Funktion des Radius der dreiwertigen Lanthanidenionen. Wie erwartet zeigen diese Werte, daß die bei der Adsorption freiwerdenden Energien mit wachsendem Ionenradius des Zentralions größer werden. Dieser Effekt erklärt sich durch die mit kleiner werdendem Ionenradius stärker werdende Polarisierung des Komplexes durch das Zentralion. Es entsteht eine zunehmend härter werdende Lewis-Base, die ihre Elektronen nicht mehr dem Adsorbens (Lewis-Säure) zur Verfügung stellt; die freiwerdende Energie dieser Wechselwirkung muß damit abnehmen.

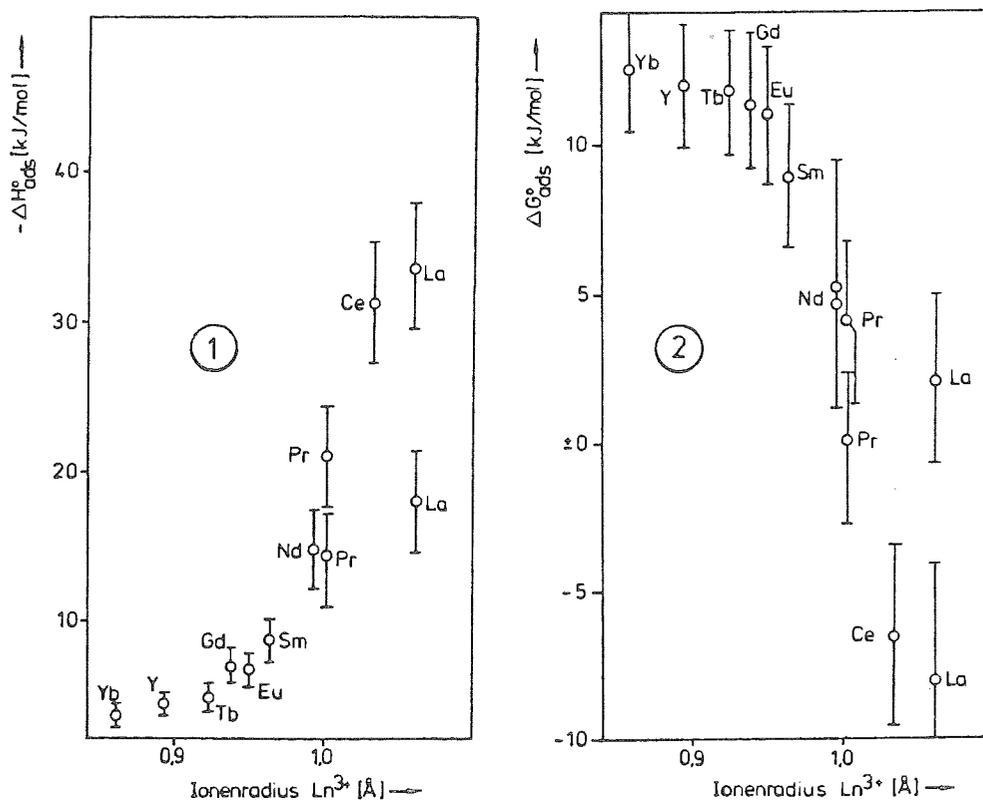


Abb. 6.12. Standardadsorptionsenthalpien $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ (1) und Freie Standardadsorptionsenthalpien $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ (2) als Funktion des Ionenradius der dreiwertigen Lanthaniden

Aufgrund der zunehmenden Adsorptionsenthalpien nehmen die Adsorptionsentropien ebenfalls zu (s. Tab. 6.5.), weil durch die erhöhte Wechselwirkungsenergie das adsorbierte Molekül stärker auf der Oberfläche fixiert wird. Damit stehen immer weniger Freiheitsgrade für Translation, Rotation oder Schwingung zur Verfügung.

Da die Freie Adsorptionsenthalpie erst für Cer und Lanthan negative Werte erreicht (s. Abb. 6.12.2), können die idealisierten Voraussetzungen, unter denen Gl. 1.22. abgeleitet wurde, nicht zutreffen. Einige Ursachen der Unterschiede zwischen realer und idealer Gaschromatographie sind:

- Der Verteilungskoeffizient zwischen mobiler und stationärer Phase ist konzentrationsabhängig. Bei trägerfreien Radioisotopen ist dieser Einfluß allerdings unbedeutend.
- Die lineare Trägergasgeschwindigkeit hat wegen der Viskosität realer Gase ein parabelförmiges Profil an den freien Säulenquerschnitten; außerdem ergeben sich schon durch das Säulenfüllmaterial unterschiedliche Weglängen. Ein Teil der zu trennenden Substanzen wird also früher, ein anderer Teil die Säule später verlassen.
- Durch langsame Gleichgewichtseinstellung ergibt sich ebenfalls eine "Verschmierung" der Adsorptionszonen.

Trotzdem wird der Trend innerhalb der Lanthanidenreihe richtig wiedergegeben; das heißt man kann die Retentionswerte nicht untersuchter Elemente abschätzen und damit die Versuchsbedingungen für deren gaschromatographische Auftrennung entsprechend festlegen.

Unterschiede in den Adsorptionswerten für trägerfreie und wägbare Mengen lassen sich mit der Annahme erklären, daß trägerfreie Nuklide immer an einer "leeren" Oberfläche adsorbiert werden, während bei wägbaren Mengen soviel Substanz adsorbiert wird, daß deren Schichtdicke mindestens mehrere Moleküllagen stark wird.

7. GEGENÜBERSTELLUNG UND VERGLEICH DER EINZELNEN METHODEN ZUR GASCHROMATOGRAPHISCHEN AUFTRENNUNG DER LANTHANIDEN

Im folgenden werden die Vor- und Nachteile der beschriebenen Methoden zur gaschromatographischen Auftrennung der Lanthaniden zusammengefaßt und deren Anwendungsbereiche gegeneinander abgegrenzt.

7.1. GESAMTAUSBEUTEN

In der Tab. 7.1. werden die Gesamtausbeuten nach der Herstellung und der möglichst vollständigen Auftrennung der Lanthanidenbromide, der Lanthanidenchlorid/ AlCl_3 -Gasphasenkomplexe sowie der Lanthaniden-Hexafluoracetylacetonate einander gegenübergestellt.

Tab. 7.1. Gesamtausbeuten nach gaschromatographischer Auftrennung einiger Lanthanidenverbindungen. Angegeben sind die höchsten und niedrigsten Werte, die innerhalb der Lanthanidenreihe erzielt wurden.

System	Gesamtausbeute (%)	Seitenzahl
Br_2 - BBr_3 - N_2	0 - 83	35
HCl - AlCl_3 ohne thermochromatographische Vortrennung.....	71 - 90	47
mit thermochromatographischer Vortrennung.....	21 - 65	56
HHFA - TBP - N_2 mit flüssig-flüssig Extraktion.....	80 - 97	62 und 79
HHFA - TOPO - N_2 mit flüssig-flüssig Extraktion.....	81 - 98	62 und 92
mit flüssig-quasifest Extraktion...	62 - 77	76 und 92

Mit dem $\text{Br}_2\text{-BBr}_3\text{-N}_2$ -System wurden in dieser Arbeit nur diejenigen Lanthaniden aufgetrennt, deren Bromide unter $783\text{ }^\circ\text{C}$ schmelzen (La - Eu). Die Auftrennung der schwereren Lanthaniden ist nur dann möglich, wenn entsprechend höhere Säulentemperaturen angewandt werden können.

7.2. NOTWENDIGE SÄULENTEMPERATUREN UND EXPERIMENTELLER AUFWAND

Der Temperaturbereich, bei dem die Lanthaniden in den verschiedenen Systemen gaschromatographisch aufgetrennt werden können, ist in Tab. 7.2. zusammengefaßt.

Tab. 7.2. Notwendige Injektions- und Säulentemperaturen für die Verflüchtigung und Transport der untersuchten Lanthanidenverbindungen

System	Injektions- temperatur ($^\circ\text{C}$)	Seiten- zahl	Säulen- temperatur ($^\circ\text{C}$)	Seiten- zahl
$\text{Br}_2\text{-BBr}_3\text{-N}_2$	700-950	30	550-600	36
HCl-AlCl_3	400-950	43	200-500	56f
HHFA-TBP- N_2 und HHFA-TOPO- N_2	240	103	150-200	103

Injektionstemperaturen über $800\text{ }^\circ\text{C}$ sind nur dann notwendig, wenn Nuklide aus der Spaltung des ^{235}U mit thermischen Neutronen, die noch an KCl -Clustern des Gasjets haften, aufgetrennt werden sollen.

Um mit einem Br_2/BBr_3 -Gemisch auch schwere Lanthaniden gaschemisch aufzutrennen, werden, wie sich an Hand der Schmelzpunkte ihrer dreiwertigen, wasserfreien Bromide abschätzen läßt, Säulentemperaturen bis etwa 1000°C notwendig. Der experimentelle Aufwand steigt erheblich, da für diesen Temperaturbereich ein kommerzieller Gaschromatograph zur Zeit nicht anwendbar ist.

Im Hinblick auf eine gaschromatographische Trennung der homologen Aktiniden, bei denen eine Probenpräparation für α - oder Spontanspaltungsmessungen notwendig wird, ist das HCl/AlCl_3 -System wegen der anfallenden Trägermengen an AlCl_3 ungeeignet, wenn nicht noch ein weiterer Schritt zu dessen Entfernung eingefügt wird. Das aggressive Medium erschwert zudem die Herstellung geeigneter Meßproben.

Wie weiter unten gezeigt wird, erhält man mit HHFA/TBP-Addukten in einfacher Weise brauchbare α -Meßpräparate.

7.3. ZEITBEDARF

Der gesamte Zeitbedarf für die einzelnen Trennmethode setzt sich zusammen aus der Herstellung der flüchtigen Verbindungen, der Probenaufgabe und der gaschromatographischen Trennung. Diese Daten sind in Tab. 7.3. zusammengestellt.

Tab. 7.3. Gesamtzeitbedarf für eine vollständige Auftrennung der eingesetzten Lanthaniden (t_{ges}) sowie bis zur Elution des ersten Elements (t_1)

System	t_{ges} (min)	t_1 (min)	Seitenzahl
$\text{Br}_2 - \text{BBr}_3 - \text{N}_2$	25	20	36
$\text{HCl} - \text{AlCl}_3$ ohne thermochromatographische Vortrennung	24	9	49
mit thermochromatographischer Vortrennung	45	31	54 und 56

Tab. 7.3. Fortsetzung

HHFA-TBP-N ₂ und HHFA-TOPO-N ₂			
mit flüssig-flüssig Extraktion	10	3	76 und 104
mit flüssig-quasifest Extraktion	8	1	76 und 104

7.4. KONTAMINATIONEN

Bei einer Meßmethode, die direkt differentielle Gaschromatogramme aufnimmt (zum Beispiel ein Bandgerät, s. weiter unten), sollte nach den vorliegenden Ergebnissen und falls die einzelnen Lanthanidenaktivitäten von gleicher Größenordnung sind, bei keinem der untersuchten Systeme Kontaminationen in den Lanthanidenfraktionen auftreten. In Tab. 7.4. sind daher nur Elemente als Kontaminationen angegeben, die mit dem Lanthanidengemisch bei der Probenaufgabe in die Trennsäule gelangen und auch wieder eluiert werden. Bei der in dieser Arbeit angewandten integralen Meßmethode machen sich diese Kontaminationen als mehr oder weniger starker γ -Untergrund bemerkbar.

Berücksichtigt sind nur Elemente, die im Spaltproduktgemisch des ²³⁵U vorhanden sind und mit dem KCl/N₂-Gasjet angeliefert wurden. Der die Trennsäule verlassende Anteil der unerwünschten Elemente, bezogen auf deren durch den Gasjet transportierten Gesamtaktivitäten, ist für die einzelnen Elemente angegeben.

Tab. 7.4. Liste der unerwünschten Elemente, die bei den einzelnen Verfahren miteluiert werden

System	Elemente	Ausbeuten nach Auftrennung (%) ^{a)}	Seitenzahl
Br ₂ -BBr ₃ -N ₂	J	10	34ff
	Sb, Te, Mo, Tc	99	
	Cs, Sr	95	
HCl-AlCl ₃ ohne thermochromatographische Vortrennung	J	10	42
	Sb, Te, Mo, Tc	58-83	
	Cs, Sr, Ba	60	
mit thermochromatographischer Vortrennung	Cs, Sr, Ba	10-24	57
HHFA-TBP-N ₂ und HHFA-TOPO-N ₂ nach flüssigflüssig Extraktion	J	24	80
	J	5	78 und 81

^{a)} bezogen auf die vom Gasjet angelieferte Gesamtaktivität

Man ersieht aus den Tabellen 7.1. - 7.4., daß die HHFA/TOPO-Addukte in vieler Hinsicht die besten Ergebnisse lieferten. Aus diesem Grunde und weil hierbei vergleichsweise milde Arbeitsbedingungen vorliegen, wurden die anderen Systeme im Hinblick auf eine gaschromatographische Auftrennung von Aktinidenelementen nicht weiter untersucht.

8. DARSTELLUNG, VERFLÜCHTIGUNG UND WIEDERABSCHEIDUNG EINIGER AKTINIDEN-HEXAFLUORACETYLACETONATE

8.1. VORBEMERKUNGEN

Die Elemente der Aktinidenreihe ähneln in der Oxidationsstufe +III in vieler Hinsicht den ihnen homologen Lanthaniden. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß dreiwertige Metallionen bevorzugt thermisch sehr stabile gemischte Ligandenkomplexe mit HHFA und TBP oder TOPO bilden (s. Abschnitt 5.1.4., Seite 70 und 5.2., Seite 78). In der Literatur finden sich Hinweise auf das Verhalten von Aktinidenionen bei synergistischen Extraktionen mit β -Diketonen und Phosphorsäureestern:

Dreiwertige Aktinidenionen wurden analog den Lanthaniden mit hohen Ausbeuten extrahiert (40, 114, 115).

Vierwertige Aktinidenionen lassen keinen synergistischen Effekt erwarten, weil deren maximale Koordinationszahl von acht durch die Ladungsneutralisation mit vier Enolationen bereits ausgeschöpft ist (103). Weitere Elektronendonatoren finden damit keine Koordinierungsstelle mehr. Demnach können sich unter Einbeziehung von TBP oder TOPO allenfalls Komplexe wie zum Beispiel $\text{Th}^{4+}((\text{HFA})^-)_3(\text{NO}_3)^-\cdot(\text{TOPO})$ oder $\text{Th}^{4+}((\text{HFA})^-)_2(\text{NO}_3)_2\cdot 2(\text{TOPO})$ aus einer salpetersauren Lösung bilden, in denen ein oder mehrere Enolationen durch Nitrat ersetzt wurden. Da Nitrat ein einzähniger Ligand ist, werden die freiwerdenden Koordinationsstellen durch TOPO besetzt. Die Flüchtigkeit und thermische Stabilität derartiger Komplexe ist als relativ gering einzuschätzen.

Fünfwertige Aktinidenionen AnO_2^+ verhalten sich trotz ihres hohen Valenzzustandes wie einwertige Kationen. Wegen der niedrigen Ladung und des großen Ionenradius ist ihre Tendenz zur Komplexbildung mit zweizähligen Liganden gering (102, 116).

Die sechswertigen Aktinidenionen AnO_2^{2+} bilden mit HHFA und Phosphorsäureestern gemischte Ligandenkomplexe (101), die auch verflüchtigt werden konnten (117, 118). Unter bestimmten Bedingungen konnten einige dieser Addukte mit Th(IV) und U(VI) sogar gaschromatographisch getrennt werden (123).

Aufgrund dieses sehr unterschiedlichen und zum Teil widersprüchlichen Verhaltens kann man eine gewisse Selektivität der beschriebenen Kombination aus Extraktion und Gaschromatographie für die Abtrennung der Elemente mit $Z > 94$ aus einem Aktinidengemisch erwarten.

In den im folgenden beschriebenen Versuchen wurde daher die Bildung von Hexafluoracetylacetonaten der Aktiniden von Thorium bis Americium und deren Verflüchtigung in einem gaschromatographischen System untersucht. Damit verbunden sollten die verflüchtigten Komplexe so wiederabgeschieden werden, daß die Herstellung geeigneter α -Meßpräparate hinreichend schnell ermöglicht wird.

8.2. EXTRAKTION EINIGER AKTINIDEN VERSCHIEDENER WERTIGKEITSSTUFEN

Die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten geschah nach dem gleichen Verfahren, wie es in Abschnitt 5.1.2. für die Extraktion der Lanthaniden beschrieben wurde. Wegen ihrer hohen Stabilität und ihrer kurzen Retentionszeiten in der Gaschromatographie wurden nur Hexafluoracetylacetonate mit TBP oder TOPO als donoraktiver Verbindung hergestellt.

8.2.1. Durchführung der Experimente

Thorium wurde als $^{232}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in Wasser gelöst (1 mg Th pro ml), während 30 s mit der entsprechenden Extraktionslösung von Hand ausgeschüttelt und die nach der Extraktion resultierende wäßrige Phase anschließend eine Stunde bei einem Neutronenfluß von $7 \cdot 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ im Reaktor bestrahlt. Nach einer Abklingzeit von 24 h wurden die γ -Linien des ^{233}Pa bei 300 und 312 keV aufgenommen und ausgewertet. Als Bezug diente eine aliquote Th^{4+} -Lösung, die nicht extrahiert wurde.

Protaktinium wurde als ^{233}Pa durch Neutronenaktivierung des ^{232}Th gewonnen (s. oben).; die Verteilungskoeffizienten wurden analog den Lanthanidenversuchen durch γ -Spektroskopie der wäßrigen und der organischen Phase bestimmt.

Uran wurde als $^{238}\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (1 mg U pro ml) analog dem Thorium behandelt; hier wurden die γ -Linien bei 228 und 278 keV des ^{239}Np ausgewertet.

Entsprechend wurde ^{239}Np durch Neutronenaktivierung des ^{238}U gewonnen und dessen Verteilungskoeffizienten direkt bestimmt.

Das Verhalten des vierwertigen ^{239}Pu wurde in 1 n HCl (1 nCi ^{239}Pu pro ml) untersucht. $^{239}\text{Pu}^{3+}$ wurde durch Reduktion mit Hydroxylaminhydrochlorid erhalten. Vor und nach der Extraktion wurden aliquote Teile der jeweiligen Lösungen auf einer Titanfolie eingedampft und der Gehalt an ^{239}Pu durch Messung der integralen α -Zählrate mit einem Sperrschichtdetektor (450 mm², ca. 15 % Nachweiswahrscheinlichkeit) bestimmt.

Die Verteilungskoeffizienten des Americiums wurden ausgehend von einer Lösung mit 1,3 nCi $^{241}\text{Am}^{3+}$ pro ml 1 n HNO₃ wie beim Plutonium beschrieben gemessen.

Die verwendeten Aktinidennuklide und deren Nachweismethoden sind in Tab. 8.1. zusammengefasst.

Tab. 8.1. Liste der verwendeten Aktinidennuklide

Nuklid	Halbwertszeit ^{a)}	Nachweismethode ^{a)}
^{232}Th	$1,41 \cdot 10^{10}$ a	Neutronenaktivierung zum ^{233}Pa mit anschließender γ -Messung
^{233}Pa	27,0 d	γ -Linien bei 300,1 und 311,9 keV
^{238}U	$4,47 \cdot 10^9$ a	Neutronenaktivierung zum ^{239}Np mit anschließender γ -Messung
^{239}Np	2,35 d	γ -Linien bei 228,2 und 277,6 keV
^{239}Pu	$2,41 \cdot 10^4$ a	α -Linie bei 5,1554 MeV
^{241}Am	432,0 a	α -Linie bei 5,486 MeV

^{a)} gemäß Ref. (6)

Die pH-Werte der wäßrigen Phasen lagen zwischen 0 und 2. Um die Verteilungskoeffizienten besser miteinander vergleichen zu können, wurde ohne Pufferzusatz gearbeitet, da eine hohe Salzkonzentration die α -Messungen zu stark gestört hätte. Weiterhin ist Hydrolyse bei höheren pH-Werten nicht auszuschließen.

Die organischen Phasen waren 0,05 m HHFA/0,035 m TBP oder TOPO in Cyclohexan. Die Volumina beider Phasen waren 1 ml.

8.2.2. Ergebnisse und Diskussion

Die gemessenen Verteilungskoeffizienten sind in Tab. 8.2. zusammengestellt. Die angegebenen Fehlerbreiten entsprechen den Standardabweichungen aus mehreren Einzelmessungen (5-10). Die großen Unsicherheiten, die für die TOPO-Addukte des Plutoniums und des Americiums erhalten wurden, erklären sich aus der relativ hohen Feststoffkonzentration, die die α -Messungen störte.

Tab. 8.2. Verteilungskoeffizienten einiger Aktiniden-Hexafluoracetylacetonate

Zentralion	pH-Wert der wäßrigen Phase	Donoraktive Verbindung	
		TOPO	TBP
Th ⁴⁺	1,5	580±16	1,3±0,2
PaO ₂ ⁺	2,0	4,0±0,8	0,25±0,04
UO ₂ ²⁺	1,0	310±8	14±3
NpO ₂ ⁺	1,0	0,22±0,03	0,083±0,01
Pu ³⁺	0	220±57	140±13
Pu ⁴⁺	0	34±13	32± 3
Am ³⁺	0	75±31	56± 5

Die Extraktion der drei- und sechswertigen Aktiniden verläuft mit der stärkeren Lewis-Base (TOPO) wesentlich quantitativer; in diesen Fällen muß ein synergistischer Effekt vorliegen. Die Bildung gemischter Ligandenkomplexe des Typs $An^{3+}((HFA)^-)_3 \cdot 2(TBP)$ analog den Lanthaniden bzw. $UO_2^{2+}((HFA)^-)_2 \cdot 4(TBP)$ kann man in diesen Fällen annehmen.

Beim Pu(IV) erhält man im Gegensatz zum Th(IV) keinen Synergismus. Eine Erklärung für das in Tab. 8.2. gezeigte stark unterschiedliche Verhalten kann man aus der Arbeit von Irving et al. (103) ableiten: Pu(IV) bildet aufgrund seines kleinen Ionenradius stärkere Komplexe des Typs $Pu^{4+}((HFA)^-)_4$ als das größere Ion Th^{4+} . Die Enolationen im $Th^{4+}((HFA)^-)_4$ können daher leichter durch Nitrationen ersetzt werden (s. oben) und der Komplex wird damit zunehmend hydrophiler. Diese hydrophilen Eigenschaften von zum Beispiel $Th^{4+}((HFA)^-)_2(NO_3)_2^- \cdot 2S$ (S = TBP oder TOPO) werden durch TOPO besser kompensiert (stärkere Lewis-Base, voluminöseres Molekül) als durch TBP.

Die Ionen NpO_2^+ und PaO_2^+ werden, wie erwartet (116), nur in geringem Maße durch Hexafluoracetylaceton extrahiert.

8.3. VERFLÜCHTIGUNG UND WIEDERABSCHEIDUNG

8.3.1. Experimentelle Anordnung

Der Versuchsaufbau für die Verflüchtigung der gebildeten Aktiniden-Hexafluoracetylacetonate bestand hauptsächlich aus dem bereits beschriebenen Gaschromatographen (s. Abschnitt 2.2., Seite 19). Eine leere Trennsäule aus Glas (Länge 2 m, Innendurchmesser 2,4 mm) diente als Transportstrecke. Je nach Gehalt an Aktinidenkomplex wurden zwischen 10 und 80 μ l der Extraktionslösung mit einer Spritze auf die Säule gegeben.

Die durch γ -Spektroskopie bestimmbaren Isotope wurden nach Passieren der Transportstrecke in 1 ml 6 n HCl geleitet, worin die Komplexe vollständig adsorbiert wurden (s. Abschnitt 5.1.3.1., Seite 67).

Die entstehenden Lösungen wurden entweder nach Neutronenaktivierung im Reaktor (^{232}Th , ^{238}U) oder direkt (^{233}Pa , ^{239}Np) gemessen.

Für nur durch α -Spektroskopie nachweisbare Nuklide wurde die gaschromatographische Apparatur für die Herstellung geeigneter Meßpräparate modifiziert. U. Hickmann et al. (64, 119, 120) beschreiben eine gaschemische Methode zur Herstellung von α -Meßpräparaten hoher Auflösung. Die in diesen Arbeiten beschriebene Apparatur wurde an den Gaschromatographen gekoppelt (Abb. 8.1.).

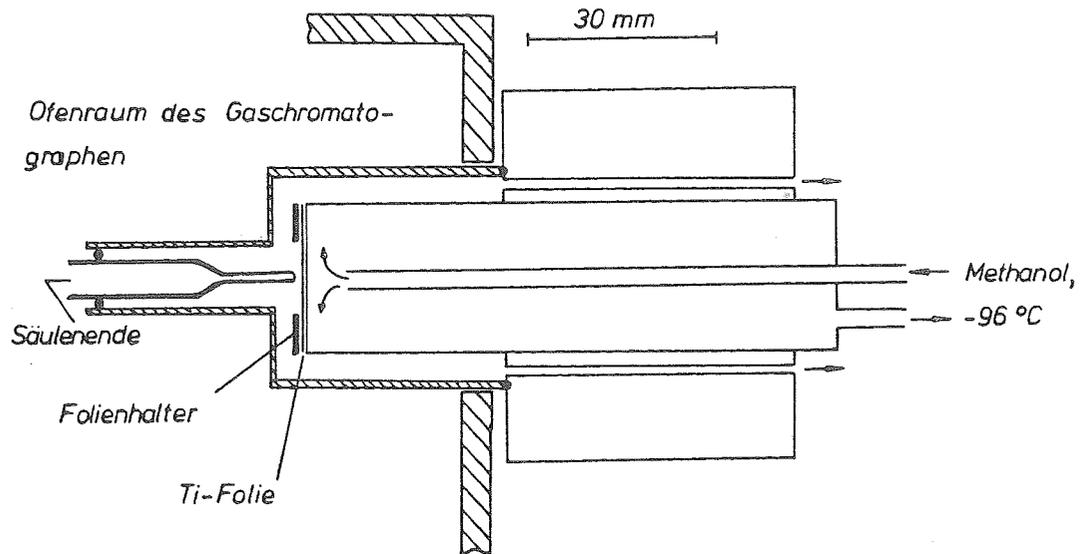


Abb. 8.1. Experimentelle Anordnung für die Radiogaschromatographie mit α -aktiven Proben

Das Edelstahlrohr zum Temperatenausgleich (119) war hier nur 50 mm lang und benötigte keine zusätzliche Heizung, weil sich dieser Teil im Ofenraum des Gaschromatographen befand. Nach Versuchsende wurde die Folie mit den abgeschiedenen Aktivitäten (hier 25 μm Ti) entnommen, zur Entfernung von eventuell noch anhaftenden HHFA (Siedepunkt 68–70 °C) kurz mit einem Oberflächenstrahler erwärmt und anschließend gemessen.

Bei der Trocknung des Präparates traten keine Verluste auf, wie durch Vergleichsmessungen mit ^{152}Eu bestätigt werden konnte. Wahrscheinlich zersetzen sich die abgeschiedenen β -Diketonate an der Titanoberfläche zu nicht flüchtigen Oxiden. Bei den TOPO-Addukten blieb stets ein

deutlicher Rückstand, während beim Eindampfen der TBP-Addukte fast nur Verfärbungen der Titanoberfläche erkennbar waren. Die α -Messungen der TOPO-Addukte waren daher nur schlecht reproduzierbar und wurden hinsichtlich ihrer Verflüchtigung nicht weiter untersucht.

8.3.2. Ergebnisse

Für Aktiniden mit höheren Wertigkeiten als +III konnten keine signifikanten Verflüchtigungsausbeuten beobachtet werden. Die HHFA/TBP-Addukte des Th(IV) wurden nur zu etwa 2 % verflüchtigt und wieder abgeschieden. Die eingesetzten Pa(V)- und Np(V)-Aktivitäten verblieben vollständig im Injektor des Gaschromatographen, was durch direkte γ -Messung bestätigt wurde. Für die Messung der Th-, U- und Pu(IV)-Rückstände wurde das Verdampferrohr 24 h in 6 n HCl aufbewahrt und die resultierende Lösung im Reaktor aktiviert bzw. ein α -Meßpräparat hergestellt. Die herausgelösten α - und γ -Aktivitäten entsprachen innerhalb der Fehlergrenzen den jeweils eingesetzten Aktivitäten.

Meßbare Verflüchtigungsausbeuten wurden nur beim dreiwertigen Plutonium und Americium beobachtet. Die in Abb. 8.2. gezeigte Verflüchtigungsausbeuten als Funktion der Temperatur ergaben sich mit folgenden Versuchsparametern: Trägergasdurchfluß 56 ml/min N_2 mit 27 Mol-% HHFA, Injektortemperatur 20 °C über der Säulentemperatur, Temperatur der Abscheidungsfolie -23 °C. Von einer Extraktionslösung aus 0,05 m HHFA/0,035 m TBP in Cyclohexan wurden 80 μ l auf die Säule gegeben. Die maximale Retentionszeit ($\hat{=}$ Zeitspanne zwischen Probenaufgabe und Stoppen des Trägergasdurchflusses) betrug 5 min.

Bei allen Versuchen waren keine Rückstände im Verdampferrohr des Injektors meßbar (Verflüchtigungsrate \approx 100 %). Die Verluste traten folglich während des Transports durch die Säule oder durch nicht vollständige Abscheidung auf der Titanfolie auf.

Aus Abb. 8.2. geht hervor, daß Am(III) unter sonst gleichen Versuchsparametern bei kleineren Säulentemperaturen transportiert werden kann als Pu(III). Eine Trennung dieser Elemente ist somit durch temperaturprogrammierte Gaschromatographie möglich.

Die Ausbeuten des Americiums sind wesentlich höher als die des Plu-

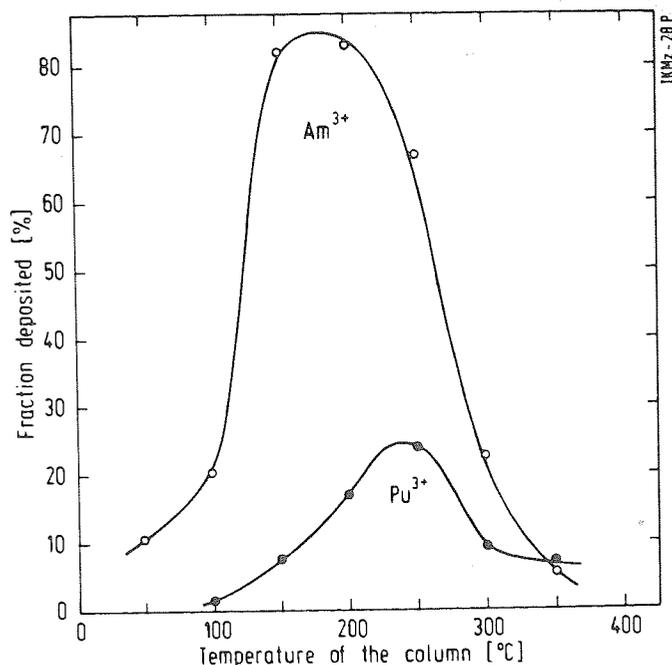


Abb. 8.2. Verflüchtigungsausbeuten der Pu(III)- bzw. Am(III)-Hexafluoracetylacetonate mit TBP als synergistischem Reagenz als Funktion der Temperatur der Transportstrecke. Trägergasdurchfluß 56 ml/min N₂ mit 27 Mol-% HHFA. Weitere Versuchsparameter s. Text.

toniums. Da die Anwesenheit von Sauerstoff in der Apparatur nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte, kann dies an einer teilweisen Oxidation des Pu(III) zu unter diesen Bedingungen nicht flüchtigem Pu(IV) liegen. Oberhalb 300 °C tritt sowohl für das Am(III)- als auch für das Pu(III)-Addukt starke thermische Zersetzung ein.

Das dem Americium homologe Europium wurde unter vergleichbaren Bedingungen zu 96 % verflüchtigt (Tab. 5.7., Seite 79) und die Ausbeute nach Verlassen der gaschromatographischen Trennsäule betrug 91 % (Abb. 6.3., Seite 93). Die entsprechenden Werte für das dem Plutonium homologe Samarium sind 89 % Verflüchtigung und 88 % Ausbeute nach der Elution.

8.3.3. Auflösung der gewonnenen α -Meßpräparate

Die α -Spektren eines in der beschriebenen Weise gewonnenen ^{241}Am - und eines ^{239}Pu -Meßpräparates ($T_S = 200$ bzw. 250 °C) wurden zur Bestimmung ihrer Auflösung mit einem 4K-Vielkanalanalysator unter starker Energiespreizung ($1,43$ keV pro Kanal) aufgenommen. Abb. 8.3. verdeutlicht die Ermittlung der Halbwertsbreite.

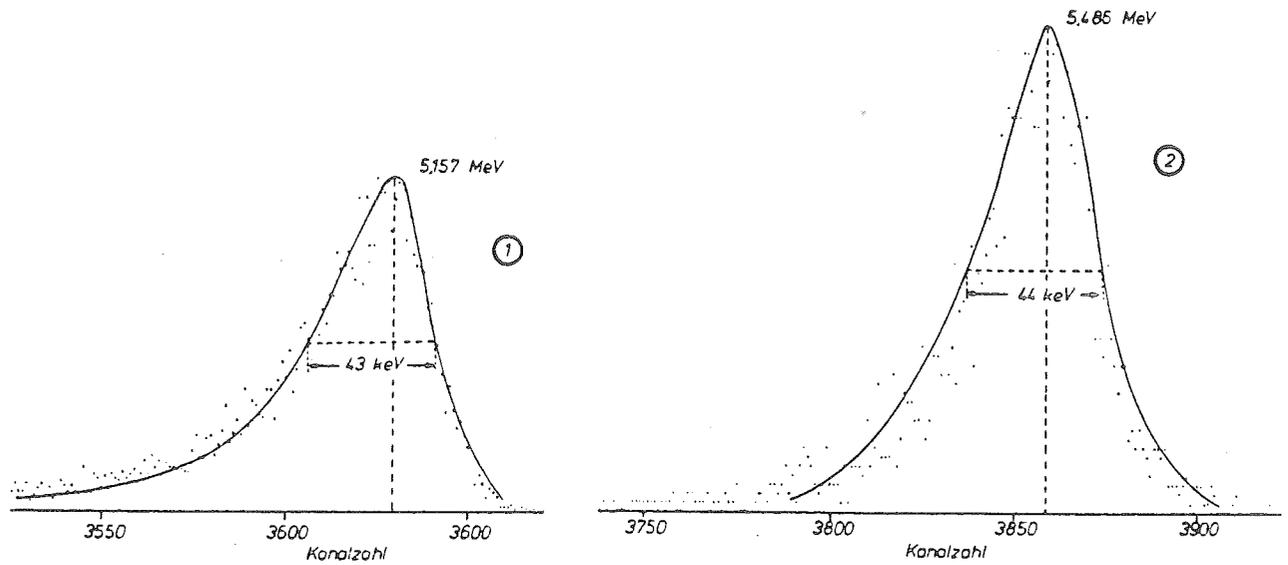


Abb. 8.3. α -Spektrum des ^{239}Pu (1) und des ^{241}Am (2) nach Abscheidung als Hexafluoracetylacetonate (TBP als synergistisches Reagenz) auf einer Titanfolie

Für das ^{239}Pu -Präparat ergaben sich 43 keV, für das ^{241}Am -Präparat 44 keV FWHM, wobei die Detektorauflösung 25 keV betrug. Die Energienlagen der Peakmaxima entsprechen jeweils den Literaturwerten (6).

8.4. DISKUSSION

Mit den oben beschriebenen Versuchen konnte gezeigt werden, daß Herstellung, Verflüchtigung, Transport und Wiederabscheidung von Hexafluoracetylacetonaten dreiwertiger Aktinidenionen innerhalb einer Zeitspanne von weniger als 7 Minuten möglich sind. Die Gesamtausbeute betrug im Fall des ^{241}Am etwa 50 % und kann durch weitere Optimierung der Versuchsparameter wahrscheinlich noch vergrößert werden.

Im Vergleich hierzu erhält man bei naßchemischen schnellen Trennmethoden für Aktinidenelemente (10, 121) typische Trennzeiten für ein einzelnes Element von ca. 3 Minuten, unabhängig von der Art des Elementes; für eine Auftrennung aller Elemente der Aktinidenreihe werden etwa 30 Minuten benötigt (122). Hinzu kommen noch ca. 1 min, wenn die α -Meßproben durch Eindampfen, oder 5-10 min, wenn sie auf elektrochemischem Wege hergestellt werden. Die Auflösung der gewonnenen α -Spektren hängt von der Herkunft der Aktinidenaktivitäten ab. Sie beträgt 40 ± 25 keV für vom Gasjet transportierte Reaktionsprodukte und 75 ± 25 keV für Reaktionsprodukte, die in einem Kupferfänger implantiert wurden.

Für die automatische Messung und Erstellung von Radiogaschromatogrammen von α -aktiven Substanzen wird ein Transportband vorgeschlagen, das in einem Abstand von 1 mm vor der Austrittskapillare vorbeigezogen wird (Abb. 8.4.). Die Abscheidungsstelle wird zunächst gekühlt, um eine möglichst vollständige Kondensation zu erreichen. Das Transportband wird in einem bestimmten Rhythmus vor einen oder -falls Abfallmessungen durchgeführt werden sollen- mehrere Sperrschichtdetektoren gezogen, nachdem überschüssiges HHFA verdampft wurde. Mit dieser Methode erhält man gleichzeitig differentielle Gaschromatogramme; im Idealfall befindet sich auf einer Abscheidungsstelle nur ein einziges Element. Die Abscheidungsstellen stehen nach der gaschromatographischen Trennung im Prinzip auch für längere Meßdauern zur Verfügung.

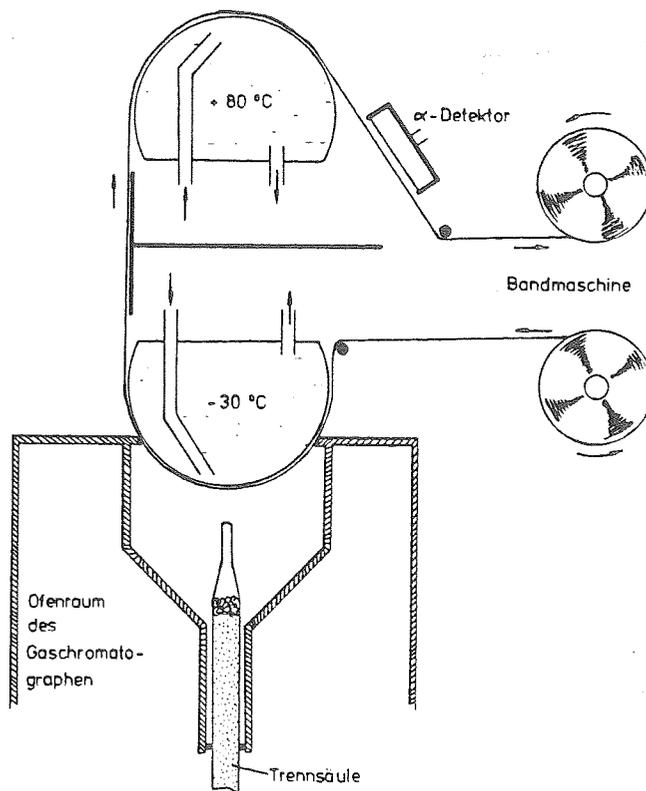


Abb. 8.4. Schema einer möglichen experimentellen Anordnung zur Messung differentieller Radiogaschromatogramme durch α -Spektroskopie

Überträgt man die für die Lanthaniden gemessenen Retentionszeiten auf die Aktiniden (kürzeste Retentionszeit für Ytterbium 38 s, für Samarium 230 s, für Lanthan 420 s), kann man erwarten, daß zumindest für die schwereren Aktinidenelemente noch Nuklide mit Halbwertszeiten im Bereich von etwa 20 s erfaßt werden können.

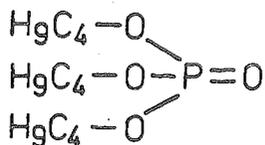
VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN

An		Aktinidenelement allgemein
$b_{1/2}$	(s)	Halbwertsbreite eines Elutionspeaks
β	(°C/min)	Temperaturanstiegsrate
DPSO		Dipropylsulfoxid (Dipropylsulfon)
F	(cm ²)	Gesamtoberfläche eines Adsorptionsmittels
H	(cm)	Trennstufenhöhe
HAA		Acetylaceton
HFA		Enolation des Hexafluoracetylacetons
HHFA		Hexafluoracetylaceton
HTFA		Trifluoracetylaceton
HTTA		Thenoyltrifluoracetylaceton
γ		Aktivitätskoeffizient
ΔG_{ads}^0	(kJ/mol)	Freie Adsorptionseenthalpie im Standardzustand
ΔH_{ads}^0	(kJ/mol)	Standardadsorptionseenthalpie
K		Verteilungskoeffizient
K_{ads}	(cm)	Adsorptionskonstante
Ln		Lanthanidenelement allgemein
l_s	(m)	Trennsäulenlänge
Me		Metall allgemein
n		Trennstufenzahl
p	(Pa)	Dampfdruck
p_v	(b)	Trennsäulenvordruck
q		Verteilungsquotient
R	(kJ/K·mol)	Allgemeine Gaskonstante
r	(Å)	Ionenradius

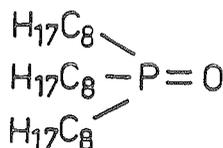
$r_{2,1}$		Retention
ΔS_{ads}^0	(J/K·mol)	Standardadsorptionsentropie
T_i	(°C)	Injektortemperatur
T_R	(°C)	Retentionstemperatur
T_S	(°C)	Trennsäulentemperatur
TBP		Tri-n-butylphosphat
TOPO		Trioctylphosphinoxid
t_d	(s)	Totzeit
t_{dr}	(s)	Bruttoretentionszeit
t_r	(s)	(Netto)Retentionszeit
\bar{u}	(cm/s)	mittlere, lineare Trägergasgeschwindigkeit
V_d	(ml)	Totvolumen, freies Gasvolumen einer Trennsäule
V_{dr}	(ml)	Bruttoretentionsvolumen
v_g	(ml/min)	Trägergasdurchfluß
V_r	(ml)	(Netto)Retentionsvolumen
w_i	(cm/min)	Wanderungsgeschwindigkeit einer Substanzzone in der Trennsäule

STRUKTURFORMELN VON EINIGEN WICHTIGEN VERBINDUNGEN

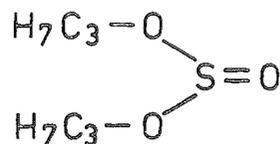
Donoraktive Verbindungen:



Tri-n-butylphosphat
(TBP)

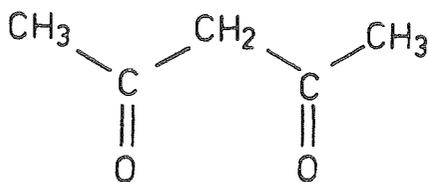


Trioctylphosphinoxid
(TOPO)

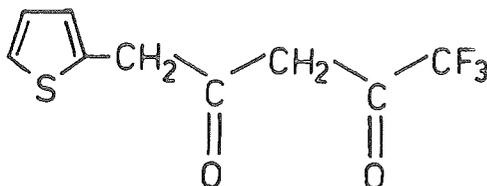


Dipropylsulfoxid
(Dipropylsulfon)
(DPSO)

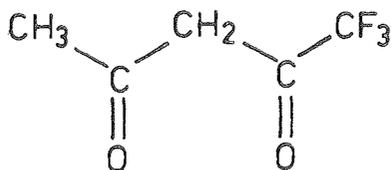
Chelatbildner:



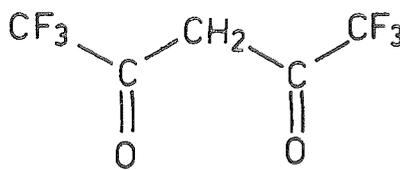
Acetylaceton (HAA)



Thenoyltrifluoracetylaceton
(HTTA)



Trifluoracetylaceton
(HTFA)



Hexafluoracetylaceton
(HHFA)

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm,
A. F. Trotman-Dickenson
Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 5, 1st Ed.,
Pergamon Press, Oxford und New York 1976
- (2) V. I. Spitsyn, J. J. Katz (eds)
Proceedings of the Moscow Symposium on the Chemistry of
Transuranium Elements
Pergamon Press, Oxford und New York 1976
- (3) G. T. Seaborg (ed)
Transuranium Elements
Dowden, Hutchinson & Ross, Strandsbourg, Pennsylvania 1978
- (4) I. A. Lebedev, B. F. Myasoedov
Radiokhimiya 24, 700 (1982) (Sov. Radiochem. 24, 583 (1982))
- (5) G. Herrmann, N. Trautmann
Rapid Chemical Methods for Identification and Study of
Short-lived Nuclides
Ann. Rev. Nucl. Part. Science 32, 117 (1982)
- (6) C. M. Lederer, V. S. Shirley (eds)
Table of Isotopes, 7th Ed.
J. Wiley & Sons, New York 1978
- (7) A. C. Wahl, N. A. Bonner
Radioactivity Applied to Chemistry
Wiley, New York 1951, S. 105ff
- (8) F. Kepak
Behaviour of Carrier-free Radionuclides
in: E. A. Evans, M. Muramatsu (eds)
Radiotracer Techniques and Applications, Vol. I
Marcel Dekker Inc., New York 1977, S. 339ff

- (9) B. F. Myasoedov
Solution Chemistry of the Transplutonium Elements
in: N. M. Edelstein (ed)
Actinides in Perspective
Pergamon Press, Oxford und New York 1982, S. 509ff
- (10) M. Schädel, W. Brüchle, B. Haefner, J. V. Kratz,
W. Schorstein, N. Trautmann, G. Herrmann
Radiochimica Acta 25, 111 (1978)
- (11) K. Bächmann
Talanta 29, 1 (1982)
- (12) M. Zendel, E. Stender, N. Trautmann, G. Herrmann
Nucl. Instr. Meth. 153, 149 (1978)
- (13) M. Zendel, N. Trautmann, G. Herrmann
Radiochimica Acta 29, 17 (1981)
- (14) U. Hickmann, N. Trautmann, G. Herrmann
GSI Scientific Report 1983, im Druck
- (15) B. Eichler, T. Reetz, V. P. Domanov
Joint Inst. Nucl. Res. Dubna Report JINR P12-10047 (1976)
- (16) U. Hickmann, N. Greulich, N. Trautmann, H. Gäggeler
H. Gäggeler-Koch, B. Eichler, G. Herrmann
Nucl. Instr. Meth. 174, 507 (1980)
- (17) W. Fan, H. Gäggeler
Radiochimica Acta 31, 95 (1982)
- (18) B. Eichler, H. Gäggeler, H. Gäggeler-Koch
Radiochimica Acta 26, 133 (1979)
- (19) S. Hübener
Radiochem. Radioanal. Letters 44, 79 (1980)
- (20) S. Hübener, I. Zvara
Radiochimica Acta 27, 157 (1980)
- (21) I. Zvara, Yu. Chuburkov, R. Caletka, T. S. Zvarova,
M. R. Shalaevski, B. V. Shilov
Atomniya Energiya 21, 83 (1966) (Sov. J. Atomic Energy 21, 709 (1966))

- (22) I. Zvara, Yu. T. Chuburkov, R. Caletka, M. R. Shalaevski
Radiokhimiya 11, 163 (1969) (Sov. Radiochem. 11, 161 (1969))
- (23) I. Zvara, V. Z. Belov, V. P. Domanov, Yu. S. Korotkin, L. P. Chelnokov,
M. R. Shalaevski, V. A. Shchegolev, M. Hussonois
Radiokhimiya 14, 119 (1972) (Sov. Radiochem. 14, 115 (1972))
- (24) I. Zvara, V. Z. Belov, Yu. S. Korotkin, M. R. Shalaevski,
V. A. Shchegolev, M. Hussonois, B. A. Zager
Joint Inst. Nucl. Res. Dubna Report JINR P12-5120 (1970)
- (25) V. Z. Belov, T. S. Zvarova, M. R. Shalaevski
Radiokhimiya 17, 86 (1975) (Sov. Radiochem. 17, 87 (1975))
- (26) I. Zvara, V. Z. Belov, V.P. Domanov, M. R. Shalaevski
Radiokhimiya 18, 371 (1976) (Sov. Radiochem. 18, 328 (1976))
- (27) J. Rudolph, K. Bächmann
J. Chromatography 187, 319 (1980)
- (28) F. Dienstbach, K. Bächmann
Anal. Chem. 52, 620 (1980)
- (29) S. Tsalas, K. Bächmann
Talanta 27, 201 (1980)
- (30) M. Fišer, N. G. Zaitseva, O. Knotek
Radiochem. Radioanal. Letters 33, 13 (1978)
- (31) B. Eichler
Radiochem. Radioanal. Letters, im Druck
- (32) A. Steffen, K. Bächmann
Talanta 25, 551 (1978)
- (33) T. S. Zvarova
Radiokhimiya 15, 542 (1973) (Sov. Radiochem. 15, 546 (1973))
- (34) T. S. Zvarova
Radiokhimiya 21, 727 (1979) (Sov. Radiochem. 21, 627 (1979))
- (35) R. W. Moshier, R. W. Sievers
Gaschromatography of Metall Chelates
Pergamon Press, Oxford 1965
- (36) Ref. (1), Vol. 4, S. 87

- (37) H. A. Øye, D. M. Gruen
J. Am. Chem. Soc. 91, 2229 (1969)
- (38) S. S. Travnikov, A. V. Davydov, B. F. Myasoedov
Radiokhimiya 21, 579 (1979) (Sov. Radiochem. 21, 504 (1979))
- (39) E. W. Berg, J. Jaime Chiang Acosta
Anal. Chim. Acta 40, 101 (1968)
- (40) A. V. Davydov, B. F. Myasoedov, S. S. Travnikov, E. V. Fedoseev
Radiokhimiya 20, 257 (1978) (Sov. Radiochem. 20, 217 (1978))
- (41) A. V. Davydov, S. S. Travnikov, E. V. Fedoseev,
L. A. Ivanova, B. F. Myasoedov
Radiokhimiya 22, 522 (1980) (Sov. Radiochem. 22, 415 (1980))
- (42) G. V. Sidorenko, D. N. Suglobov
Radiokhimiya 24, 768 (1982) (Sov. Radiochem. 24, 646 (1982))
- (43) W. C. Butts, C. V. Banks
Anal. Chem. 42, 133 (1970)
- (44) E. V. Fedoseev, S. S. Travnikov, A. V. Davydov, B. F. Myasoedov
Radiochem. Radioanal. Letters 51, 271 (1982)
- (45) K. Buchtela, F. Grass, G. Müller
J. Chromatography 103, 141 (1975)
- (46) T. S. Zvarova, I. Zvara
J. Chromatography 44, 604 (1969)
- (47) T. S. Zvarova, I. Zvara
J. Chromatography 49, 290 (1970)
- (48) T. S. Zvarova
Radiochem. Radioanal. Letters 11, 113 (1972)
- (49) N. C. Li, S. M. Wang, W. R. Walker
J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2263 (1965)
- (50) T. V. Healy
J. Inorg. Nucl. Chem. 19, 341 (1961)
- (51) T. V. Healy, D. F. Peppard, G. W. Mason
J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1429 (1962)
- (52) T. V. Healy, J. R. Ferraro
J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1449 (1962)

- (53) T. Sekine, D. Dryssen
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1727 (1964)
- (54) T. Sekine, D. Dryssen
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 2013 (1964)
- (55) T. Sekine, D. Dryssen
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1457 (1967)
- (56) T. Sekine, D. Dryssen
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1475 (1967)
- (57) T. Sekine, D. Dryssen
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1481 (1967)
- (58) T. Sekine, D. Dryssen
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1489 (1967)
- (59) R. Amano, M. Sakanoue
Radiochem. Radioanal. Letters 16, 381 (1974)
- (60) K. J. Eisentraut, R. E. Sievers
J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1931 (1967)
- (61) T. Shigematsu, M. Matsui, K. Utsunomiya
Bull. Chem. Soc. Japan 42, 1278 (1969)
- (62) E. Herrmann, G.-J. Beyer, M. John
Isotopenpraxis 10, 411 (1974)
- (63) C. A. Burgett, J. S. Fritz
J. Chromatography 77, 265 (1973)
- (64) U. Hickmann, N. Greulich, N. Trautmann, H. Gäggeler, G. Herrmann
GSI Scientific Report 1981, S. 217
- (65) E. Leibnitz, H. G. Struppe
Handbuch der Gaschromatographie, 2. Auflage,
Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 43ff
- (66) E. F. G. Herington
Vapour Phase Chromatography
Butterworths, London 1957, S. 5
- (67) Ref. (65), S. 109ff
- (68) Ref. (65), S. 139ff
- (69) Ref. (65), S. 696f

- (70) U. Reus, W. Westmeier
Atomic Data and Nuclear Data Tables 29, 193 (1983)
- (71) E. Stender, N. Trautmann, G. Herrmann
Radiochem. Radioanal. Letters 42, 291 (1980)
- (72) Handbook of Chemistry and Physics
61st Ed., CRC Press 1981
- (73) I. Zvara, O. L. Keller, Jr., R. J. Silva, J. R. Tarrant
J. Chromatography 103, 77 (1975)
- (74) M. F. Lappert, B. Prokai
J. Chem. Soc. A 1967, 129
- (75) P. M. Druce, M. F. Lappert
J. Chem. Soc. A 1971, 3595
- (76) U. Hickmann, N. Greulich, N. Trautmann, H. Gäggeler
GSI Scientific Report 1979, S. 154
- (77) U. Hickmann, N. Greulich, H. Gäggeler, N. Trautmann
Inst. f. Kernchemie, Univ. Mainz, Jahresbericht 1979, S. 1
- (78) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage,
Brom, System-Nr. 7,
Verlag Chemie, Berlin 1931, S. 75
- (79) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie,
Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 53, Borverbindungen,
Teil 19, System-Nr. 13
Springer Verlag, Berlin 1978, S. 132
- (80) B. Eichler, V. P. Domanov
Joint Inst. Nucl. Res. Dubna Report P12-7775 (1974)
- (81) V. Z. Belov, T. S. Zvarova, M. R. Shalaevski
Radiokhimiya 17, 86 (1975) (Sov. Radiochem. 17, 87 (1975))
- (82) D. Brown
Halides of the Lanthanides and Actinides
John Wiley & Sons Ltd., London 1968, S. 198
- (83) F. Weigel, G. Hoffman, V. Wishnevski, D. Brown
J. Chem. Soc., Dalton Transactions 14, 1473 (1974)

- (84) C. Keller
The Chemistry of the Transuranium Elements
Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 559
- (85) J. Rudolph, K. Bächmann
Mikrochimica Acta I, 477 (1979)
- (86) H. Schäfer
Angew. Chemie 88, 775 (1976)
- (87) D. M. Gruen, R. L. McBeth
Inorg. Chem. 8, 2625 (1969)
- (88) H. Schäfer
Z. anorg. allg. Chem. 414, 151 (1975)
- (89) E. W. Dewing
Nature 214, 483 (1967)
- (90) E. W. Dewing
J. Am. Chem. Soc. 77, 2639 (1955)
- (91) A. I. Morozov, I. S. Morozov
Russ. J. Inorg. Chem. 18, 520 (1973)
- (92) B. Bayar, J. Votsilka, N. G. Zaitseva, A. V. Novgaradov
Radiokhimiya 20, 82 (1978) (Sov. Radiochem. 20, 64 (1978))
- (93) H. Otto
Programmbibliothek des Instituts für Kernchemie,
Universität Mainz
- (94) S. Fried, D. Cohen, S. Siegel, B. Tani
Inorg. Nucl. Chem. Letters 4, 495 (1968)
- (95) B. Eichler, V. P. Domanov, I. Zvara
Joint Inst. Nucl. Res. Dubna Report JINR P12-9454 (1976)
- (96) J. Rudolph, K. Bächmann
J. Chromatography 178, 459 (1979)
- (97) N. Greulich, U. Hickmann, N. Trautmann
Inst. f. Kernchemie, Univ. Mainz
Jahresbericht 1981, S. 3
- (98) K. C. Joshi, V. N. Pathak
Coord. Chem. Rev. 22, 37 (1977)

- (99) A. V. Davydov, B. F. Myasoedov, E. V. Fedoseev,
S. S. Travnikov, L. A. Ivanova
Tagungsbeitrag zur Konferenz "Actinides - 1981"
Asilomar Conference Grounds, Pacific Grove
10.-15. September 1981 (unveröffentlicht)
- (100) C. A. Blake, C. F. Baes, K. B. Brown, C. F. Coleman, J. C. White
Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy Genf 1958,
United Nations (1958), Band 28, S. 289
- (101) H. Irving, D. N. Edgington
J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 158 (1960)
- (102) H. Irving, D. N. Edgington
J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 314 (1961)
- (103) H. Irving, D. N. Edgington
J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 321 (1961)
- (104) H. Irving, D. N. Edgington
J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 169 (1961)
- (105) M. Ellinger, H. Duschner, K. Starke
J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 1063 (1978)
- (106) H. Duschner, K. Starke
J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 1387 (1978)
- (107) R. Denig, N. Trautmann, G. Herrmann
Z. Anal. Chem. 216, 41 (1966)
- (108) I. Fidelis, S. Siekierski
J. Chromatography 5, 161 (1961)
- (109) S. Siekierski, I. Fidelis
J. Chromatography 4, 60 (1960)
- (110) E. K. Hulet
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1721 (1964)
- (111) H. Eschrich
Z. Anal. Chem. 226, 100 (1967)
- (112) T. Fujinaga, T. Kuwamoto, S. Murai
Talanta 18, 429 (1971)

- (113) A. V. Davydov, E. V. Fedoseev, S. S. Travnikov, B. F. Myasoedov
Radiokhimiya 22, 529 (1980) (Sov. Radiochem. 22, 421 (1980))
- (114) J. N. Mathur, P. K. Khopkar
Radiochem. Radioanal. Letters 57, 259 (1983)
- (115) E. V. Fedoseev, L. A. Ivanova, S. S. Travnikov,
A. V. Davydov, B. F. Myasoedov
Radiokhimiya 25, 361 (1983) (Sov. Radiochem. 25, 343 (1983))
- (116) Yu. A. Zolotov, Yu. P. Novikov
Zh. Neorg. Khim. 4, 1693 (1959) (Russ. J. Inorg. Chem. 4, 763 (1959))
- (117) A. Ekstrom, C. H. Randall
J. Inorg. Chem. 20, 626 (1981)
- (118) G. V. Sidorenko, D. N. Suglobov
Radiokhimiya 25, 354 (1983) (Sov. Radiochem. 25, 336 (1983))
- (119) U. Hickmann, N. Greulich, N. Trautmann
Inst. f. Kernchemie, Univ. Mainz
Jahresbericht 1980, S. 93
- (120) U. Hickmann, N. Greulich, N. Trautmann, H. Gäggeler
Inst. f. Kernchemie, Univ. Mainz
Jahresbericht 1981, S. 94
- (121) W. Bröchle, M. Brügger, B. Haefner, M. Schädel, E. Schimpf
GSI Scientific Report 1983, im Druck
- (122) M. Schädel
persönliche Mitteilung, 1984
- (123) R. F. Sieck, J. J. Richard, K. Iversen, C. V. Banks
Anal. Chem. 43, 913 (1971)

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit geholfen haben.

Besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Herrmann für die Überlassung dieses vielseitigen Themas, die gewährte Freizügigkeit bei dessen Bearbeitung sowie für die Möglichkeit danken, diese Arbeit am Institut für Kernchemie der Universität Mainz durchführen zu können.

Herrn Dr. N. Trautmann danke ich für seine Betreuung, seine stetige Hilfsbereitschaft und für viele wertvolle Ratschläge bei den experimentellen Arbeiten.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. H. Gäggeler für seine Anregungen bei der Vorbereitung der Versuche.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Kernchemie sei mein Dank gesagt, insbesondere dem Stab der Operateure für die zahlreichen Bestrahlungen und dem Glasbläser, Herrn Zangi, für die geduldige Anfertigung der Quarzapparaturen.

Der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt danke ich für die finanzielle Unterstützung.

LEBENS LAUF

Name: Norbert Greulich-Hickmann

geb. am: 21. Juli 1951

in: Erksdorf/Kreis Marburg

Eltern: Günther Greulich, Kaufmännischer Angestellter
Helene Greulich, geb. Jeschkowski

1958 - 1962	Karl-Treutel-Schule (Volksschule), Kelsterbach/Main
1962 - 1970	Immanuel-Kant-Gymnasium, Rüsselsheim
1970 - 1972	Zweijähriger Wehrdienst
1972 - 1979	Studium der Fachrichtung Chemie an der Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz
1975	Diplom-Vorprüfung
1979	Diplom-Hauptprüfung, Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Herrmann am Institut für Kernchemie der Universität Mainz, anschließend Doktorarbeit
1979 - 1982	Wissenschaftlicher Angestellter
1979	Heirat mit Ursula Hickmann, Diplom-Chemikerin
ab 1982	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kernchemie der Universität Mainz