

KFK-165

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

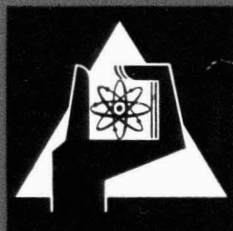
Juni 1963

KFK 165

Institut für Radiochemie

Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten von
Niob, Tantal und Protactinium gegenüber Ionenaustauschern

Cornelius Keller



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten von Niob, Tantal und Protactinium gegenüber Ionenaustauschern

Von CORNELIUS KELLER, Lehrstuhl für Radiochemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe und Institut für Radiochemie, Kernreaktor Bau- und Betriebsgesellschaft mbH., Karlsruhe

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Oktober 1962)

Zusammenfassung Das Ionenaustauschverhalten von Niob, Tantal und Protactinium wurde in verschiedenen Säuren als Funktion der Säurekonzentration, der Temperatur und des Vernetzungsgrades des Austauschers untersucht. Aus den Ergebnissen ist zu schließen, daß das Verhalten des Pa(V) in wäßriger Lösung übersichtlicher ist als das Verhalten von Nb(V) und Ta(V). Protactinium neigt in wäßriger Lösung weniger zur Hydrolyse als Niob und Tantal. Ein Kationenaustauscher adsorbiert die negativ geladenen Ionenspecies von Nb(V), Ta(V) und Pa(V) nur mit etwas geringeren Verteilungskoeffizienten als Anionenaustauscher. Für verschiedene Austauschvorgänge des Pa(V) werden die zugehörigen Enthalpie-, Entropie- und freien Energie-Werte berechnet.

Summary The behaviour of several acidic solutions of columbium, tantalum and protactinium in ion exchangers has been studied at different acid concentrations, temperatures, and degrees of cross-linking in the exchanger. The results show that aqueous solutions of Pa(V) behave more regularly than those of Nb(V) and Ta(V). Pa tends less to hydrolysis in aqueous solution than Nb and Ta. A cation exchanger adsorbs the negative ionic species of Nb(V), Ta(V), and Pa(V) with partition coefficients only little smaller than those in an anion exchanger. For several exchange reactions of Pa(V) the enthalpy, entropy and free energy values are calculated.

Résumé Le comportement de différentes solutions acides du niobium, du tantale et du protactinium envers des résines à échange a été étudié en fonction de la concentration de l'acide, de la température et du degré de réticulation de la résine. Les résultats montrent que le Pa(V) dans l'eau se comporte plus régulièrement que le Nb(V) et le Ta(V). Le Pa dans l'eau est hydrolysé moins aisément que le Nb et le Ta. Un échangeur de cations adsorbe les ions complexes négatifs de Nb(V), Ta(V) et Pa(V) à des coefficients d'échange seulement peu moins qu'un échangeur d'anions. Pour de divers réactions d'échange du Pa(V) les enthalpies, les entropies et les énergies libres sont calculées.

Einleitung

Die Elemente Niob, Tantal und Protactinium zeigen – wie ihre Stellung im Periodensystem der Elemente vermuten läßt – ein sehr ähnliches chemisches Verhalten. Eine der auffallendsten Eigenschaften ist die große Hydrolyseempfindlichkeit ihrer Ionen in wässriger Lösung und damit die Neigung zur Kolloidbildung, wenn sich keine Komplexbildner in der Lösung befinden. Reproduzierbare Ergebnisse von Untersuchungen über Niob, Tantal und Protactinium in wässriger Lösung sind nur dann zu erwarten, wenn die entsprechenden Lösungen frisch bereitet sind und eine hohe Säurekonzentration aufweisen, wenn man den Zusatz von Komplexbildnern vermeiden will. Die Untersuchungen über Protactinium werden noch dadurch erschwert, daß das langlebige Isotop ^{231}Pa ($t_{1/2} = 3,25 \cdot 10^4 a$) nur in geringen Mengen zur Verfügung steht. Viele Versuche können deshalb nur im Tracermaßstab mit ^{233}Pa ($t_{1/2} = 27 d$) durchgeführt werden. Ergebnisse aus Tracerversuchen sind aber sehr oft nicht ohne Einschränkungen auf Makromengen übertragbar, geben jedoch erfahrungsgemäß ein zutreffendes Bild von dem Verhalten makroskopischer Mengen.

Das Ionenaustauschverhalten von Niob, Tantal und Protactinium wurde in speziellen Fällen schon häufig untersucht (Tab. 1), jedoch ist eine umfassendere Untersuchung bisher noch nicht durchgeführt worden, so daß sich ein vollständiges Bild über ihr Verhalten gegenüber Ionenaustauschern noch nicht gewinnen läßt.

Bei den bisher durchgeführten Versuchen war es zumeist das Ziel, neben Ausarbeitung von Trennverfahren die in Lösung vorliegenden Ionenspecies aufzuklären, wozu auch Ergebnisse aus Extraktionsversuchen mitverwendet wurden. Über thermodynamische Daten liegen noch keine Angaben vor.

Tabelle 1. Literaturangaben über das Ionenaustauschverhalten von Niob, Tantal und Protactinium

Säure	Element		
	Niob	Tantal	Protactinium
HCl	1, 2, 3, 4, 5	1, 2, 4	1, 2, 3, 6, 7
HNO ₃	—	—	3, 8, 9, 10
H ₂ SO ₄	3	—	3, 11
HF	12, 13	13, 14	—
H ₃ PO ₄	15	—	—
HCl/HF	16, 17, 18, 20, 5	16, 17, 19, 20	16, 17

¹ K. A. KRAUS, P/837 Proc. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy Genf 1955.

² K. A. KRAUS und G. E. MOORE, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4293 (1950).

³ L. R. BUNNEY, N. E. BALLOU, J. PASCAL und ST. FOTI, Anal. Chem. 31, 324 (1959).

⁴ H. HUFFMAN, G. N. IDINGS und R. C. LILLY, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4474 (1951).

⁵ L. WISH, Anal. Chem. 31, 326 (1959).

⁶ A. G. MADDOCK und W. PUGH, J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 114 (1956).

⁷ S. KAHN und D. E. HAWKINSON, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 155 (1956).

Neben den ausgezeichneten Arbeiten von KRAUS und Mitarb.^{1, 2, 8, 17, 18, 19, 23} ist besonders die Arbeit von VARGA und FREUND¹⁴ hervorzuheben. Diese Autoren konnten durch Kombination von Ionenaustauschverfahren und Potentialmessungen bei Tantal in flüssigen Lösungen, die komplexen Ionen $(\text{PaF}_x)^{5-x}$ mit $4 \leq x \leq 9$ nachweisen und ihren jeweiligen Anteil als Funktion der Flußsäurekonzentration angeben.

In dieser Arbeit sollten die Verteilungskoeffizienten von Niob, Tantal und Protactinium in verschiedenen Säuren unter verschiedenen Bedingungen untersucht werden. Mit Hilfe der Versuchsergebnisse soll das Ionenaustauschverhalten dieser Elemente verglichen werden.

Versuchsbeschreibung

Sämtliche Versuche wurden mit radioaktiven Isotopen der betreffenden Elemente durchgeführt. Für die Versuche mit Protactinium wurde trägerfreies ²³³Pa verwendet, das nach der Reaktion ²³²Th (n, γ) ²³³Th $\xrightarrow{\beta^-}$ ²³³Pa erhalten und durch ein kombiniertes Ionenaustausch- und Extraktionsverfahren von Thorium und Uran abgetrennt wurde. Für die Versuche mit Tantal wurde ¹⁸²Ta als Leit isotop benutzt, das durch Bestrahlung von gereinigtem Ta₂O₅ mit thermischen Neutronen in einer spezifischen Aktivität von 220 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$ erhalten wurde. Für die Versuche mit Niob fand trägerfreies ⁹⁵Nb Verwendung. Das ⁹⁵Nb des Radiochemical Centre Amersham enthielt noch 0,2–0,8% ⁹⁵Zr, welches mittels Anionenaustauschverfahrens abgetrennt wurde. Pro Versuch wurde durchschnittlich eine Aktivität von $2-4 \cdot 10^4$ epm/ml [gemessen mit einem NaJ (Tl)-Bohrlochkristall] verwendet. Dies entspricht bei Tantal einer Konzentration von ca. 10^{-5} mg/ml, bei Niob und Protactinium einer Konzentration von ca. 10^{-10} mg/ml.

Die genannten Radionuklide wurden in einer $\text{In HCl} + \text{O}$, In HF -Lösung aufbewahrt. Zur Maskierung des Fluorids wurde bei den Versuchen eine AlCl_3 -Lösung in etwa 500fachem Überschuß zugegeben. Alle zwei Wochen wurden die Lösungen frisch bereitete, um Fehlergebnisse durch mögliche Hydrolyse auszuschalten. Als Kationenaustauscher wurde Dowex 50 (100–200 mesh), als Anionenaustauscher Dowex 1 (100–200 mesh) des jeweils angegebenen Vernetzungsgrades verwendet. Der Anionenaustauscher wurde stets in die Anionenform der jeweiligen Säure überführt. Vor Verwendung wurden sie bei 110–120° getrocknet. Sämtliche Versuche wurden in Polyäthylfläschchen durchgeführt. Das Flüssigkeitsvolumen betrug stets 20 ml, die Menge an zugegebenem trockenem Ionenaustauscher 0,5 g. Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten K_D wurde vor Zugabe des Ionenaustauschers (Aktivität A_1) und nach Einstellung des Gleichgewichts (Aktivität A_2) jeweils eine Probe von 1 ml entnommen und die γ -Aktivität mit einem Bohrlochkristall bestimmt. Die Berechnung des Verteilungskoeffizienten erfolgte nach folgender Beziehung:

$$K_D = \frac{(A_1 - A_2) \text{ pro g trockenem Austauscher}}{\text{Aktivität pro ml Lösung}}$$

Bei einer zeitlichen Untersuchung des Ionenaustauschvorganges wurde festgestellt, daß das Gleichgewicht zwischen Lösung und Ionenaustauscher sich nach 10–15 min eingestellt hatte. Die Probeentnahme zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten erfolgte stets erst nach 1–2 Stunden, um eventuelle Verzögerungen der Gleichgewichtseinstellungen auszuschließen.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

1. Bestimmung der Verteilungskoeffizienten von Niob, Tantal und Protactinium gegen Dowex 1 \times 8 als Funktion der Säure

Abb. 1 (I–IV) enthält eine grafische Darstellung der Verteilungskoeffizienten von Niob, Tantal und Protactinium gegen Dowex 1 \times 8 (100–200 mesh) in Salzsäure, Flußsäure und Salpetersäure. Die bei Zimmertemperatur ($21 \pm 2^\circ \text{C}$) gemessenen Verteilungskoeffizienten wurden als Funktion der Säurekonzentration aufgetragen. Der Kurvenverlauf stimmt mit den bisher bekannten einzelnen Werten gut überein, wenn auch in einigen Fällen (z. B. bei Nb und Ta in Flußsäure²⁴) größere Abweichungen gefunden wurden.

Der Verlauf der Kurve $K_D = f(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ist bei Niob, Tantal und Protactinium verschieden. Die Kurve für Pa(V) fällt mit einer Steigung von 2,1. Dies zeigt an, daß die bekannten Ionenspecies $[\text{Pa}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2]^-$ bzw. $[\text{Pa}(\text{SO}_4)_3]^-$ und $[\text{Pa}(\text{SO}_4)_4]^{3-}$ nebeneinander vorliegen. Die starke Abnahme von K_D mit Zunahme der Schwefelsäurekonzentration ist eine Folge der Abnahme der Dissoziation der Schwefelsäure. Abweichend davon ist der Verlauf der K_D -Kurve bei Tantal. Nach einer relativ starken Abnahme von K_D bis zu einer H_2SO_4 -Konzentration von 4n ist ein Anstieg von K_D mit der Steigung 1 zu beobachten. Dieser Anstieg ist mit der Bildung von Komplexen des Ta(V) mit dem

⁸ K. A. KRAUS, Proc. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy Genf 1958.

⁹ C. J. HARDY, D. SCARGILL und J. M. FLETSCHER, J. Inorg. Nucl. Chem. **7**, 257 (1958).

¹⁰ R. F. BUCHANAN und J. P. FARIS, Int. Atomic Energy Agency Copenhagen. Conference on the Uses of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry, Sept. 6–17 (1960).

¹¹ D. BROWN, T. SATO, A. J. SMITH und R. G. WILKINS, J. Inorg. Nucl. Chem. **23**, 91 (1961).

¹² A. C. LEAF, Talanta **6**, 265 (1960).

¹³ J. P. FARIS, Anal. Chem. **32**, 520 (1960).

¹⁴ P. VARGA und H. FREUND, J. Physic. Chem. **66**, 21 (1962).

¹⁵ C. E. FREILING, J. PASCUAL und A. A. DELUCHI, Anal. Chem. **31**, 330 (1961).

¹⁶ F. NELSON, R. M. RUSH und K. A. KRAUS, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 339 (1960).

¹⁷ K. A. KRAUS und G. L. MOORE, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2900 (1951).

¹⁸ K. A. KRAUS und G. E. MOORE, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 9 (1951).

¹⁹ K. A. KRAUS und G. L. MOORE, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 13 (1951).

²⁰ J. S. FRITZ und B. B. GARBALDA, S. K. KARRAKER, Anal. Chem. **33**, 882 (1961).

²¹ J. L. HAGUE und L. A. MACHLAN, J. Res. NBS **62**, 11 (1959).

²² J. L. HAGUE und L. A. MACHLAN, J. Res. NBS **62**, 53 (1959).

²³ K. A. KRAUS, D. C. MICHELSON und F. NELSON, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 3204 (1959)

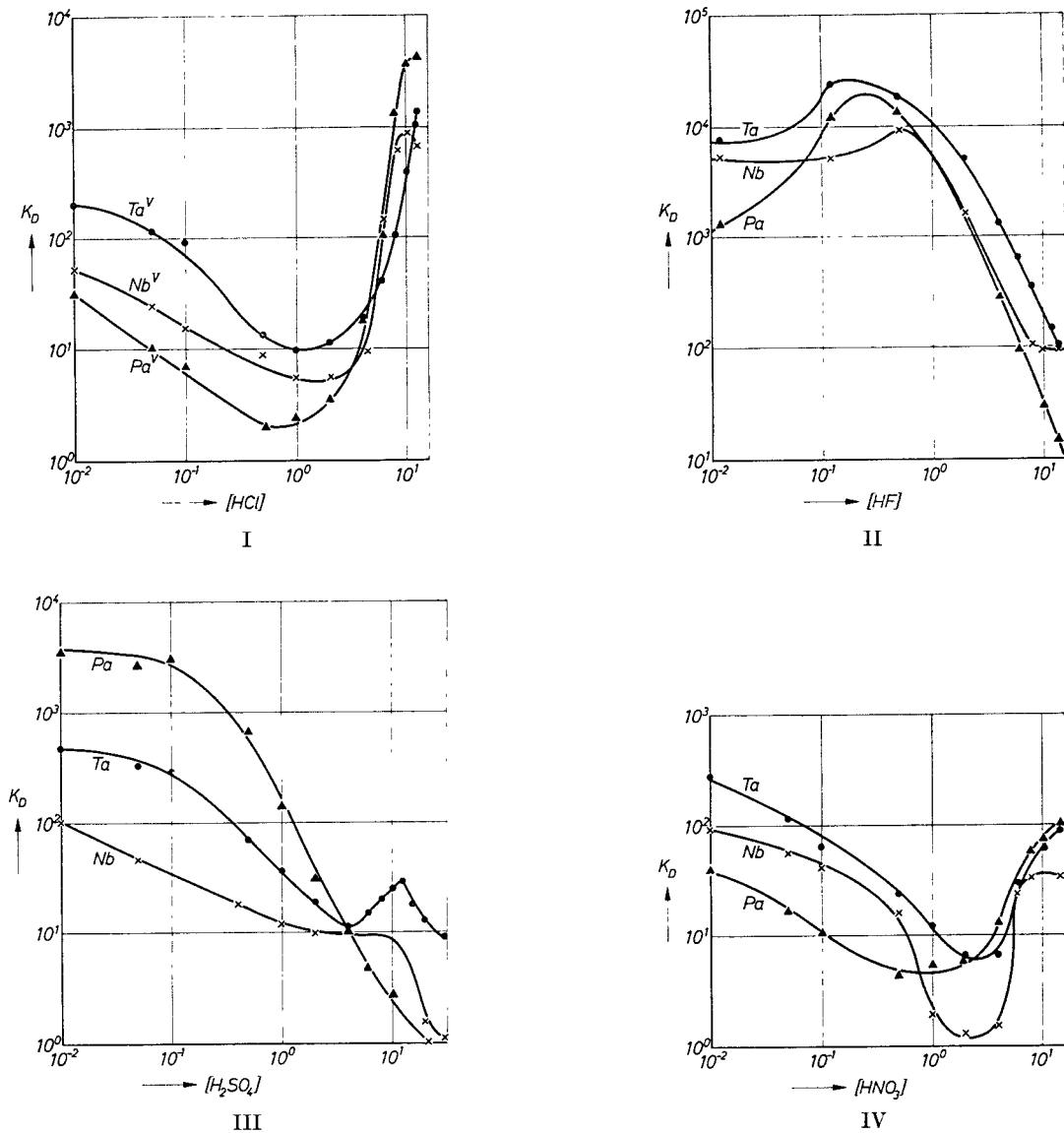


Abb. 1. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Nb(V), Ta(V) und Pa(V) von der Konzentration der Säure. I. Salzsäure, II. Flußsäure, III. Schwefelsäure, IV. Salpetersäure

Ion HSO_4^- zu erklären, die einfach negativ geladen sind. Über die genaue Natur dieser Ionenspecies lassen sich keine Angaben machen. Oberhalb $13n \text{ H}_2\text{SO}_4$ nimmt die Dissoziation der H_2SO_4 in $\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ stark ab. Damit ist auch eine Abnahme der Beständigkeit des Ta(V)-HSO_4^- -Species verbunden, was sich experimentell in der Abnahme von K_D äußert. Eine Komplexbildung von Nb(V) mit HSO_4^- ist aus dem nahezu horizontalen Verlauf der K_D -Kurve im Bereich $2-10n \text{ H}_2\text{SO}_4$ zu schließen. Die Beständigkeit dieses Komplexes muß jedoch bedeutend geringer sein als die des entsprechenden Tantal Komplexes. Dies ist auch daraus zu ersehen, daß die $K_D = f(\text{H}_2\text{SO}_4)$ -Kurve von Nb(V) mit dem etwas schwächer basischen Ionenaustauscher Dowex 2 monoton ohne horizontalen Verlauf abfällt³. Die Abnahme des Verteilungskoeffizienten von Nb(V), Ta(V) und Pa(V) in Flußsäure oberhalb einer Konzentration von $1n \text{ HF}$ ist ebenfalls durch die geringere Dissoziation der Flußsäure zu erklären. Die Steigungen

der Geraden im linearen Teil betragen 2–2,4. Dies zeigt an, daß neben dem einfach geladenen Komplex MeF_6^- noch Komplexe mit höherer negativer Ladung vorliegen. VARGA und FREUND¹⁴ konnten bei Tantal Komplexen mit $4-9 \text{ F}^-/\text{Ta}^{5+}$ nachweisen. Da der Gang der Verteilungskoeffizienten bei Niob und Protactinium vom Gang der Tantalwerte nicht sehr verschieden ist, dürften bei Niob und Protactinium in flußsaurer Lösung ebenfalls solche Fluoridkomplexe mit höherer negativer Ladung vorliegen, allerdings in etwas verschiedenem Verhältnis zueinander.

In Abb. 2 sind die Verteilungskoeffizienten von Protactinium in Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure bei verschiedenen Säurekonzentrationen angegeben. Aus der Steigung der Kurven bei $[\text{HX}] > 4n$ [$\text{X} = \text{J}^-, \text{Br}^-$] ist zu schließen, daß in Lösung Komplexe mit einer negativen Ladung vorliegen. Die Komplexbildungstendenz von Br^- und J^- mit Pa(V) ist erwartungsgemäß bedeutend geringer als mit Chlor-

idionen, was sich auch im bedeutend kleineren Wert des Verteilungskoeffizienten äußert. Die Verteilungskoeffizienten von Nb(V), Ta(V) und Pa(V) in Salzsäure, Jod- und Bromwasserstoffsäure sowie Salpetersäure unter ln dürften hierbei keine reelle Bedeutung haben, da in diesem Gebiet sehr leicht Hydrolyse eintritt und die Hydrolysenprodukte an Phasengrenzflächen (Austauscher) adsorbiert werden, was hohe K_D -Werte vortäuscht. Damit steht in Übereinstimmung, daß mit Verringerung der Säurekonzentration die „ K_D “-Werte ansteigen.

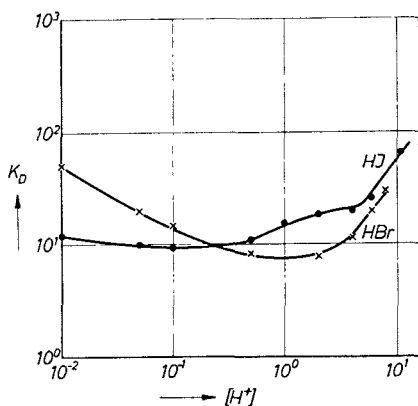


Abb. 2. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Pa(V) von der Konzentration der Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure

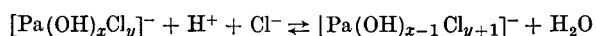
2. Untersuchungen über das Verhalten von Niob, Tantal und Protactinium gegenüber Anionenaustauschern in Säuregemischen

Für die Trennung des Pa(V) von anderen Ionen spielt das Verhalten von Pa(V) in HCl-HF-Lösungen gegenüber Anionenaustauschern eine große Rolle. Es ist bekannt, daß geringe Mengen Flußsäure in 6-12n HCl genügen, um Pa(V) von einem Anionenaustauscher zu eluieren. Pa(V) zeigt dabei mehr Ähnlichkeit dem Zr(IV) als dem Nb(V) bzw. Ta(V) gegenüber. In Abb. 3/I sind die Verteilungskoeffizienten in HCl-HF-Lösungen konstanter H⁺-Konzentration für Pa(V) aufgetragen. Es zeigt sich hierbei, daß auch ein geringer Zusatz von Salzsäure zur Flußsäure eine beträchtliche Verringerung von K_D mit sich bringt, da ja Pa(V) in HF < ln hohe Verteilungskoeffizienten besitzt.

Die Abnahme von K_D bei Zusatz von gleichen, geringen Teilen Salzsäure zu Flußsäure ist fast unabhängig von der HF-Konzentration. Literaturangaben für ähnliche Ergebnisse aus Extraktionsversuchen ist zu entnehmen, daß dieser Effekt auf die Bildung von Chloro-Fluoro-Komplexen zurückzuführen ist. Da die Komplexbildungstendenz von F⁻ sehr viel höher ist als diejenige von Cl⁻, kann ein sehr geringer Zusatz von HCl zu HF keine vollständige Veränderung der Fluoridkomplexe hervorrufen. Ferner bewirkt ein geringer Zusatz von HClO₄ zur Flußsäure ebenfalls die starke Herabsetzung von K_D (Tab. 3/II). Es ist aber bekannt, daß das Perchloration nur in sehr geringem Maße zur Komplexbildung befähigt ist, so daß Perchloro-Fluoro-Komplexe auszuschließen sind. Ähnliche Verhältnisse liegen

auch in den Systemen H₂SO₄/HCl und H₂SO₄/HClO₄ vor. Auch hier bewirkt ein sehr geringer Zusatz von HCl bzw. HClO₄ zu H₂SO₄ eine ebenso starke Abnahme von K_D . Hieraus ist nun zu schließen, daß eine Herabsetzung des Dissoziationsgrades der in größerer Menge vorliegenden Säure durch die in geringeren Mengen zugesetzte Säure nicht maßgebend sein kann für die starke Abnahme von K_D . Eine Annahme von kationischen Komplexen ist ebenfalls auszuschließen, da auch bei der Verwendung von Dowex 50 × 8 (100–200 mesh) keine Adsorption stattfindet. Welcher Art diese Pa(V)-Komplexe nun sind, kann nicht angegeben werden, jedoch dürfte es sich vermutlich um hydroxylgruppenenthaltende Species handeln, deren Adsorption im allgemeinen relativ gering ist. Eine Abnahme des Verteilungskoeffizienten ist auch beim Zusatz von Perchlorsäure zu Salzsäure zu bemerken, wenn auch die Abnahme nicht so stark ausgeprägt ist wie beim Zusatz von HF bzw. H₂SO₄ zu HCl (Abb. 3/III). Der bei geringen HCl-Konzentrationen relativ hohe K_D -Wert ist durch die Adsorption von Hydrolyse- bzw. Kondensationsprodukten bedingt. In perchlorsaurer Lösung neigen die höherwertigen Ionen leicht zur Kondensation, wobei mehr- bis vielkernige Komplexe mit Sauerstoffbrücken gebildet werden. Diese so entstandenen Komplexe besitzen teilweise schon Eigenschaften von Radiokolloiden und werden daher an der Phasengrenzfläche (Ionenaustauscher) adsorbiert, was hohe echte „ K_D “-Werte vortäuscht.

Neben der Art und Konzentration des Anions hat beim Anionenaustausch auch noch das Kation des Komplexbildners einen Einfluß auf die Beständigkeit des Komplexes und damit auf den Verteilungskoeffizienten. In Abb. 3/IV sind die Verteilungskoeffizienten von Pa(V) gegenüber Dowex 1 × 8 (100–200 mesh) als Funktion der Salzsäurekonzentration bei jeweils konstanter Cl⁻-Konzentration aufgetragen. Die konstante [Cl⁻]-Konzentration wurde durch Zusatz von LiCl zur Salzsäure erreicht. Bei [Cl⁻] = konst. nehmen die Verteilungskoeffizienten mit steigender Säurekonzentration zu. Unter der Annahme partieller Hydroxo-Chloro-Komplexe ist dies auch zu erwarten. Bei [Cl⁻] = const. verschiebt sich das Gleichgewicht



durch Säurezugabe nach rechts ($x + y = 6 = \text{const.}$). Die hydroxylgruppenärmeren Species werden von einem Anionenaustauscher bevorzugt aufgenommen, d. h. K_D nimmt zu.

In Salzsäure-Flußsäurelösungen sind bei Nb(V) und Ta(V) die Verteilungskoeffizienten höher als bei Protactinium, dennoch aber niedriger als in den entsprechenden einzelnen Säuren gleicher Konzentration. Hier ist eine Annahme der Bildung von Chloro-Fluoro-Komplexen in Lösung anzunehmen. Diese unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten von Nb-Ta-Pa werden zur Trennung ausgenützt. NELSON et al.¹⁶ geben – grafisch dargestellt – Verteilungskoeffizienten in Salzsäure-Flußsäure-Lösungen bei konstanter Flußsäurekonzentration an. In Tab. 2 sind einzelne Verteilungs-

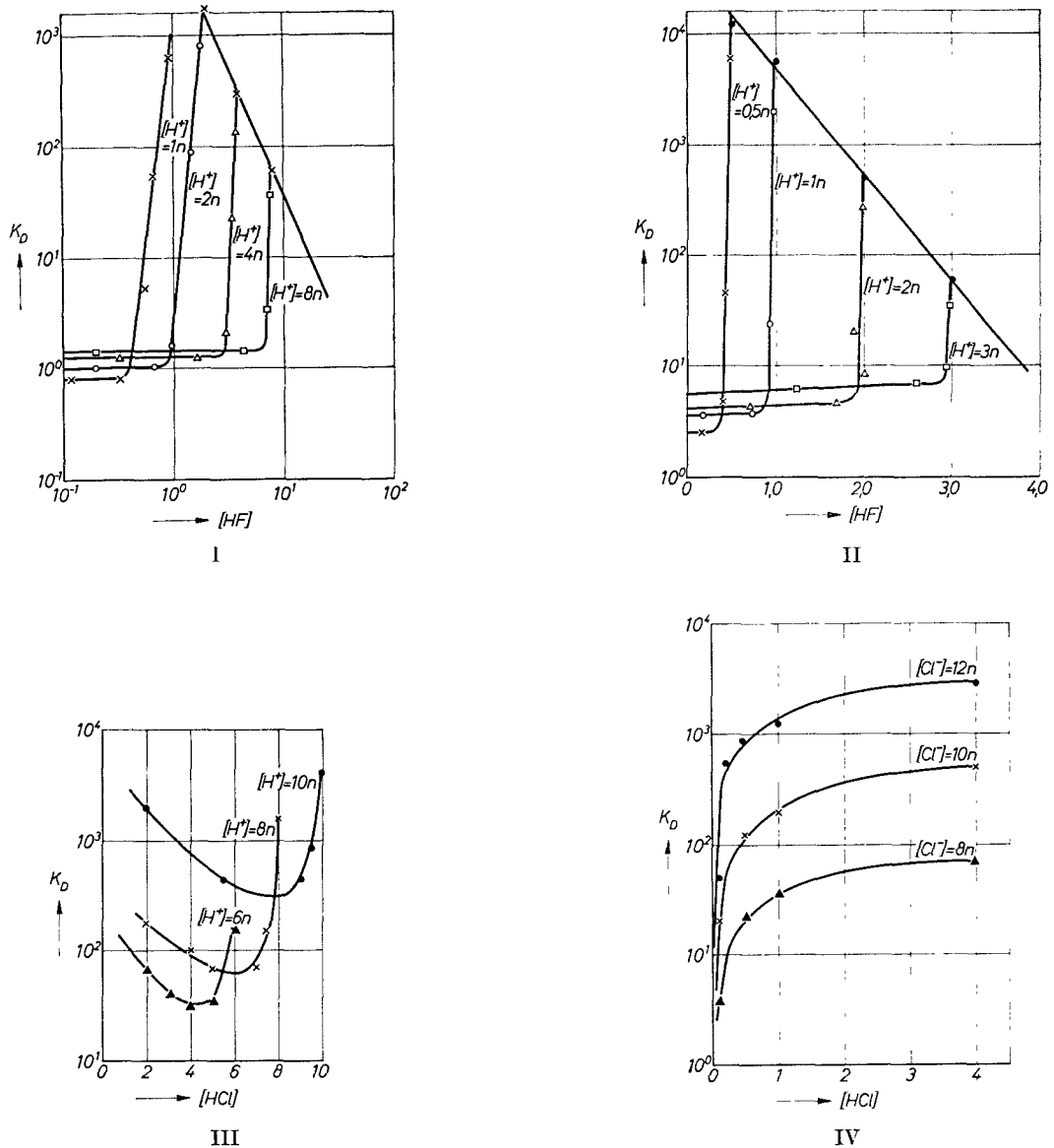


Abb. 3. Verteilungskoeffizienten des Pa(V) in Säuregemischen. I. Flußsäure-Salzsäure konstanter H⁺-Konzentration, II. Flußsäure-Perchlorsäure konstanter H⁺-Konzentration, III. Salzsäure-Perchlorsäure konstanter H⁺-Konzentration, IV. Salzsäure-Lithiumchloridlösungen konstanter Cl⁻-Konzentration

koeffizienten für Salzsäure-Flußsäure-Lösungen bei konstanter Salzsäurekonzentration von 6n bzw. 9n angegeben, die im Verlaufe dieser Arbeit bestimmt wurden.

Die Verteilungskoeffizienten für Ta(V) sind in Salzsäure-Flußsäure-Lösungen sehr hoch und eine Eluie-

rung des Ta(V) von der Säule sehr zeitraubend. Zur Eluierung des Ta(V) von einem Anionenaustauscher werden deshalb Lösungen hoher Ionenstärke^{17, 21, 22} vorgeschlagen, z. B. HF-NH₄Cl oder HCl-NH₄F-NH₄Cl. Tab. 3 enthält die Verteilungskoeffizienten für Ta(V) in einigen HF-NH₄Cl-Lösungen.

Aus Tab. 3 ist zu ersehen, daß – von 0,1 n HF-NH₄Cl-Lösungen abgesehen – die Verteilungskoeffizienten mit

Tabelle 2. Verteilungskoeffizienten von Nb(V) und Pa(V) in Salzsäure-Flußsäurelösungen (Dowex 1 × 8, 100–200 mesh, Cl⁻-Form)

No.	Konz. HCl	Konz. HF	Nb(V)	Element Ta(V)	Pa(V)
1	9n	0,1 n	10	290	0,44
2		0,5 n	15	240	0,33
3		1 n	60	250	0,37
4	6n	0,05n	7	1090	1,7
5		0,1 n	8	1320	2,0
6		0,5 n	8	1030	1,1
7		1 n	29	1000	1,4

Tabelle 3. Verteilungskoeffizienten für Ta(V) in HF-NH₄Cl-Lösungen (Dowex 1 × 8, 100–200 mesh, Cl⁻-Form)

No.	Konz. NH ₄ Cl	Verteilungskoeffizient bei				
		0,1 n HF	0,5 n HF	1 n HF	2 n HF	4 n HF
1	1n	370	990	490	350	116
2	2n	250	390	290	140	55
3	3n	200	250	160	80	37
4	4n	220	240	115	57	24
5	5n	230	170	100	40	—

Tabelle 4. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten in Salzsäure vom Vernetzungsgrad des Austauschers (Dowex 1, 100–200 mesh)

Konz. der Salzsäure	Verteilungskoeffizienten											
	Nb(V) % Divinylbenzol				Ta(V) % Divinylbenzol				Pa(V) % Divinylbenzol			
	2	4	8	10	2	4	8	10	2	4	8	10
8,2 n	220	410	630	760	—	—	—	—	950	1130	1360	1640
10,2 n	250	530	890	1230	150	180	400	610	1600	2900	3700	5900
12,5 n	180	380	660	810	230	340	1060	1060	2000	4200	4300	9600

zunehmender Flußsäurekonzentration erwartungsgemäß abnehmen. Auch eine Erhöhung der NH_4Cl -Konzentration bewirkt eine Abnahme von K_D . Für eine Eluierung des Tantals von einer Anionenaustauschssäule eignen sich also Lösungen hoher HF und NH_4Cl -Konzentrationen.

3. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom Vernetzungsgrad des Ionenaustauschers (Dowex 1, 100–200 mesh)

Wie Untersuchungen über den Einfluß des Vernetzungsgrades des Ionenaustauschers auf den Verteilungskoeffizienten ergeben haben (Tab. 4), nehmen die Verteilungskoeffizienten von Nb(V), Ta(V) und Pa(V) in Salzsäure konstanter Konzentration mit zunehmendem Vernetzungsgrad des Austauschers zu. Der Verteilungskoeffizient vergrößert sich beim Übergang vom Austauscher mit 2% DVB zu 10% DVB um den Faktor 3–5. Da sich unter sonst gleichen Bedingungen mit zunehmendem Vernetzungsgrad des Austauschers das Gleichgewicht auf die Seite des räumlich kleineren Ions verschiebt, ist beim Austausch Cl^- gegen das – oder die – Pa(V)-Species das Chloridion das bedeutend stärker hydratisierte Ion.

4. Adsorption von Pa(V), Ta(V) und Nb(V) durch Kationenaustauscher (Dowex 50 \times 8, 100–200 mesh)

In einer Arbeit über die Adsorption negativ geladener Komplexe durch Kationenaustauscher fanden KRAUS und Mitarb.²³ eine starke Adsorption von $[\text{MeCl}_4]^-$ (Me = Fe, Ga, Au) an Dowex 50. Die Adsorption nimmt mit Erhöhung der Ionenstärke der Lösung stark zu, wobei K_D -Werte von 10^5 erreicht werden. Die Adsorption aus Salzlösung ist höher als aus der entsprechenden Säurelösung.

Eine starke Adsorption von Pa(V), Ta(V) und Nb(V) durch Kationenaustauscher wurde ebenfalls in wässrigen Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Flußsäure und Salpetersäure bei $[\text{H}^+]$ -Konzentrationen gefunden, bei denen in Lösung sicher anionischer Komplexe vorliegen (Abb. 4). Zwischen den Ergebnissen von KRAUS und Mitarb. sowie den eigenen Ergebnissen besteht eine gute Übereinstimmung. Die einzelnen $K_D = f(\text{H}^+)$ -Kurven verlaufen für Kationen- und Anionenaustauscher sehr ähnlich, wenn auch bei Verwendung von Kationenaustauscher die Verteilungskoeffizienten geringer sind. In einzelnen Fällen besteht eine sehr

große Übereinstimmung. So ist z. B., bei der Adsorption von Ta(V) aus Schwefelsäure ein Maximum des Verteilungskoeffizienten bei ca. 12n H_2SO_4 sowohl beim Anionen- als auch beim Kationenaustauscher festzustellen.

Eine Zunahme der Verteilungskoeffizienten erfolgt beim partiellen Ersatz der Salzsäure durch LiCl (Abb. 5) sowohl bei Pa(V) als auch bei Nb(V) und Ta(V) analog den Ergebnissen bei Ga(III), Fe(III) und Au(III). Eine geringe $[\text{H}^+]$ -Konzentration ist jedoch nötig, um die Hydrolyse zurückzudrängen.

Infolge der hohen Verteilungskoeffizienten der negativ geladenen Komplexionen ist eine Trennung von anderen Kationen durch Kationenaustauscher schwierig. Durch Auswahl der geeigneten Säuren lassen sich solche Trennungen besser mit einem Anionenaustauscher durchführen. Mit diesen Ergebnissen steht eine Arbeit von AYRES²⁴ im Widerspruch, in welcher eine Adsorption negativ geladener Komplexe von Nb(V) und Ta(V) an Kationenaustauschern verneint wird.

5. Adsorption von Pa(IV) an einem Anionenaustauscher (Dowex 1 \times 8, 100–200 mesh)

PLUCHET und MUXART²⁵ stellten fest, daß auch in konzentrierter Salzsäure Pa(IV) nicht von einem Anionenaustauscher adsorbiert wird. Auch in Schwefelsäure und Flußsäure besitzt Pa(IV) sehr kleine Verteilungskoeffizienten, wie in „batch“-Versuchen festgestellt wurde.

Pa(IV) gleicht daher in seinem Verhalten gegenüber Anionenaustauschern – besonders in salzsaurer Lösung – mehr dem Th(IV) als dem U(IV). Pa(IV) wurde durch Reduktion von Pa(V) in salzsaurer Lösung mit Zinkamalgam erhalten. Um eine Reoxydation zu verhindern, wurde der Standardlösung Cr(II) zugesetzt.

6. Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten

In der Literatur sind bisher nur wenige Arbeiten über die Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten angeführt. Mit Ausnahme des Austauschens HCl-ZnCl_2 und LiCl-ZnCl_2 ²⁶ handelt es sich bei den beschriebenen Untersuchungen nur um einfache Systeme,

²⁴ J. A. AYRES, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2859 (1947).

²⁵ E. PLUCHET und R. MUXART, Bull. Soc. Chim. France S. 372 (1961).

²⁶ R. A. HORNE, R. H. HOLM und M. D. MEYERS, J. Physic. Chem. 61, 1655 (1957).

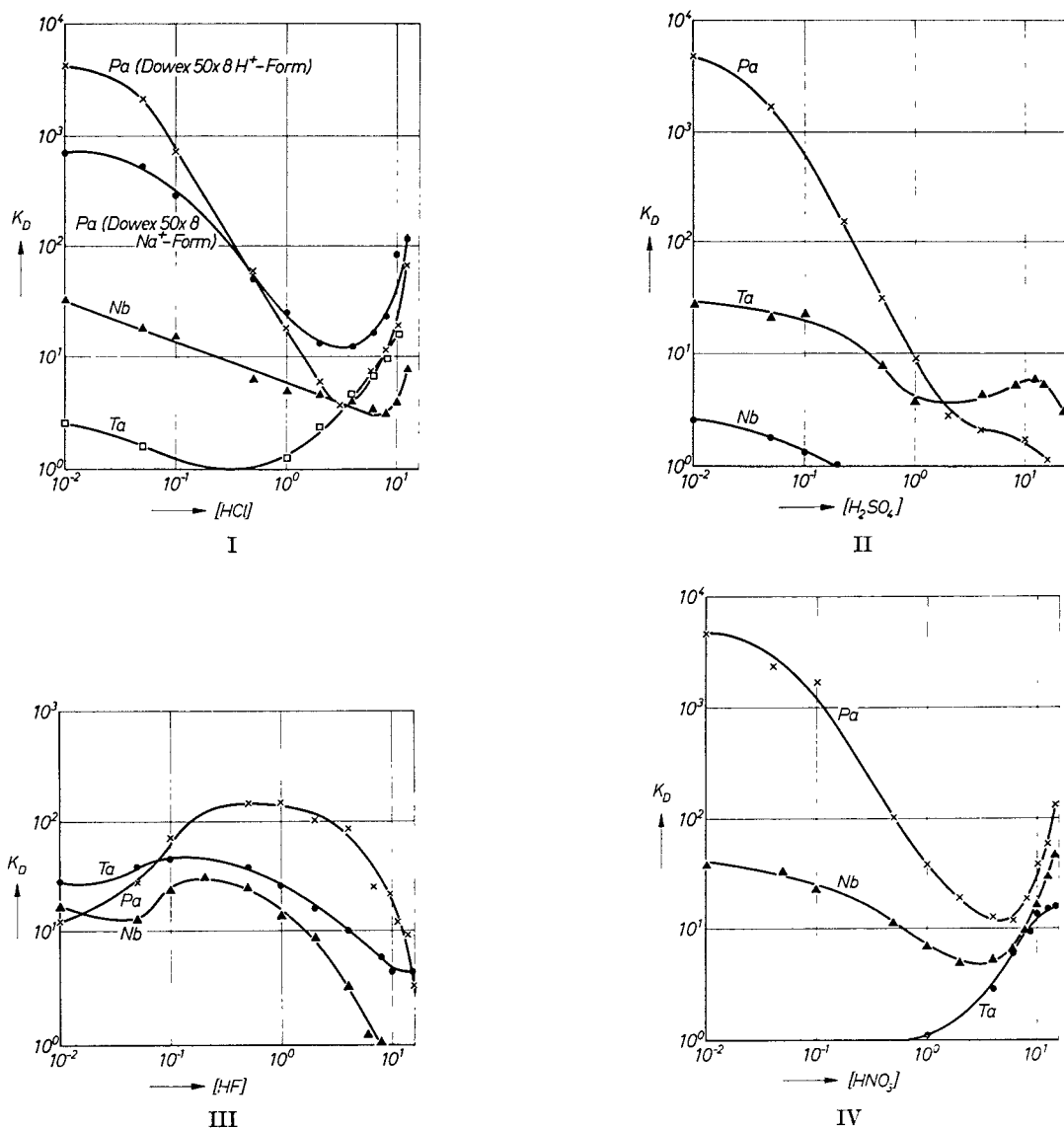


Abb. 4. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Nb(V), Ta(V) und Pa(V) von der Säurekonzentration bei einem Kationenaustauscher (Dowex 50 × 8): I. Salzsäure, II. Schwefelsäure, III. Flußsäure, IV. Salpetersäure

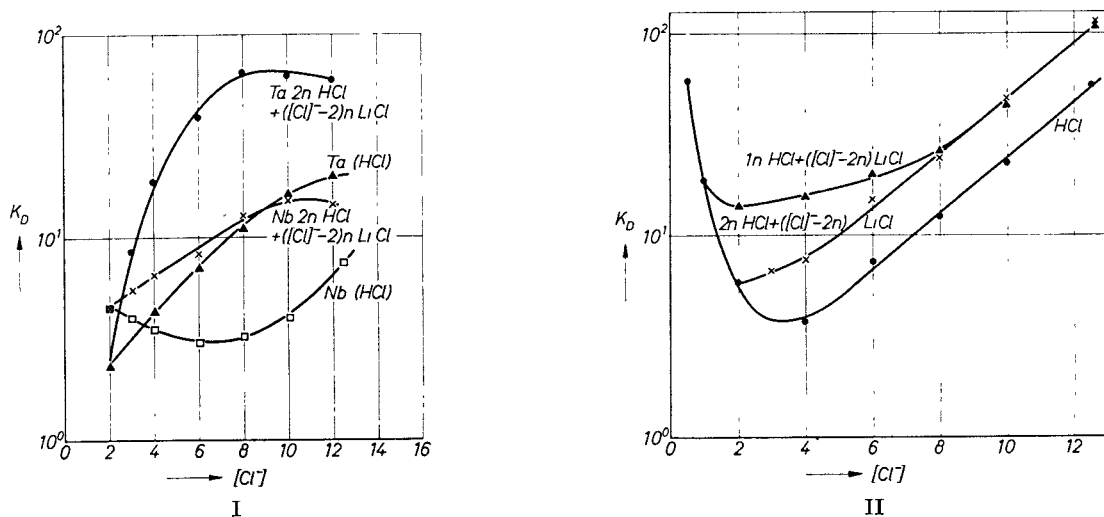


Abb. 5. Verteilungskoeffizienten von Nb(V), Ta(V) und Pa(V) in Salzsäure-Lithiumchloridlösungen gegenüber Dowex 50 × 8 (100–200 mesh) H^+ -Form

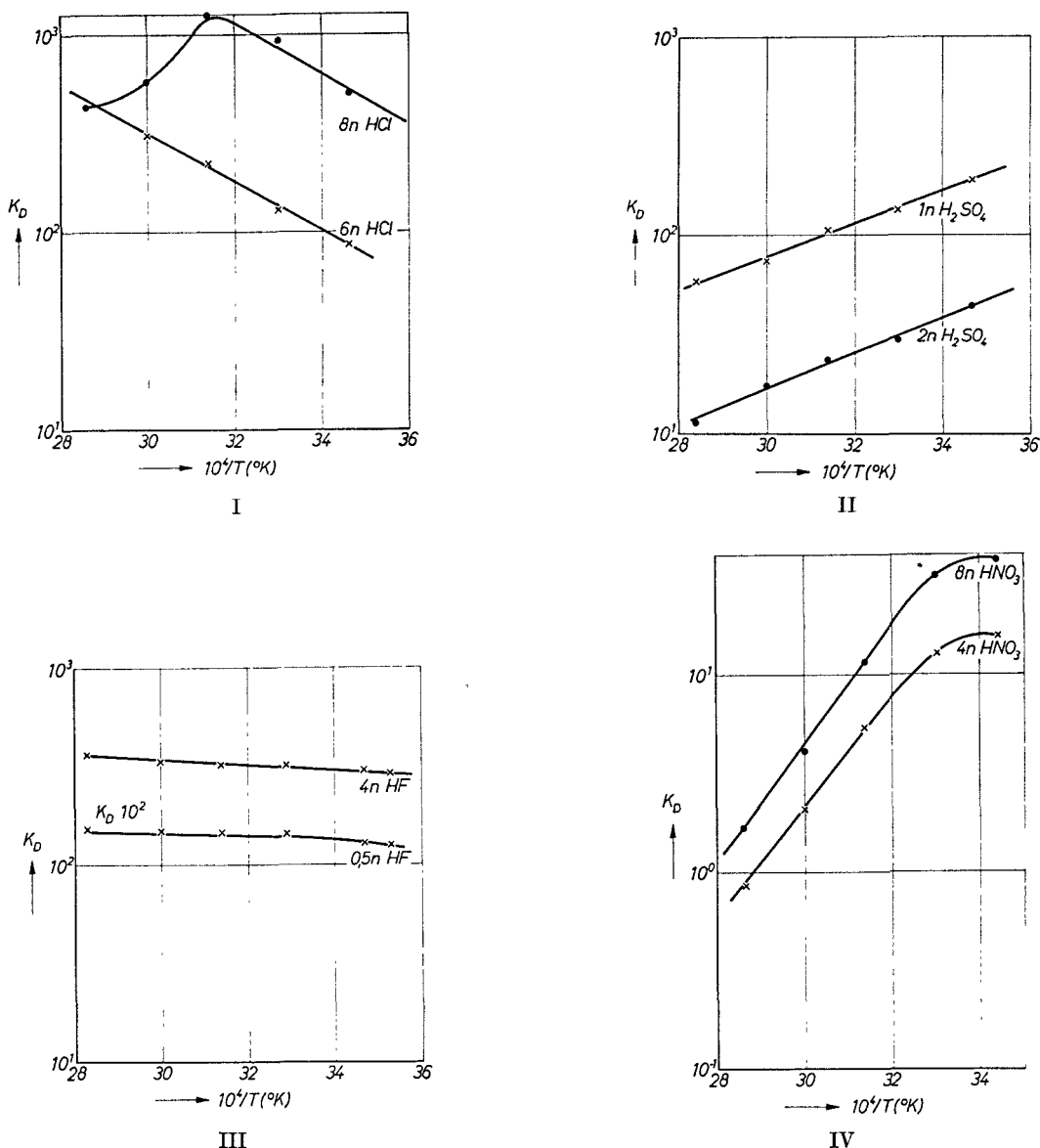


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Pa(V) in verschiedenen Säuren: Dowex 1 × 8 (100–200 mesh). I. Salzsäure, II. Schwefelsäure, III. Flußsäure, IV. Salpetersäure

wie z. B. der Austausch von Alkaliionen^{27, 28, 29}, Br⁻-J⁻³⁰ und J⁻-Cl⁻ sowie Cl⁻-Acetat³¹.

Die aus der Temperaturabhängigkeit von K_D bestimmbare Enthalpie ist diejenige des Übergangs eines mehr oder weniger stark hydratisierten Ions in ein Gebiet mit geringerem Wassergehalt und dem gleichzeitigen Austritt eines Ions aus dem Austauscher in ein Gebiet „größerem“ Wassergehaltes. Der gesamte Austauschvorgang besteht somit aus zwei Diffusionsvorgängen und einem Ionenaustausch sowie einer Dehydratisierung und Rehydratisierung. Bevorzugt tritt dabei das Ion aus der Säule, dessen Hydratation größer ist. Für die Enthalpie spielt in 1. Näherung nur die Umhydratisierung eine Rolle. Daraus ist zu schließen, daß die Enthalpieänderung während des eigentlichen Austauschvorganges gering sein muß. Für die bisher bekannten Austauschvorgänge wurden ΔH -Werte von -7 Kcal bis $+2$ Kcal bestimmt.

Die Wärmetönung beim Ionenaustausch komplexer Systeme wurde – mit Ausnahme der Systeme LiCl-ZnCl₂ – noch nicht untersucht. Eine lineare oder annähernd lineare Beziehung $\log K_D = f(1/T)$ ($T = \text{°K}$) ist nur dann zu erwarten, wenn in dem zu untersuchenden Temperaturintervall keine Veränderung des oder der in Lösung vorliegenden Ionenspecies eintritt. Da die Verhältnisse von Pa(V), Ta(V) und Nb(V) in wässriger Lösung sehr kompliziert sind, sind lineare Be-

²⁷ W. A. PLATEK und J. A. MARINSKY, J. Physic. Chem. **65**, 2113 (1962).

²⁸ K. A. KRAUS und R. J. RARIDOU, J. Physic. Chem. **63**, 1901 (1959).

²⁹ G. E. BOYD, J. SCHUBERT und A. W. ADAMSON, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2818 (1947).

³⁰ K. A. KRAUS, R. J. RARIDOU und D. HOLCOMB, J. Chromatogr. **3**, 178 (1960).

³¹ H. P. GREGOR, J. BELLE und R. J. MARCUS, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2713 (1955).

ziehungen des $\log K_D = f(1/T)$ nur in geringem Maße zu erwarten.

Diese Annahme konnte auch bestätigt werden. Bei Ta(V) konnte weder in Salzsäure, noch in Salpetersäure, Schwefelsäure oder Flußsäure eine lineare oder gleichmäßig gekrümmte Kurve festgestellt werden. Dies spricht für sehr komplizierte Systeme in Lösung, verbunden mit partieller Hydrolyse. Auch bei Nb(V) sind die Verhältnisse in Lösung der verschiedenen Säuren sehr verwickelt, doch läßt sich zumindest im System Nb(V) - HCl zwischen 15° C bis 60° C eine streng lineare $\log K_D = f(1/T)$ - Beziehung beobachten ($\Delta H = +5,8$ Kcal/mol; $\Delta S_{15^\circ C} = +25,6$ cal/mol · grad; $\Delta F_{15^\circ C} = 15,9$ Kcal/mol).

Einfachere, wenn auch nicht einfache Verhältnisse liegen bei Pa(V) vor. Hier sind in mehreren Säuren lineare $\log K_D = f(1/T)$ - Beziehungen festzustellen, z. T., über einen größeren Temperaturbereich, obwohl z. B. in den Systemen mit Flußsäure und Schwefelsäure mehrere Ionenspecies vorliegen. Deren Beständigkeit ist jedoch bedeutend größer als der entsprechenden Nb(V) und Ta(V)-Species. Eine Temperaturänderung hat somit keinen Einfluß auf ihr relatives Verhältnis zueinander, wenn teilweise auch nur in einem engeren Temperaturintervall (Abb. 6).

Tabelle 5. Enthalpie, Entropie und freie Energie für das Anionenaustauschverhalten von Pa(V) in verschiedenen Säuren (Dowex 1 × 8, 100-200 mesh)

Säure	Temperaturintervall	ΔH Kcal/mol	ΔS Clausius	ΔF Kcal/mol
2n H ₂ SO ₄	15-80° C	- 4,07	- 6,6	-2,17
1n H ₂ SO ₄	15-80° C	- 3,78	- 2,67	-3,01
4n HF	15-80° C	+ 0,63	+13,6	-3,69
0,5n HF	40-80° C	+ 0,16	+11,4	-3,48
8n HNO ₃	30-80° C	-13,4	-37,3	-1,51
4n HNO ₃	30-80° C	-12,7	-36,5	-1,04
8n HCl	15-45° C	+ 5,92	+32,9	-4,58
6n HCl	15-80° C	+ 5,70	+28,5	-3,38

Auffallend an Tab. 5 sind die hohen ΔH -Werte für die Systeme Pa(V)-HNO₃. Wie im komplexen System HCl-ZnCl₂ sind auch in den komplexen Systemen des Pa(V) die ΔH -Werte höher als in entsprechenden einfachen Systemen.

Aus den Ergebnissen der Temperaturabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von Nb(V), Ta(V) und Pa(V) gegen einen Anionenaustauscher läßt sich der Schluß ziehen, daß die Vielfalt der Reaktionen in wäßriger Lösung bei Pa(V) geringer ist als bei Nb(V) und Ta(V). Zu einem großen Teil ist dies mit einer geringeren Empfindlichkeit gegenüber Hydrolyse zurückzuführen. Eine gegenüber Ta(V) und Nb(V) herabgesetzte Hydrolyse fanden CASEY und MADDOCK³² auch aus Extraktionsversuchen.

7. Bestimmung von Ta₂O₅ in Nb₂O₅ durch Aktivierungsanalyse

Im Anschluß an die „batch“-Versuche wurden einige Säulenversuche durchgeführt mit dem Ziel festzustellen, wie groß die Anreicherung von Ta in Nb durch Trennung mittels Ionenaustauscher ist.

Untersucht wurde der Ta₂O₅-Gehalt in Nb₂O₅ folgender Proben:

1. handelsübliches, reines Nb₂O₅;
2. ein nach der Methode von SENISE und SANT' AGOSTINO³³ durch einfache Extraktion gereinigtes Nb₂O₅;
3. durch Ionenaustausch gereinigtes Nb₂O₅. Hierbei wurden ca. 0,1 g Nb(V) in 9n HCl auf einer Ionenaustauschssäule von Dowex 1 × 8 (100-200 mesh) (Säulenhöhe 14 cm; Durchmesser 0,8 cm; Fließgeschwindigkeit 0,3 ml/min) adsorbiert und das Nb(V) mit 9n HCl-0,1n HF eluiert, wobei die Mittelfraktion aufgefangen wurde.

Diese Proben wurden mit einigen Standardproben 7 Tage bei einem Flux von 2×10^{12} n/sec. cm² bestrahlt. Zur Analyse wurde die aufgeschlossene Substanz aus 9n HCl am Austauscher adsorbiert. Das Nb(V) wurde mit 9n HCl-0,1n HF und anschließend das Tantal mit 4n HF-3nNH₄Cl eluiert. Durch Bestimmung der γ -Aktivität der Proben wurde der Gehalt an Tantal ermittelt.

Tabelle 6. Gehalt verschiedener Nb₂O₅-Proben

No.	Probe	Ta ₂ O ₅ Gehalt %	Abreicherungsfaktor für Ta ₂ O ₅
1	handelsübliches Nb ₂ O ₅ „rein“	0,6%	—
2	extraktionsgereinigtes Nb ₂ O ₅	$2 \times 10^{-2}\%$	30
3	ionenaustauschgereinigtes Nb ₂ O ₅	$5 \times 10^{-5}\%$ = 0,5 ppm	$1,2 \times 10^4$

Aus den Ergebnissen der Aktivierungsanalyse ist zu ersehen, daß mittels Ionenaustausch ein hochgereinigtes Nb₂O₅ erhalten wird. Eine Reinigung des Nb von Ta durch einfache Extraktion reicht nicht aus, worauf schon MÜNCHOW³⁴ hinwies. Die Reinigung mittels Ionenaustausch ist gegenüber dem einfachen Ausschütteln insofern etwas günstiger, als ein Säulenvorgang mit mehreren „batch“-Schritten vergleichbar ist. Die Ionenaustauschreinigung ist somit der eleganten Methode der Trennung Nb/Ta durch Extraktion mit 8% Tribenzylamin in Chloroform³⁵ gleichzustellen.

Die Trennung des Ta von Nb durch Ionenaustausch mittels HCl-HF-Lösungen ist für die Reinheit des erhaltenen Ta(V) insofern noch etwas ungünstiger, als bei der Eluierung Niob vor Tantal erscheint. Eine umgekehrte Reihenfolge tritt bei der Eluierung mit Salzsäure-Oxalsäure^{36, 37} ein, hier erscheint Ta(V) vor Nb(V). Daß dennoch das HF-HCl-Verfahren eine hohe

³² A. T. CASEY und A. G. MADDOCK, J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 58 (1959).

³³ P. SENISE und L. SANT' AGOSTINO, Anal. Chim. Acta 22, 296 (1960).

³⁴ P. MÜNCHOW, Materialprüfung 2, 171 (1960).

³⁵ J. Y. ELLENBURG, G. W. LEDDICOTTE und F. L. MOORE, Anal. Chem. 26, 104 (1954).

³⁶ A. DEMILDT und J. HOSTE, Bull. Soc. Chim. Belg. 70, 145 (1961).

³⁷ W. R. BRANDL, E. G. BUYOK, L. L. LEWIS und L. M. MELNICK, Anal. Chem. 33, 1275 (1961).

Abreicherung des Tantals ergab, zeigt die Vorteile des Verfahrens.

Die Abreicherung von Nb in Ta durch das Ionenaustauschverfahren wurde mittels der Isotopenverdünnungsanalyse bestimmt. Der unter identischen Bedingungen wie bei der Reinigung des Nb_2O_5 erhaltene Abreicherungsfaktor von $1.4 \cdot 10^4$ (von 1% Nb in Ta auf $7 \cdot 10^{-5}$ % Nb) ist etwa gleich groß wie bei der Abreicherung von Ta in Nb.

Auf diese Weise läßt sich sehr einfach Pa(V) von Nb(V) und Ta(V) sowie Th(IV) trennen. Thorium wird in Salzsäure an einem nicht Anionenaustauscher absor-

biert, während Niob und Tantal sehr viel später mit HF-HCl-Lösungen eluiert werden. Die Trennung Pa(V) Zr(IV) ist etwas schwieriger, gelingt jedoch auch mit HCl-HF-Gemischen¹⁷.

Diese Methoden werden im Institut für Radiochemie zur Reinigung einer größeren Menge ^{231}Pa verwendet.

Herrn Prof. Dr. W. SEELMANN-EGGEBERT danke ich für die stetige Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn UWE BERNDT danke ich für die experimentelle Durchführung der Untersuchungen.