

Anionische Fluoro-Komplexe der dreiwertigen seltenen Erden im trägerfreien Zustand: Lu^(III)

A. F. Novgorodov³, R. Misiak², D. Schumann, N. A. Lebedev³, D. Filossofov³, Korolov³, F. Rösch¹, H. Niewodniczanski²

¹Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz,

²Institut of Nuclear Physics, Cracow, Polen, ³Laboratory for Nuclear Problems, JINR Dubna, Russland

In der Literatur gibt es keine Angaben zur Sorption von dreiwertigen Lanthanidfluoriden bzw. Seltenen Erden (SE) generell am Anionenaustauscher. Anionische Fluoridkomplexe dieser Metalle sind nicht quantifiziert, lediglich für Sc^(III) existiert eine Komplexbildungskonstante $\lg\beta_4 = 18.49$, $\lg K_4 = 3.0$ [1]. Deshalb wurde eine Serie von Untersuchungen zur Sorption von trägerfreien Seltenen Erden am Anionenaustauscher aus reinen HF-Lösungen durchgeführt, bei denen das Austauscherharz vorher in die Fluoridform überführt wurde.

Als Radionuklid wurde ¹⁷⁷Lu ($T_{1/2} = 6.7$ d) verwendet. Es wurde durch 2-tägige Bestrahlung von 10 mg angereicherter ¹⁷⁶Yb am Reaktor BER II mit einem Neutronenfluß von $2 \cdot 10^{14}$ n/cm²s produziert. Die Abtrennung des inaktiven Yb erfolgte durch Bildung seines Na-Amalgams aus gepufferter Acetatlösung [2]. Die Feinreinigung des ¹⁷⁷Lu wurde an einer mit dem Kationenaustauscher AMINEX A6 gefüllten Säule mit 0.07 M α -HIB als Eluent bei pH 4.7 durchgeführt. Für die Experimente kam eine ¹⁷⁷Lu^(III)-Konzentration von $1 \cdot 10^{-11}$ M zum Einsatz. Der Gehalt an Yb^(III) im Präparat wurde γ -spektroskopisch über den Gehalt an ¹⁷⁵Yb bestimmt und betrug weniger als 5% ($< 5 \cdot 10^{-13}$ M) vom Gehalt an ¹⁷⁷Lu.

Detailliertere Studien zu Untersuchungen eventueller anionischer Lu^(III)-Fluorokomplexe wurden unter dynamischen Bedingungen durchgeführt. ¹⁷⁷Lu^(III) wurde gelöst in 10 μ l 0.07 M α -HIB und auf die Kolonne aufgetragen. Jeweils eine Kolonne (Durchmesser 4 mm, Länge 80 mm), gefüllt mit dem Anionenaustauscher AG1x8 (300-400 mesh), wurde sukzessive mit jeweils 10 freien Kolonnenvolumen solcher HF-Lösungen gewaschen, mit denen später das ¹⁷⁷Lu^(III) eluiert wurde (10 M, 5 M, 3 M HF oder 2 M). Die Elutionen erfolgten zuerst mit 10 M, 5 M, 3 M oder 2 M HF und ca. 10 freie Säulenvolumina nach der Elution des ¹⁷⁷Lu^(III) schließlich mit conc. HF.

Die entsprechenden Elutionskurven sind exemplarisch für 10 M und 3 M HF in Abb. 1 dargestellt. Die erhaltenen Ergebnisse deuten stark darauf hin, daß anionische Komplexe des Lu existieren könnten. Interessant ist, daß jeweils frische Anionenaustauscher-Säulen angewendet werden müssen. Auf „alten“ Säulen wird nur ein Teil der ¹⁷⁷Lu-Aktivität eluiert, während ein anderer Teil komplett auf der Säule verbleibt. Dieser kann erst mit conc. HF eluiert werden.

Aus den Elutionsmaxima V_{max} wurden die Verteilungskoeffizienten K_D berechnet. Diese sind für die verwendeten HF-Konzentrationen in Abb. 2 zusammengefaßt.

Zur Bestimmung der Stöchiometrie der Lu-Fluorokomplexe wurde der Zusammenhang $\lg K_D$ vs. $\lg [HF]$ aufgetragen, vgl. Abb. 2. Dies zeigt eine lineare Korrelation mit dem Tangens – 1.45, was auf Komplexe des Typs $[LuF_4]$ hinweist.

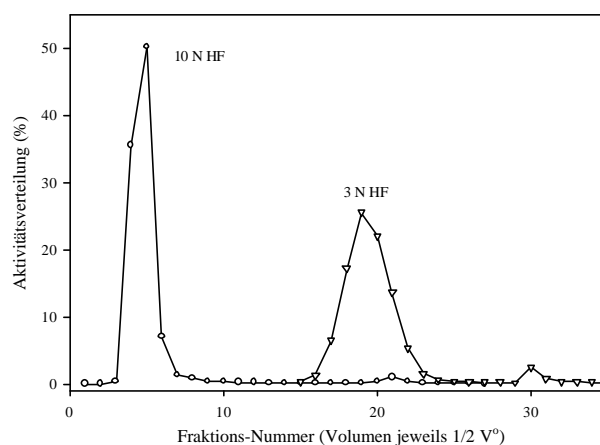


Abb. 1: Elution von ¹⁷⁷Lu von einer Anionenaustauschersäule AG1x8 (300-400 mesh), Durchmesser 4 mm, Länge 80 mm; Fluoridform, mit 10 M bzw. 3 M HF

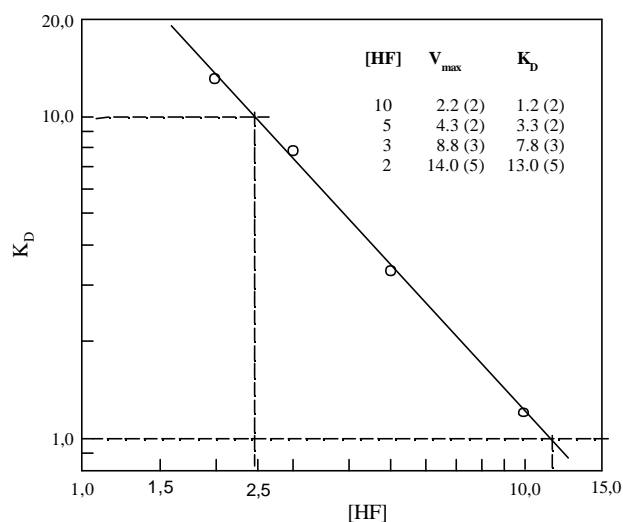


Abb. 2: berechnete Elutionsmaxima V_{max} und Verteilungskoeffizienten K_D sowie Bestimmung der Ladung der $[Lu^{(III)}F_x]^{3-x}$ -Anionen als Korrelation $\lg K_D$ vs. $\lg [HF]$

Diese Experimente belegen erstmals die Existenz definierter anionischer Komplexe des trägerfreien Lutetiums vom Typ $[LuF_x]^{3-x}$ mit x wahrscheinlich 4 bis 5. Diese Komplexbildung ist sicher relevant für die anderen dreiwertigen Lanthanide und Actinide. In ersten Versuchen konnten diese Komplexbildungen auch für trägerfreies Yttrium nachgewiesen werden. Offensichtlich sind diese $[SE^{(III)}F_x]^{3-x}$ -Komplexe bislang aufgrund des extrem hohen Löslichkeitsproduktes der $[SE^{(III)}F_3]$ -Komplexe nicht beobachtet worden.

[1] A Aziz, SJ Lyle, J Inorg Nucl Chem 31 (1969) 3471

[2] NA Lebedev et al., dieser Jahresbericht, Beitrag B12