

KfK 2805  
April 1979

# **Verhalten des vierwertigen Plutoniums in salpetersaurer, oxalathaltiger Lösung mit verschiedenen Ionenaustauschern**

E. Walter, Sameh A. Ali  
Institut für Radiochemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2805

Verhalten des vierwertigen Plutoniums in salpetersaurer, oxalathaltiger  
Lösung mit verschiedenen Ionenaustauschern

E. Walter, Sameh A. Ali

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

1. Das Verteilungsverhalten von vierwertigem Plutonium an den Ionenaustauschern Dowex 50W-X8, Dowex 1-X8 und Dowex Chelating Resin Al-X8 bei verschiedenen Salpetersäure- und Oxalatkonzentrationen wurde untersucht.
2. Es wurde festgestellt, daß sich Salpetersäure und Oxalsäure bei der Komplexbildung gegenseitig beeinflussen. Die Bedenken gegen die Vernachlässigung der Bildung von Pu(IV) Nitratokomplexen in salpetersaurer Lösung bei der Komplexbildung von Pu(IV) mit Oxalationen sind berechtigt.
3. Der Komplex  $\text{Pu(IV)(C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$  bildet sich nur bei geringen Salpetersäurekonzentrationen und hohen Oxalatkonzentrationen.
4. Eine Abtrennung von Pu(IV) aus salpetersaurer Lösung in Gegenwart höherer Oxalatkonzentrationen ist am Dowex Chelating Resin möglich, wenn der Salpetersäuregehalt von 0,25 molar nicht überschritten wird.

Behaviour of Plutonium-IV with various ion exchangers in solutions  
containing nitric acid and oxalates

Summary

1. The distribution of Pu-IV on the ion exchangers Dowex 50W-X8, Dowex 1-X8 und Dowex Chelating Resin A1-X8 in the presence of various concentrations of nitric acid and oxalate were investigated.
2. The results indicate that nitric acid and oxalic acid influence each other during complexation of Pu-IV with oxalate ions solutions containing nitric acid it is not possible to neglect the formation of Pu-IV nitrate complexes.
3. The complex  $\text{Pu(IV) (C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$  only is formed in solutions containing low nitric acid and high oxalic acid concentrations.
4. The separation of Pu-IV in Dowex Chelating Resin from nitric acid solution in the presence of higher oxalate concentrations is possible, provided that the nitric acid concentration is lower than 0.25 molar.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	2
2.1. Ionenaustauscher	2
2.2. Ionenaustauschergleichgewicht	3
2.3. Verhalten von Plutonium(IV) in wäßriger salpetersaurer Lösung	4
2.4. Übersicht über die Oxalatkomplexe des vier- wertigen Plutoniums	5
3. Versuchsergebnisse	7
3.1. Austauschgleichgewichte und Komplexbildung von Pu <sup>4+</sup> im System (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> -Dowex 50W-X8	7
3.2. Austauschgleichgewichte und Komplexbildung von Pu <sup>4+</sup> im System (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> -Dowex 1-X8	9
3.3. Austauschgleichgewichte und Komplexbildung von Pu <sup>4+</sup> im System (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> -Dowex Chelating Resin Al-X8	10
3.4. Berechnung der Verteilungskoeffizienten	12
4. Diskussion der Ergebnisse	12
5. Experimenteller Teil	15
5.1. Reagenzien	15
5.2. Ionenaustauscher	15
5.3. Meßverfahren und Geräte	15
5.4. Herstellung der Meßpräparate	16
5.5. Versuchsdurchführung	16
6. Tabellarische Zusammenfassung der einzelnen Versuchs- ergebnisse	16
7. Literaturverzeichnis	19

## 1. Einleitung

Bei der Herstellung von Reaktorbrennelementen aus Plutoniumdioxid wird, das Plutonium mit Oxalsäure aus salpetersaurer Lösung als Plutoniumoxalat ausgefällt. Dieses wird dann zu  $\text{PuO}_2$  verglüht. Die zurückbleibenden Lösungen enthalten jedoch noch beträchtliche Mengen Plutonium, die eine Nachbehandlung erforderlich machen. Moskvin und Gelman (1) ermittelten die Löslichkeit von  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen. Sie stellen bei steigender Salpetersäurekonzentration eine zunehmende Löslichkeit fest. Sie beträgt z.B. in 1 M Salpetersäure  $27,5 \cdot 10^{-5}$  Mol/l, was einem Gehalt von 65 mg Pu/l entspricht (Abb. 1). Diese Werte decken sich mit denen von Reas (2) sowie denen von Mandleberg, Francis und Smith (3).

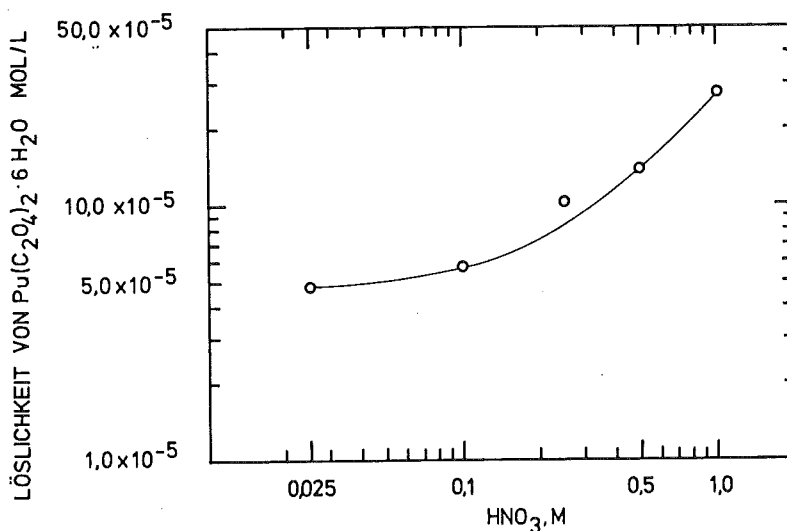


Abbildung 1: Löslichkeit von  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei verschiedenen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen nach Moskvin und Gelman (s. Kap. 6, Tab. 1).

Für eine Abtrennung des nach der Fällung in der Lösung verbleibenden Plutoniums sprechen mehrere Gründe:

1. Eine Rückführung dieser Lösungen in den Pu-Reinigungszyklus kann vermieden werden und vereinfacht somit das Fließschema (Oxalsäurezerstörung und Aufkonzentrierung).
2. Das abgetrennte Pu kann nach der beschriebenen Methode in salpetersaure Lösung überführt und in den Prozeß rezirkuliert werden.



Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Verhalten von Plutonium(IV) in Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an Salpetersäure und Ammoniumoxalat mit dem Kationenaustauscher Dowex 50W-X8, dem Anionenaustauscher Dowex 1-X8 und dem Ionenaustauscher Dowex Chelating Resin Al-X8 zu untersuchen. Dabei wurden überwiegend Oxalat-Salpetersäuregemische, die bei der oben genannten Fällungsstufe in Frage kommen, ausgewählt.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Ionenaustauscher

#### a) Der Kationenaustauscher Dowex 50W-X8

Dowex 50W-X8 ist ein stark saures Kationenaustauscherharz, bei dem Sulfonsäuregruppen an eine Polystyrol-Matrix gebunden sind. Beim Ionenaustausch wird das Wasserstoffion (oder ein anderes Kation, z.B.  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{Na}^+$ ) an der Sulfonsäuregruppe gegen ein Metallkation ausgetauscht. Mit steigender Säurekonzentration wird diese Austauschwirkung kleiner bzw. verschwindet.

#### b) Der Anionenaustauscher Dowex 1-X8

Dowex 1-X8 ist ein stark basisches Anionenaustauscherharz, bei dem quarternäre Ammoniumgruppen an eine Polystyrol-Matrix gebunden sind. Dieses Harz ist in der Lage, das an der quarternären Ammoniumgruppe befindliche Anion z.B.  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{NO}_3^-$  gegen andere, auch komplexe Ionen in stark saurer Lösung auszutauschen.

#### c) Der kombinierte Ionenaustauscher Dowex Chelating Resin Al-X8

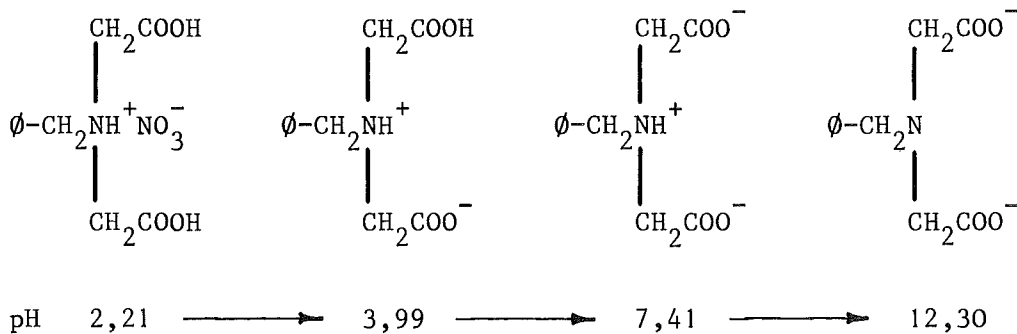
Bei dem Dowex Chelating Resin Al-X8 handelt es sich um ein Copolymerisat aus Styrol und Divinylbenzol das als funktionelle Gruppe einen Iminodiacetatrest trägt. Dieses Harz zählt aufgrund seiner Carboxylgruppen zu den schwach sauren Kationenaustauschern. Es unterscheidet sich von gewöhnlichen Ionenaustauschern in dreierlei Hinsicht (4):

1. Die hohe Selektivität des Ionenaustauschers hängt nicht von der Größe, Ladung oder den physikalischen Eigenschaften des betreffenden Ions ab, sondern ist allein eine Funktion der komplexierenden Gruppe.
2. Die Bindungsstärke liegt in der Größenordnung von 15-25 kcal/Mol, während sie bei gewöhnlichen Ionenaustauschern normalerweise 2-3 kcal/Mol beträgt.

3. Die Austauschgeschwindigkeiten sind etwas langsamer und werden von der Teilchendiffusion oder einem Zeitgesetz zweiter Ordnung bestimmt und nicht von der Diffusion allein wie bei anderen Ionenaustauschern.

Aufgrund seiner besonderen Struktur kann Dowex Chelating Resin Al sowohl als Kationen- als auch als Anionenaustauscher verwendet werden, da er seine Eigenschaften in Abhängigkeit von der Säurekonzentration bzw. dem pH-Wert ändert. Bei einem pH-Wert von 4 und darüber liegt ein Kationenaustauscher vor, während sich Dowex Chelating Resin Al unterhalb dieses Wertes wie ein Anionenaustauscher verhält. Ein Metallion kann also als anionischer Komplex aus saurer Lösung am Harz fixiert, als Kation mit einem schwach sauren, neutralen oder basischen Lösungsmittel eluiert werden.

Die Titration von Dowex Chelating Resin Al ergibt in Abhängigkeit vom pH-Wert folgende zwitterionischen Spezies:



## 2.2. Ionenaustauschergleichgewicht (5)

Bei Kationenaustauschversuchen wird ein Teil der in der Lösung befindlichen Kationen vom Austauscherharz gebunden, während ein anderer Teil der Kationen in der Lösung verbleibt, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen der wässrigen Phase und dem Harz einstellt. Dieses Verteilungsverhältnis wird gewöhnlich in Form des Verteilungskoeffizienten "q" gemäß nachstehender Definition angegeben:

$$q = \frac{\text{Aktivität am Harz}}{\text{Aktivität i.d. wässrigen Phase}} \cdot \frac{\text{Volumen wässriger Phase } \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right)}{\text{Gewicht des Harzes}}$$

Experimentell läßt sich die an das Harz gebundene Aktivität nur schwer messen.

Man bestimmt daher statt dessen die Aktivität der wäßrigen Phase vor und nach der Gleichgewichtseinstellung. Bezeichnet man die beiden Meßwerte mit  $A_v$  und  $A_n$ , das Volumen der wäßrigen Phase mit  $V$  (ml) und das Gewicht des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Harzes mit  $m$  (g), so erhält man den Verteilungskoeffizienten nach folgender Formel:

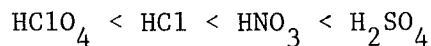
$$q = \frac{(A_v - A_n) \cdot V}{A_n \cdot m}$$

Das Verteilungsgleichgewicht des freien Metallkations stellt sich auch dann ein, wenn die wäßrige Phase Komplexbildner enthält. Der entstehende Komplex kann sich nur dann am Verteilungsgleichgewicht beteiligen, wenn er eine positive Ladung trägt.

Das oben Gesagte gilt sinngemäß auch für den Anionenaustausch. Wenn sich in Gegenwart des Metallkations zur Komplexbildung befähigte Anionen befinden, können diese mit dem Metall Komplexe bilden, bei denen ein oder mehrere Anionen um das Metall koordiniert sind. Besitzt ein solcher Komplex eine oder mehrere negative Überschußladungen, so kann er an den Anionenaustauscher gebunden werden. Der Verteilungskoeffizient wird nach der gleichen Methode wie beim Kationenaustausch berechnet.

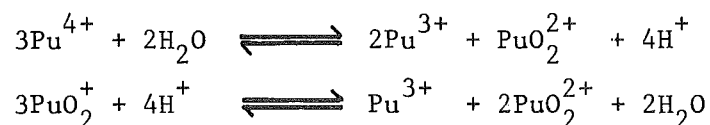
### 2.3. Verhalten von Plutonium(IV) in wäßriger salpetersaurer Lösung

Plutoniumionen können in Lösung in den Oxidationsstufen (+III), (+IV), (+V) und (+VI) vorkommen und liegen dann als  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^+$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$ -Ionen vor. Die Stabilität der vierwertigen Stufe hängt von der jeweils verwendeten Säure ab und steigt in der Reihe (1):



Dies rührt von der Komplexbildung durch  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  her. Die Stärke der Komplexe steigt in dieser Reihe an. Als einziges Element kann Plutonium in allen oben genannten Oxidationsstufen gleichzeitig in einer Lösung existieren. Dafür gibt es 2 Gründe:

1. Pu(IV) und Pu(V) neigen stark zur Disproportionierung



Hall (6) fand beispielsweise in einer 0,344 molaren Salpetersäurelösung, die 2 g/l Pu(IV) enthielt und nach 17 Stunden im Gleichgewicht war, 12 % Pu(III), 66 % Pu(IV) und 22 % Pu(VI). Die Disproportionierung wird mit steigender Säurekonzentration stark zurückgedrängt.

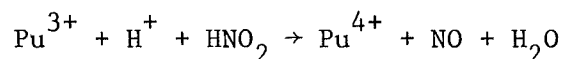
2. Der Elektronenaustausch zwischen den verschiedenen Ionen geht schneller als der Bruch oder die Bildung von Pu-O-Bindungen wie im  $\text{PuO}_2^+$  oder  $\text{PuO}_2^{2+}$ .

Das Gleichgewicht zwischen Pu(III), Pu(IV), Pu(V), und Pu(VI) läßt sich durch nachstehende Gleichung beschreiben:

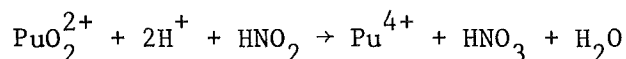


Da sich die vorliegende Arbeit nur mit den Oxalatokomplexen des vierwertigen Plutoniums befaßt, mußte bei den Experimenten dafür gesorgt werden, daß in den Lösungen nur die vierwertige Oxidationsstufe vorlag. Dies läßt sich durch den Zusatz von salpetriger Säure bzw. Natriumnitrit erreichen.

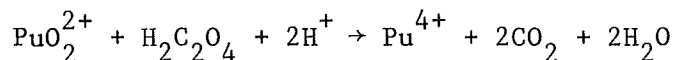
- a) Oxidation von Pu(III) zu Pu(IV) mit salpetriger Säure



- b) Reduktion von Pu(VI) zu Pu(IV) mit salpetriger Säure



Außerdem wird Pu(VI) von Oxalsäure in saurer Lösung langsam zum vierwertigen Plutonium reduziert:

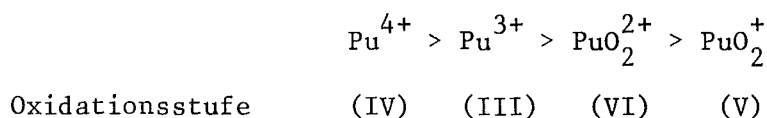


Es kann also davon ausgegangen werden, daß bei Einhaltung der vorstehenden Reaktionsbedingungen in den untersuchten Lösungen ausschließlich vierwertiges Plutonium vorliegt.

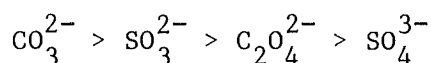
#### 2.4. Übersicht über die Oxalatkomplexe des vierwertigen Plutoniums

Die Tendenz eines Kations, Komplexe zu bilden, hängt von seinem Ionenpotential ab. Dies ist die formale Ladung des Ions dividiert durch seinen Radius. Relativ kleine, hochgeladene Ionen wie  $\text{Pu}^{4+}$  bilden bereitwillig Komplexe und in der Tat

ist die Chemie des vierwertigen Plutoniums in erster Linie die Chemie seiner Komplexe. Die anderen Oxidationsstufen bilden weniger leicht Komplexe. Nach Zaitseva, Alekseeva und Gelman (7,8) nimmt die Tendenz zur Komplexbildung in folgender Weise ab:



Unter den gewöhnlichen zweiwertigen Anionen nimmt nach Hindman (9) die Neigung zur Komplexbildung mit Pu(IV) so ab, wie es die relativen Stärken der korrespondierenden Säuren erwarten lassen.

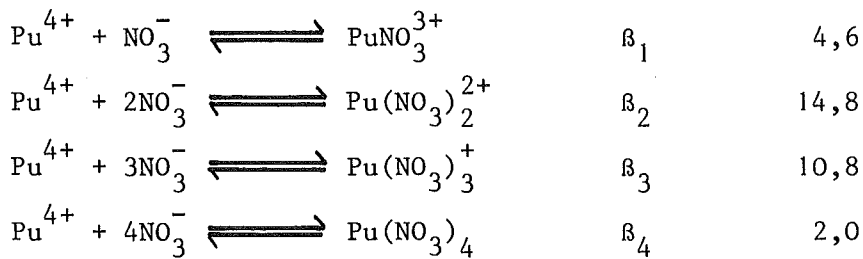


Zweiwertige Anionen bilden jedoch deutlich stärkere Komplexe mit Pu(IV) als einwertige.

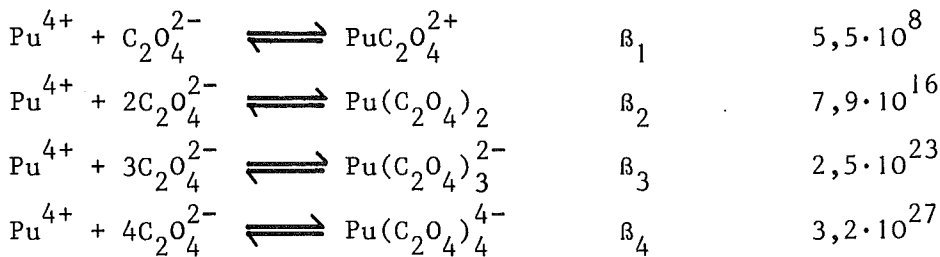
Die Existenz von Oxalatokomplexen wurde dadurch erkannt, daß die Löslichkeit von Pu(IV)oxalat in Oxalatlösungen größer als erwartet war. Über diese Löslichkeit ermittelte Reas (2,10) die Stabilitätskonstanten und die Zusammensetzung von  $\text{PuC}_2\text{O}_4^{2+}$ ,  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  und  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ , indem er die Löslichkeit von Pu(IV)oxalat in Abhängigkeit von der Oxalsäurekonzentration bestimmte. Aufgrund der Absorptionsspektren der verschiedenen Komplexe konnte er feststellen, daß in 0,75 M  $\text{HNO}_3$  mit einem Oxalsäuregehalt zwischen 0,001 und 0,4 M hauptsächlich die Komplexe  $\text{PuC}_2\text{O}_4^{2+}$ ,  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  und  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$  vorlagen. Bei Oxalsäurekonzentrationen unter 0,001 M wurde in erster Linie der Komplex  $\text{PuC}_2\text{O}_4^{2+}$  gefunden, während in 0,4 M Oxalsäure 94 % des Plutoniums als  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$  und 6 % in Form des neutralen Komplexes  $\text{Pu}(\text{IV})(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  vorlagen.

Durch spektralphotometrische Messungen erkannte Reas (10) in Ammoniumoxalatlösungen die Existenz des Komplexes  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ . Seine Stabilitätskonstante sowie die der niedrigeren Komplexe ermittelten Moskvín und Gelman (8). Die Existenz von  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_5^{6-}$  soll jedoch nicht sicher bekannt sein (11).

Moskvín und Gelman (8) sind zusammen mit anderen Autoren der Ansicht, daß bei der Bildung von Plutoniumoxalatkomplexen in salpetersaurer Lösung die Bildung von Nitratokomplexen mit Pu(IV) nicht berücksichtigt werden muß. Diese Annahme wird erhärtet, wenn man die Stabilitätskonstanten der Oxalato- und Nitratokomplexe des vierwertigen Plutoniums vergleicht.



Stabilitätskonstanten von Nitratokomplexen des vierwertigen Plutoniums bei der Ionenstärke  $\mu = 4,7$  nach (11) S. 413.



Stabilitätskonstanten von Oxalatokomplexen des vierwertigen Plutoniums nach (11) S. 414.

Obwohl die angeführten Daten die oben gemachte Annahme untermauern, widersprechen andere Autoren (12), (13) dieser Ansicht, da durch die Zurückdrängung der Dissoziation der Oxalsäure bei gleichzeitigem Ansteigen der Salpetersäure- bzw. Nitratkonzentration die Bildung von Nitratokomplexen gefördert wird.

### 3. Versuchsergebnisse

Um sicherzustellen, daß in den Proben ein Gleichgewicht zwischen der wäßrigen Phase und dem Harz vorhanden war, wurden die Proben in einer Schüttelmaschine mindestens 48 Stunden lang geschüttelt (14).

#### 3.1. Austauschgleichgewichte und Komplexbildung von $\text{Pu}^{4+}$ im System $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-HNO}_3\text{-Dowex 50W-X8}$

Bei diesen Versuchsserien wurde der Verteilungskoeffizient von  $\text{Pu}(\text{IV})$  in wäßrigen Lösungen bei Salpetersäurekonzentrationen von 0,5-2,5 M und Ammoniumoxalatkonzentration von  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  M zwischen der wäßrigen Phase und dem Kationenaustauscherharz Dowex 50W-X8 ermittelt.

Das Ergebnis ist in Abbildung 2 graphisch in Abhängigkeit von der Oxalationenkonzentration und in Abbildung 3 in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration dargestellt.

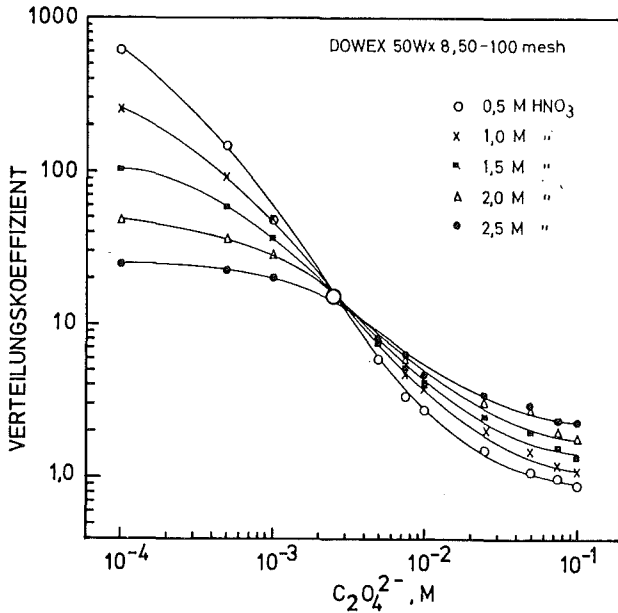


Abbildung 2:

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von  $\text{Pu}^{4+}$  von der Oxalationenkonzentration im System  $0,5-2,5 \text{ M HNO}_3 / 10^{-4}-10^{-1} \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 / 500 \text{ mg Dowex 50W-X8, 50-100 mesh, NH}_4^+$ -Form siehe Kap. 6 Tab. 2

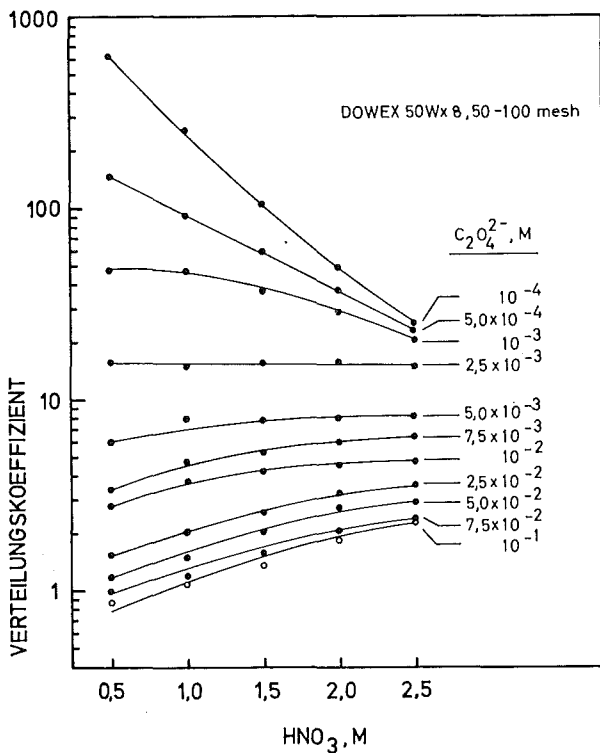
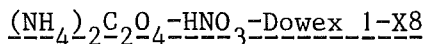


Abbildung 3:

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von  $\text{Pu}^{4+}$  von der Salpetersäurekonzentration im System  $0,5-2,5 \text{ M HNO}_3 / 10^{-4}-10^{-1} \text{ M } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 / 500 \text{ mg Dowex 50W-X8, NH}_4^+$ -Form siehe Kap. 6 Tab. 2

### 3.2. Austauschgleichgewichte und Komplexbildung von $\text{Pu}^{4+}$ im System



Bei diesen Versuchsserien wurde das Verteilungsverhältnis von  $\text{Pu}(\text{IV})$  in wässrigen Lösungen bei Salpetersäurekonzentrationen von 0,25-2,0  $\text{M}$  und Ammoniumoxalatkonzentrationen von  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  zwischen der wässrigen Phase und dem Anionenaustauscher untersucht. Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten in diesem System wurde der Übersichtlichkeit halber in getrennten Abbildungen (den Abb. 4, 5) dargestellt.

Abbildung 6 zeigt die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Salpetersäurekonzentration.

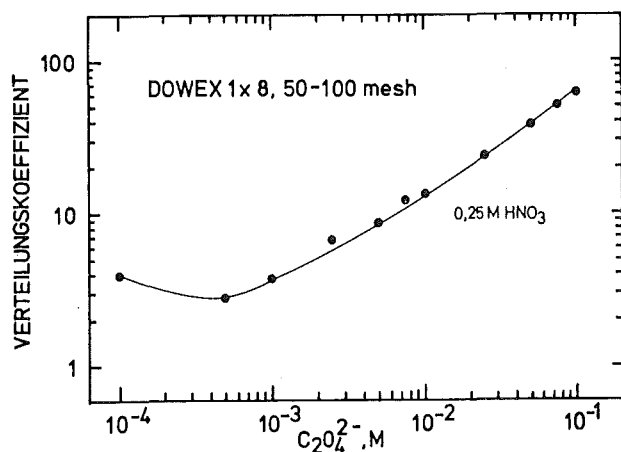


Abbildung 4:

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von  $\text{Pu}^{4+}$  von der Oxalationenkonzentration im System 0,25  $\text{M}$   $\text{HNO}_3$  /  $10^{-4}$ - $10^{-1}$   $\text{M}$   $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  / 100 mg Dowex 1-X8, 50-100 mesh,  $\text{NO}_3^-$ -Form siehe Kap. 6 Tab. 3

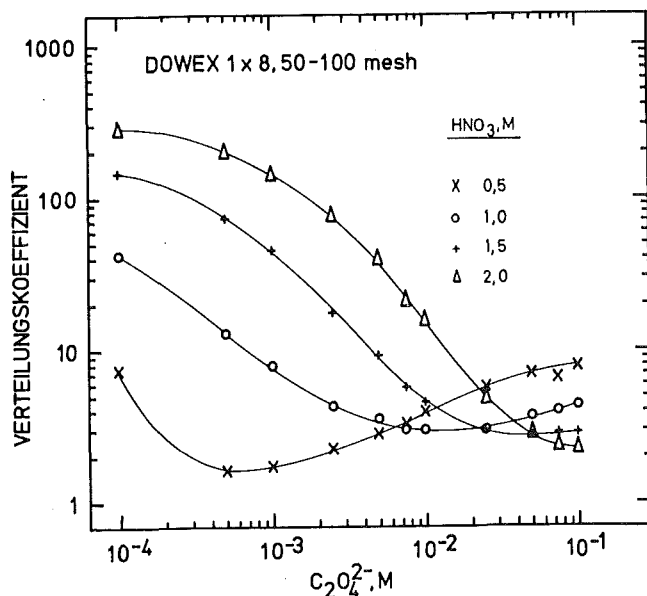


Abbildung 5:

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von  $\text{Pu}^{4+}$  von der Oxalationenkonzentration im System 0,5-2,0  $\text{M}$   $\text{HNO}_3$  /  $10^{-4}$ - $10^{-1}$   $\text{M}$   $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  / 100 mg Dowex 1-X8, 50-100 mesh,  $\text{NO}_3^-$ -Form siehe Kap. 6 Tab. 3



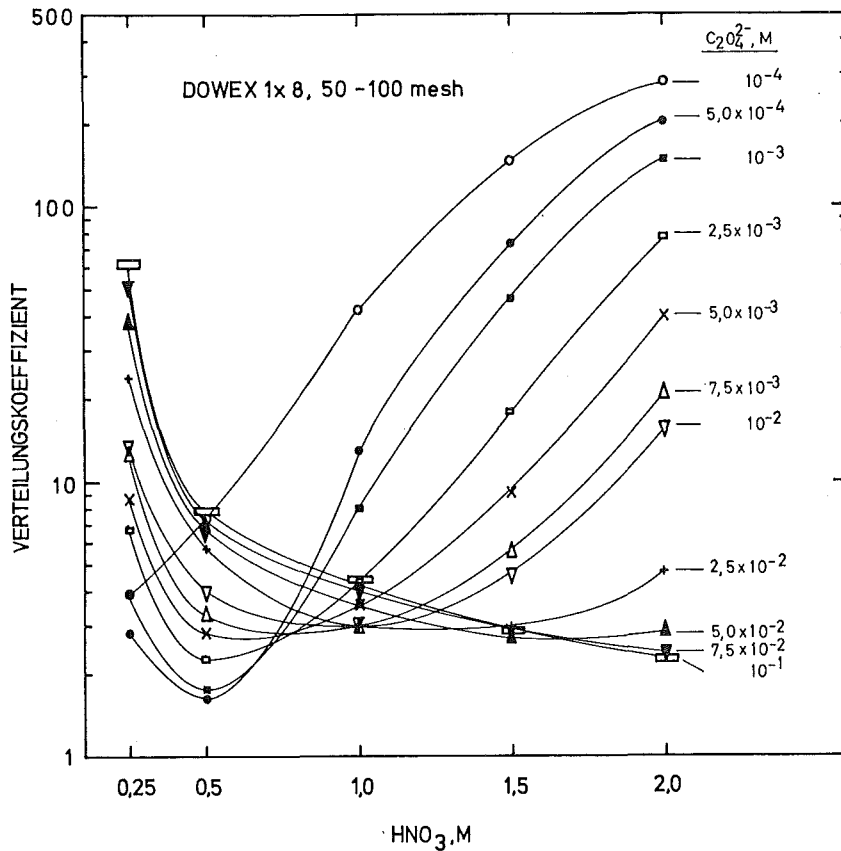


Abbildung 6: Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von  $Pu^{4+}$  von der Salpetersäurekonzentration im System  $0,25-2,0 \text{ M } HNO_3 / 10^{-4}-10^{-1} \text{ M } (NH_4)_2C_2O_4 / 100 \text{ mg Dowex 1-X8, 50-100 mesh, } NO_3^-$ -Form siehe Kap. 6 Tab. 3

3.3. Austauschgleichgewichte und Komplexbildung von  $Pu^{4+}$  im System  $(NH_4)_2C_2O_4-HNO_3$ -Dowex Chelating Resin Al-X8

Die Versuchsreihen mit diesem Ionenaustauscherharz gestalteten sich relativ schwierig, da das Harz mit Salpetersäurekonzentrationen  $>0,25 \text{ M}$  offenbar einer chemischen Veränderung unterlag und sich als klebrige Masse an der Wand der verwendeten Polyäthylenfläschchen absetzte, wodurch ein beträchtlicher Teil der funktionellen Gruppen der Reaktion mit den Plutoniumkomplexen entzogen war. Durch Zugabe von kleingeschnittenem Polyäthylenschlauch konnte dieser Effekt durch die dadurch beim Schütteln bewirkte Reibung vermindert, aber nicht beseitigt werden. Die bei diesem Versuch erhaltenen Verteilungskoeffizienten wurden in Abhängigkeit von der Oxalatkonzentration in Abbildung 7

und in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration in Abbildung 8 graphisch dargestellt.

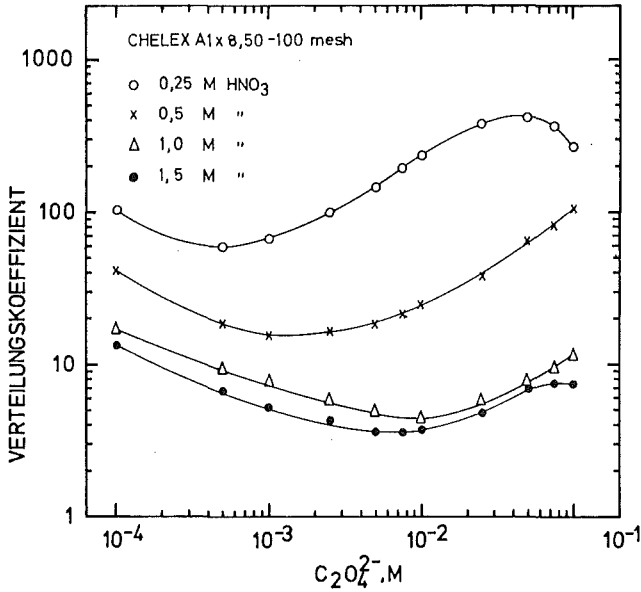


Abbildung 7:

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von  $Pu^{4+}$  von der Oxalationenkonzentration im System 0,25-1,5 M  $HNO_3/10^{-4}-10^{-1}$  M  $(NH_4)_2C_2O_4/100$  mg Dowex Chelating Resin A1-X8, 50-100 mesh,  $NH_4^+$ -Form siehe Kap. 6 Tab. 4

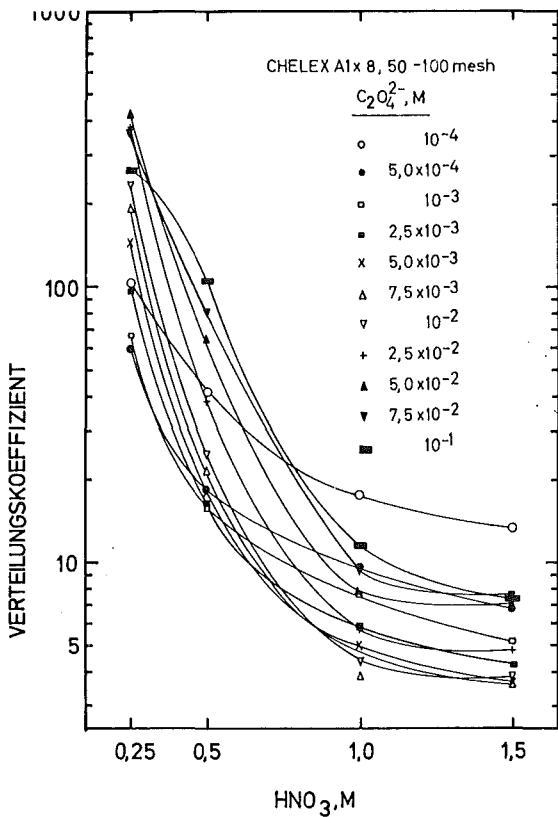


Abbildung 8:

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von  $Pu^{4+}$  von der Salpetersäurekonzentration im System 0,25-1,5 M  $HNO_3/10^{-4}-10^{-1}$  M  $(NH_4)_2C_2O_4/100$  mg Dowex Chelating Resin A1-X8, 50-100 mesh,  $NH_4^+$ -Form siehe Kap. 6 Tab. 4

Aufgrund der oben genannten experimentellen Schwierigkeiten wurde zusätzlich in einem Blindversuch die Einwirkung von Salpetersäure auf dieses Harz untersucht.

Eine kleine Säule wurde mit 4,211 g bis zur Gewichtskonstanz getrocknetem Dowex Chelating Resin Al-X8, 50-100 mesh,  $\text{NH}_4^+$ -Form gefüllt, mit  $1 \cdot 1 \cdot 2 \text{ M}$  Salpetersäure und mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen. Nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei  $50^\circ\text{C}$  ergab sich ein Gewichtsverlust von 8,2 %. Diese Erscheinung steht im Einklang mit Beobachtungen von Fatma El Sweify (15). Außerdem gibt der Hersteller eine Empfindlichkeit des Harzes gegenüber Oxidationsmitteln an.

#### 3.4. Berechnung der Verteilungskoeffizienten

Die Berechnung der Verteilungskoeffizienten erfolgte nach der auf Seite 4 angegebenen Formel.

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

Da bei allen durchgeführten Versuchsreihen die gleichen flüssigen Phasen verwendet wurden, müssen für die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten von Pu(IV), die beim Einsatz der verschiedenen Ionenaustauscherharze gefunden wurden, immer die gleichen Verhältnisse vorgelegen haben. Für die unterschiedlichen Resultate können also nur die spezifischen Eigenschaften der jeweiligen Ionenaustauscher verantwortlich sein.

Nach Reas (2), (10) existiert in Lösungen, deren Oxalationenkonzentration  $< 10^{-3} \text{ M}$  ist, hauptsächlich der Komplex  $\text{Pu(IV)C}_2\text{O}_4^{2+}$ . Die am Kationenaustauscher Dowex 50 beobachteten hohen Verteilungskoeffizienten sowie die niedrigen Verteilungskoeffizienten am Anionenaustauscher Dowex 1 und Dowex Chelating Resin Al, der unter diesen Bedingungen ebenfalls als Anionenaustauscher reagiert, können so erklärt werden.

Steigt nun bei niedriger Oxalatkonzentration die Salpetersäurekonzentration an, ist die Bildung von Pu(IV) Nitratokomplexen bevorzugt, da die zur Komplexbildung notwendige Dissoziation der Oxalsäure zurückgedrängt wird.

Neben den wenigen positiv geladenen Komplexen  $\text{Pu(IV)(NO}_3)_3^{3+}$ ,  $\text{Pu(IV)(NO}_3)_2^{2+}$  und  $\text{Pu(IV)(NO}_3)_3^{3+}$  entsteht in den benutzten Salpetersäurekonzentrationen in erster Linie der Neutralkomplex  $\text{Pu(IV)(NO}_3)_4$  (16). Bei steigender Oxalatkonzentration bildet sich dann hauptsächlich der ebenfalls neutrale Komplex  $\text{Pu(IV)(C}_2\text{O}_4)_2$ . Beide Erscheinungen sind zusammen für das Absinken des Verteilungskoeffizienten am Kationenaustauscher mit steigender Salpetersäure- und Oxalatkonzentration verantwortlich (Abb. 2,3).

Interessant ist die Tatsache, daß die Kurven der Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Oxalatkonzentration bei der Oxalatkonzentration 0,0025 M einen gemeinsamen Schnittpunkt aufweisen (Abb. 2). Dieser Schnittpunkt ergibt in Abbildung 3, in der die Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration dargestellt sind, eine horizontale Gerade. Die Konstanz dieses Verteilungskoeffizienten über den ganzen betrachteten Bereich der Säurekonzentration bedeutet, daß bei dieser Oxalatkonzentration das Verhältnis der Summen der positiv geladenen Plutonium(IV)-oxalato-und-nitrato-komplexe und der neutralen Komplexe konstant ist, obwohl sich die Konzentrationen der einzelnen Komplexe ändern. Der etwas weniger starke Abfall des Verteilungskoeffizienten bei hohen Salpetersäure- und Oxalatkonzentrationen in Abhängigkeit von der Oxalatkonzentration (Abb. 2) bzw. sein geringfügiger Anstieg als Funktion der Salpetersäurekonzentration wird durch die oben genannten positiven Nitratokomplexe verursacht (Abb. 3).

Bei kleinen Salpetersäure- und steigenden Oxalatkonzentrationen sind offenbar genügend Oxalationen in der Lösung vorhanden, daß sich nach und nach der negativ geladene Komplex  $\text{Pu(IV)(C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$  bilden kann. Dies wird durch den Anstieg des Verteilungskoeffizienten am Anionenaustauscher Dowex 1-X8 bestätigt (Abb. 4).

Erhöht man nun die Salpetersäurekonzentration, wird der Verteilungskoeffizient am Anionenaustauscher stark erhöht, um dann bei einer Steigerung der Oxalatkonzentration wieder ebenso deutlich abzufallen (Abb. 5).

Dies bedeutet, daß bei niedrigen Oxalat- und hohen Salpetersäurekonzentrationen, ein gewisser Anteil des Plutoniums als negativ geladener Komplex  $\text{Pu(IV)(NO}_3)_6^{2-}$  vorliegen muß, obwohl in der Literatur der Beginn der Entstehung von  $\text{Pu(IV)(NO}_3)_6^{2-}$  erst bei einer Konzentration von  $>4 \text{ M HNO}_3$  angegeben wird (16). Dieser Anteil geht bei Zugabe von Oxalat sofort zurück, da die Konzentration an dem Neutralkomplex  $\text{Pu(IV)(C}_2\text{O}_4)_2$  größer wird. Betrachtet man den Verteilungskoeffizienten am Anionenaustauscher in Abhängigkeit von der Salpetersäurekon-

zentration (Abb. 6), werden die obigen Ausführungen bestätigt. Bei niedriger Säurekonzentration (0,25 M) erreichen die Verteilungskoeffizienten eine gewisse Höhe, da ein Teil des Plutoniums als der negative Komplex  $\text{Pu(IV)(C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$  vorliegt. Bei Steigerung der Salpetersäurekonzentration durchlaufen die Kurven ein Minimum, weil sich durch die Zurückdrängung der Dissoziation der Oxalsäure nur noch der Neutralkomplex  $\text{Pu(IV)(C}_2\text{O}_4)_2$  und durch die erhöhte Nitratkonzentration der ebenfalls neutrale Komplex  $\text{Pu(IV)(NO}_3)_4$  bilden. Auch die Entstehung eines neutralen, gemischten Oxalato-Nitrato-Komplexes wie  $\text{Pu(IV)(C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_3)_2$  ist denkbar.

Nach weiterer Zugabe von Salpetersäure steigt der Verteilungskoeffizient wieder an, und zwar umso steiler, je weniger Oxalat sich in der Lösung befindet. Es spricht also alles dafür, daß sich bei dem Komplex, der bei hohen Salpetersäure- und niedrigen Oxalatkonzentrationen am Anionenaustauscher Dowex 1-X8 fixiert wird, um  $\text{Pu(IV)(NO}_3)_6^{2-}$  handelt.

Die Verteilungskoeffizienten von Pu(IV) am Dowex Chelating Resin A1, der sich unter diesen Bedingungen als Anionenaustauscher verhält, ähneln denen von Dowex 1. Der Verteilungskoeffizient in 0,25 M  $\text{HNO}_3$  steigt mit steigender Oxalatkonzentration ebenfalls stark an und erreicht sogar wesentlich höhere Werte als Dowex 1-X8. Bei höheren Salpetersäurekonzentrationen und kleinen Oxalatkonzentrationen sinkt jedoch der Verteilungskoeffizient am Dowex Chelating Resin A1 wieder ab (Abb. 7,8). Dies widerspricht anscheinend dem angegebenen Verhalten dieses Harzes als Anionenaustauscher. Der Grund für diesen Vorgang ist in der geringen Stabilität des Harzes gegenüber Salpetersäure zu suchen, die, wie schon auf Seite 10 und 12 erwähnt, den Ionenaustauscher verklumpen läßt und offenbar teilweise verändert (15).

Eine Abtrennung des Plutoniums aus den in der Einleitung genannten Lösungen ist nur mit dem oben beschriebenen Dowex Chelating Resin A1-X8 möglich, da nur an diesem Harz der Verteilungskoeffizient bei hohen Oxalatkonzentrationen die für eine Abtrennung notwendige Höhe besitzt. Die in diesem Fall unerwünschte hohe Salpetersäurekonzentration, die zur Zerstörung des Ionenaustauschers führt, kann durch Neutralisation mit Ammoniak oder Natronlauge beseitigt werden. Die dadurch entstehende hohe Salzkonzentration wird sich durch eine weitere Erhöhung des Verteilungskoeffizienten positiv auswirken.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Reagenzien

Die verwendete Salpetersäure, das Ammoniumoxalat, das Ammoniumnitrat sowie das Natriumnitrit stammten von der Firma Merck und waren p.a. Qualität; auf eine weitere Reinigung konnte verzichtet werden.

Plutonium stand als Lösung von 2 mg Pu-238 in 10 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  zur Verfügung.

### 5.2. Ionenaustauscher

#### a) Kationenaustauscher

Als Kationenaustauscher wurde Dowex 50W-X8, 50-100 mesh verwendet. Das Harz wurde mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt und in eine Säule gegeben. Dann wurden nacheinander 2 l 8 M  $\text{HNO}_3$ , destilliertes Wasser bis zur neutralen Reaktion und 2 l 2 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung durch die Säule geschickt. Nach dem Neutralwaschen mit destilliertem Wasser wurde das so in die  $\text{NH}_4^+$ -Form überführte Harz im Trockenschrank bei 50°C mehrere Tage bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### b) Anionenaustauscher

Anionenaustauscher Dowex 1-X8, 50-100 mesh wurde in einer Säule mit 2 l  $\text{NH}_4\text{NO}_3^-$ -Lösung versetzt, mit destilliertem Wasser neutral gewaschen und wie oben getrocknet. Der Ionenaustauscher lag daraufhin in der  $\text{NO}_3^-$ -Form vor.

#### c) Dowex Chelating Resin Al

Dowex Chelating Resin Al-X8, 50-100 mesh wurde wie der Anionenaustauscher behandelt. Es lag dann allerdings nicht wie dieser in der  $\text{NO}_3^-$ , sondern der  $\text{NH}_4^+$ -Form vor.

### 5.3. Meßverfahren und Geräte

Die Messung der  $\alpha$ -Aktivität von Pu-238 erfolgte in einem Durchflußzähler mit automatischem Probenwechsler der Firma Berthold, Wildbad. Als Meßgas wurde ein Gasgemisch von 10 % Methan und 90 % Argon benutzt.

#### 5.4. Herstellung der Meßpräparate

Gleiche Mengen (50  $\mu$ l) Pu-238 Lösung wurden auf Edelstahlschälchen pipettiert und mit einer Infrarotlampe eingetrocknet. Nach der Vertreibung des festen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  durch Glühen mit einem Spiegelbrenner wurden die Präparate 10 Minuten lang gemessen.

#### 5.5. Versuchsdurchführung

In 25 ml Meßkölbchen wurden nacheinander mit Eppendorf-Mikroliterpipetten 0,1 M oder 0,25 M Ammoniumoxalatlösung und verdünnte Salpetersäure einpipettiert, so daß nach dem Auffüllen mit destilliertem Wasser bis zur Marke die gewünschten Konzentrationen ( $10^{-4}$ - $10^{-1}$  M  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  und 0,25-2,5 M  $\text{HNO}_3$ ) erzielt wurden. Die Lösung wurde in Polyäthylenfläschchen überführt und mit einer Spatelspitze Natriumnitrit versetzt. Nach Zugabe von 0,01 ml der Pu-238 Aktivität wurden 2 mal je 10 ml dieser Lösung in andere Polyäthylenfläschchen pipettiert. In diesen Fläschchen befand sich, genau gewogen, entweder je 500 mg Kationenaustauscher oder je 100 mg Anionenaustauscher oder Dowex Chelating Resin A1. Nach 48 Stunden Schütteln in einer Schüttelmaschine wurden je 2 Proben entnommen, die dann zusammen mit den 2 Proben aus den Lösungen vor dem Austausch wie oben beschrieben gemessen wurden. Die aus den Meßwerten errechneten Verteilungskoeffizienten wurden anschließend gemittelt.

#### 6. Tabellarische Zusammenfassung der einzelnen Versuchsergebnisse

Tabelle 1: Löslichkeit von  $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bei verschiedenen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen nach Moskvín und Gelman (1) s. Abb. 1 S. 1

$\text{HNO}_3$ M	0,025	0,1	0,25	0,5	1,0
Löslichkeit $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\mu\text{M/l}$	0,48	0,57	1,03	1,38	2,75

Tabelle 2: Verteilungskoeffizienten von Pu(IV) an Dowex 50W-X8, 50-100 mesh, bei verschiedenen Konzentrationen an Salpetersäure und Ammoniumoxalat, 500 mg Harz, 10 ml wässrige Phase, Zimmertemperatur

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ <u>M</u>	q 0,5 M HNO <sub>3</sub>	q 1,0 M HNO <sub>3</sub>	q 1,5 M HNO <sub>3</sub>	q 2,0 M HNO <sub>3</sub>	q 2,5 M HNO <sub>3</sub>
10 <sup>-4</sup>	616,28	255,21	104,20	48,30	24,93
5,0 · 10 <sup>-4</sup>	146,11	90,72	58,44	36,85	22,51
10 <sup>-3</sup>	47,14	46,74	36,36	28,08	20,24
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	15,64	14,80	15,51	15,61	14,86
5,0 · 10 <sup>-3</sup>	5,95	7,91	7,69	7,90	7,97
7,5 · 10 <sup>-3</sup>	3,35	4,70	5,23	5,97	6,27
10 <sup>-2</sup>	2,76	3,73	4,18	4,51	4,63
2,5 · 10 <sup>-2</sup>	1,53	2,03	2,52	3,25	3,49
5 · 10 <sup>-2</sup>	1,19	1,48	2,03	2,74	2,86
7,5 · 10 <sup>-2</sup>	0,98	1,19	1,56	2,03	2,35
10 <sup>-1</sup>	0,87	1,08	1,32	1,81	2,28

Tabelle 3: Verteilungskoeffizienten von Pu(IV) an Dowex 1-X8, 50-100 mesh, bei verschiedenen Konzentrationen an Salpetersäure und Ammoniumoxalat, 100 mg Harz, 10 ml wässrige Phase, Zimmertemperatur

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ <u>M</u>	q 0,25 M HNO <sub>3</sub>	q 0,50 M HNO <sub>3</sub>	q 1,0 M HNO <sub>3</sub>	q 1,5 M HNO <sub>3</sub>	q 2,0 M HNO <sub>3</sub>
10 <sup>-4</sup>	3,93	7,40	42,09	147,47	281,95
5,0 · 10 <sup>-4</sup>	2,80	1,62	12,96	72,77	202,49
10 <sup>-3</sup>	3,74	1,74	7,98	45,91	145,10
2,5 · 10 <sup>-3</sup>	6,70	2,28	4,33	17,85	77,09
5,0 · 10 <sup>-3</sup>	8,68	2,82	3,57	9,11	39,73
7,5 · 10 <sup>-3</sup>	12,26	3,29	3,02	5,60	21,70
10 <sup>-2</sup>	13,25	3,95	3,03	4,57	15,76
2,5 · 10 <sup>-2</sup>	23,95	5,71	3,01	2,92	4,68
5,0 · 10 <sup>-2</sup>	38,01	7,00	3,64	2,72	2,83
7,5 · 10 <sup>-2</sup>	50,72	6,53	3,96	2,83	2,36
10 <sup>-1</sup>	61,99	7,75	4,37	2,84	2,28



Tabelle 4: Verteilungskoeffizienten von Pu(IV) an Dowex Chelating Resin Al-X8, 50-100 mesh bei verschiedenen Konzentrationen an Salpetersäure und Ammoniumoxalat, 100 mg Harz, 10 ml wäßrige Phase, Zimmertemperatur

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ <u>M</u>	q 0,25 <u>M</u> HNO <sub>3</sub>	q 0,50 <u>M</u> HNO <sub>3</sub>	q 1,0 <u>M</u> HNO <sub>3</sub>	q 1,5 <u>M</u> HNO <sub>3</sub>
$10^{-4}$	103,38	41,67	17,46	13,21
$5,0 \cdot 10^{-4}$	59,87	18,46	9,54	6,78
$10^{-3}$	66,37	15,81	7,64	5,16
$2,5 \cdot 10^{-3}$	95,95	16,45	5,86	4,28
$5,0 \cdot 10^{-3}$	144,23	18,09	4,93	3,59
$7,5 \cdot 10^{-3}$	194,84	21,11	3,77	3,67
$10^{-2}$	235,40	24,79	4,38	3,73
$2,5 \cdot 10^{-2}$	379,05	38,08	5,70	4,78
$5,0 \cdot 10^{-2}$	417,36	64,31	7,72	6,89
$7,5 \cdot 10^{-2}$	365,79	80,82	9,48	7,45
$10^{-1}$	263,07	104,84	11,41	7,39

## 7. Literaturverzeichnis

- (1) Moskvin, Gelman, Russ. J. Inorg. Chem. Vol. III, Nr. 4, S. 188-197 (1958)
- (2) Reas, Identification of Pu(IV) Oxalate Komplexes in Oxalic Acid Solution in Seaborg, Katz, Manning  
The Transuranium Elements, Pt 1, National Nuclear Energy Series IV, 14 B S. 423-433 McGraw Hill, New York (1949)
- (3) Mandleberg, Francis, Smith, J. Chem. Soc. Part II, S. 2464-2468 (1961)
- (4) Shmuckler, Chelating Resins - Their Analytical Properties and Applications, Talanta, 12, S. 281-290 (1965)
- (5) Sameh A. Ali, KFK-Bericht Nr. 580 (1967)
- (6) Hall, unveröffentlichte Arbeit, zitiert in Cunningham, Miles, J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 54 (1956)
- (7) Zaitseva, Alekseeva, Gelman, (engl. Übersetzung) in Sov. Radiochem. 15, Nr. 3, S. 385-390 (1973)
- (8) Moskvin, Gelman, Russ. J. Inorg. Chem. Vol. III, Nr. 4, S. 188-216 (1958)
- (9) Hindman, in The Actinide Elements, Seaborg, Katz, Editors National Nuclear Energy Series IV, 14B, S. 301-358 McGraw Hill, New York (1954)
- (10) Reas, ebenda, S. 349
- (11) C. Keller, The Chemistry of The Transuranium Elements, Verlag Chemie, Weinheim, S. 413, 414 (1971)
- (12) Sillen, Martell, Stability Constants of Metal Ion Complexes (1964) and its supplement No. 1 (1971) Chemical Society, London
- (13) Bagawde, Ramakrishna, Patil, J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 38, S. 1669-1672 (1976)
- (14) Sameh A. Ali, Diplomarbeit, S. 8, Karlsruhe (1965)

- (15) Fatma El Sweify, Dissertation Karlsruhe, in Vorbereitung
- (16) Brothers, Hart, Mathers, J. Inorg. Nucl. Chem. 7, S. 85 (1958)

Für die Unterstützung bei der Durchsicht dieses Berichtes sind wir  
Herrn R. Kraemer Projektleitung PWA zu besonderem Dank verpflichtet.