

KFK-406

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Dezember 1965

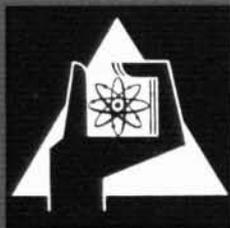
KFK 406

Institut für Radiochemie

Schnelle radiochemische Trennung

1. Abtrennung von Cd und In aus Spaltproduktgemischen

H. Münzel, L. Koch



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



## Schnelle radiochemische Trennung

### 1. Abtrennung von Cd und In aus Spaltproduktgemischen

H. MÜNZEL und L. KOCH, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie, Karlsruhe,

Mit 5 Abbildungen (Eingegangen am 21. April 1965)

**Zusammenfassung** Die Verwendung der Extraktion mit Dithizon zur schnellen Abtrennung des Cd sowie des In aus Spaltprodukt-Gemischen wurde untersucht. Für beide Elemente wird je ein Trennungsgang vorgeschlagen. Die zur Durchführung der Verfahren benötigte Zeit sowie die erreichten Trennfaktoren sind aufgeführt.

**Summary** Dithizone extraction was studied as a means of separating Cd and In from a mixture of fission products. Separation procedures for both elements are suggested. The time required to complete the procedures and the separation factors achieved are given.

**Résumé** Nous avons étudié comment la séparation rapide de Cd et In à partir du mélange des produits de fission peut être effectuée à l'aide de l'extraction à la dithizone. Pour chacun de ces éléments nous proposons un procédé de séparation. On indique les facteurs de séparation qu'on peut obtenir et la durée des opérations.

Zur Isolierung von Cd [1] und In [2] sind schon eine Reihe von Trennungsgängen vorgeschlagen worden. Sie beruhen auf Fällungen, Extraktionen, Verflüchtigung oder auf der Verwendung von Ionenaustauschern. Zur Durchführung der ausführlich beschriebenen Verfahren werden jedoch mindestens 10 Minuten benötigt. Kürzere Trennzeiten sollten, wie ein Vergleich der verschiedenen Methoden zeigt, am ehesten durch eine Verbesserung der Extraktionsverfahren zu erreichen sein.

Alle bekannten Komplexbildner, welche mit Cd bzw. In extrahierbare Verbindungen ergeben [1, 2], sind nicht spezifisch für diese beiden Elemente. Ein Vergleich zeigt, daß das Dithizon (Diphenylthiocarbazon) viele Vorteile gegenüber den anderen Komplexbildnern hinsichtlich seiner Selektivität besitzt. DEVOE und MEINKE [3] untersuchten deshalb die Extraktion mit Dithizon unter Verwendung von  $\text{CHCl}_3$  als organische Phase. Sie schlagen einen Trennungsgang vor, welcher die Abtrennung des Cd von 24 anderen Elementen in ca. 10 Minuten ermöglicht. Die mit diesem Verfahren erzielbaren Trennfaktoren liegen zwischen 1 und  $10^4$ . GLEIT und CORYELL [4] benutzten ebenfalls die Dithizon-Extraktion zur Isolierung von Cd aus bestrahltem Uran. Die Trennzeit betrug ca. 2 Minuten. Das verwendete Verfahren wird jedoch nur sehr kurz beschrieben und die von den Autoren bei der Ausarbeitung der Methode sicherlich untersuchten Trennfaktoren sind nicht aufgeführt. Es erschien deshalb zweckmäßig, die Trennung von Cd bzw. In aus Spaltprodukt-Gemischen mittels Dithizon-Extraktion in Hinsicht auf Schnelligkeit und erzielbare Trennfaktoren erneut zu untersuchen.

### Experimentelle Durchführung

Zur Durchführung der Extraktionen wurde eine übliche Extraktionsapparatur mit mechanischem Rührer oder ein Trennrührer [6] verwendet. Die Bestimmung der Extraktionsausbeuten sowie der Trennfaktoren erfolgte mit folgenden Radionukliden:  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{110}\text{Ag}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{75}\text{Ge}$ ,  $^{116}\text{In}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{109}\text{Pd}$  und  $^{90}\text{Sr}$ . Die ersten 5 der genannten Radionuklide waren trägerfrei. Zur Aktivitätsbestimmung diente ein Flüssigkeitszählrohr Typ FHZ 41 in Verbindung mit einem Zählgerät MS Str 473/1 bzw. eine NaJ-Bohrloch-Scintillationssonde FH 51 in Verbindung mit einem Zählgerät FH 90. Alle verwendeten Reagenzien entsprachen der Reinheitsklasse p. a. Zur Bestimmung des  $p_{\text{H}}$ -Wertes diente Merck-Spezial-Indikatorpapier. Als organische Phase wurde eine Lösung von Dithizon in  $\text{CCl}_4$  (25  $\mu\text{Mol/Liter}$ ) verwendet. Der gewünschte  $p_{\text{H}}$  der Lösung wurde mit NaOH oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingestellt.

### Diskussion und Ergebnisse

Die Anwendbarkeit der Dithizon-Komplexe zur colorimetrischen Analyse einer Reihe von Elementen wurde

1. Zusammenfassende Darstellung siehe NAS-NS 3014 (1960).
2. Zusammenfassende Darstellung siehe NAS-NS 3001 (1960).
3. I. R. DEVOE und W. W. MEINKE, *Analytic. Chem.* **31**, 1428 (1959).
4. C. E. GLEIT und C. D. CORYELL, *Physic. Rev.* **122**, 229 (1961).
5. G. IWANTSCHIEFF, *Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse*, Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. (5a) S. 54; (5b) S. 30; (5c) S. 161; (5d) S. 87; (5e) S. 160; (5f) S. 43.
6. L. KOCH, H. MÜNZEL und H. THOMA, *Radiochim. Acta* **2**, 33 (1963).

bereits eingehend untersucht. Eine ausführliche Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse findet sich in dem Buch von G. IWANTSCHIEFF [5]. In Abb. 1 sind die extrahierbaren Metall-Dithizonate sowie deren Extraktionsausbeuten bei Verwendung gleicher Volumina wäßriger und organischer Phase in Abhängigkeit von dem  $p_H$  der Acetat-Ionen enthaltenden wäßrigen Phase zusammengestellt. Außerdem ist angegeben, ob die Komplexbildung mit Dithizon durch Zugabe von Thiosulfat-Ionen verhindert werden kann (Element-Maskierung).

Als Extraktionsmittel (organische Phase) haben sich  $CHCl_3$  und  $CCl_4$  bewährt [5a]. DEVÖE und MEINKE [3] sowie GLEIT und CORYELL [4] verwendeten  $CHCl_3$ . Vergleicht man jedoch die Eigenschaften von  $CHCl_3$  und  $CCl_4$  hinsichtlich ihrer Eignung als Extraktionsmittel, so scheint  $CCl_4$  zur Durchführung einer schnellen

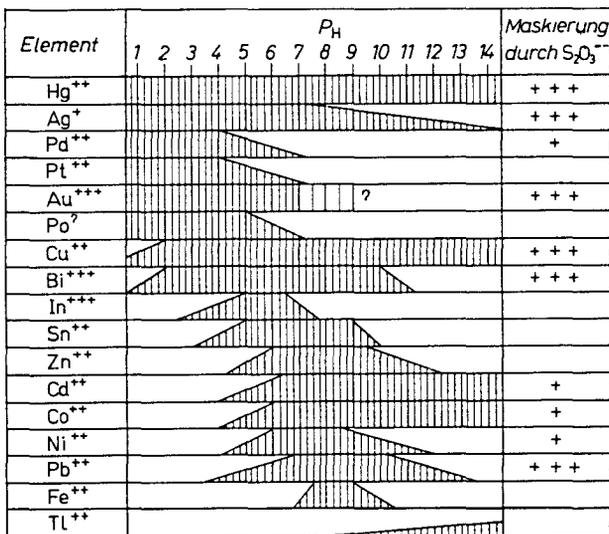


Abb. 1. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Extraktionsausbeute von dem  $p_H$  der acetathaltigen wäßrigen Phase (nach IWANTSCHIEFF [5])

radiochemischen Trennung besser geeignet zu sein. Die größere Löslichkeit [5b] und bessere Beständigkeit [5c] der Dithizonate in  $CHCl_3$  sind für eine schnelle Trennung weitgehend trägerfreier Radionuklide bedeutungslos. Die größere Dichte des  $CCl_4$  führt zu einer etwas schnelleren Phasentrennung. Der höhere Dampfdruck des  $CHCl_3$  kann bei der Anwendung eines Trennrührers [6] zur Durchführung der Extraktion störend in Erscheinung treten. Da bei Verwendung von  $CHCl_3$  die Extraktionsbereiche (Abb. 1) um 1 bis 2 Einheiten nach höheren  $p_H$ -Werten verschoben werden, ist die Selektivität der Trennung im alkalischen Bereich schlechter [5d]. So ist z. B. die Trennung Zn-Cd nur bei Verwendung von  $CCl_4$  möglich [5e]. Weiterhin ist es für ein schnelles Trennverfahren vorteilhaft, daß die Extraktionsgeschwindigkeit der Dithizonate mit  $CCl_4$  im allgemeinen größer ist [5f]. Alle diese Gründe veranlaßten uns,  $CCl_4$  als organische Phase bei den Extraktionen zu verwenden.

Die Konzentration des Dithizons im  $CCl_4$  wurde auf 25  $\mu$ Mol/Liter festgelegt. Auf diese Weise war es mög-

lich, die bei der colorimetrischen Analyse erhaltenen Ergebnisse direkt zur Ausarbeitung des Trennverfahrens zu benutzen. Um eine unerwünschte Beeinflussung der Extraktion durch Komplexbildung der Elemente mit den in der Lösung vorhandenen Anionen zu vermeiden, wurde stets von  $SO_4^{2-}$ -haltigen wäßrigen Phasen ausgegangen.

### A) Abtrennung von Cd

Aus der Abb. 1 läßt sich folgendes Trennverfahren ableiten:

Extraktion bei  $p_H$  12-14 in Gegenwart von  $S_2O_3^{2-}$  und Rückextraktion bei  $p_H$  2-4. Nach diesem Zyklus sollte nur noch das Co das Cd begleiten. Um das Targetmaterial (z. B. U) bei der ersten Extraktion in Lösung zu halten, ist es notwendig, Komplexbildner wie Na-Tartrat oder -Zitrat zuzusetzen. Da der Zusatz dieser

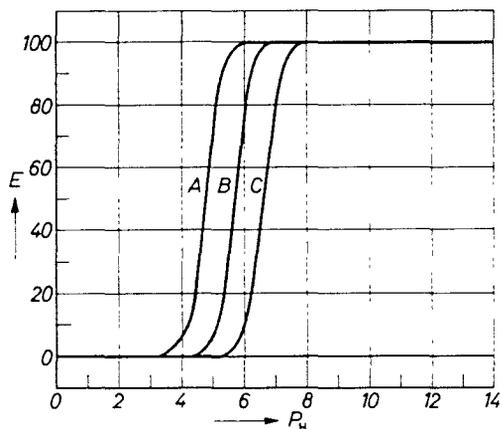


Abb. 2. Extraktionsausbeute  $E$  (in %) für Cd in Abhängigkeit von dem  $p_H$  sowie der Zusammensetzung der wäßrigen Phase. A) ca. 0,1 n  $SO_4^{2-}$ ; B) ca. 0,1 n  $SO_4^{2-}$  — 0,2 m Tartrat; C) ca. 0,1 n  $SO_4^{2-}$  — 0,2 m Zitrat

Komplexbildner den Extraktionsbereich (Abb. 1) möglicherweise verschiebt, wurde zur genaueren Bestimmung der bei den Extraktionen einzuhaltenden  $p_H$ -Werte dieser Einfluß experimentell ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt. Sie stimmen weitgehend mit den von KOROLEFF [7] erhaltenen Ergebnissen für Na-Acetat-Lösungen mit und ohne Komplexbildner überein. Es ergab sich, daß der Einfluß von  $Na_2S_2O_3$  auf den Extraktionsbereich etwa dem des Na-Tartrats entspricht. Außerdem wurde die Extraktionsgeschwindigkeit bei  $p_H$  13 aus einer  $SO_4^{2-}$ -haltigen Lösung sowie die Rückextraktionsgeschwindigkeit bei  $p_H$  3 für Cd bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 (Kurve  $E_c$  und  $R_c$ ) dargestellt. Sie zeigen, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen die Extraktionsausbeute des Cd in 5 Sekunden besser als 99% ist. Geringe Zusätze von Na-Tartrat, -Zitrat oder -Thiosulfat beeinflussen die Extraktionsgeschwindigkeit kaum. Nach SCHWARZBACH [8] tritt dagegen bei Extraktionen aus gepufferten Lösungen eine Verzögerung

7. F. KOROLEFF, Merentutkimuslaitoksen Julkaisu Helsingforskinsituties Skrift Helsinki, Nr. 145, 7 (1950).

8. E. SCHWARZBACH, Privatmitteilung.

rung auf. Bei der Rückextraktion mit verdünnter  $H_2SO_4$  sind nach 10 Sekunden mehr als 90% des Cd in die wäßrige Phase übergeführt.

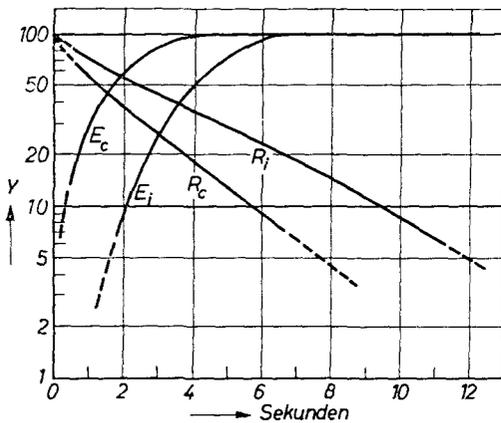


Abb. 3. Extraktions- bzw. Rückextraktions-Geschwindigkeit für Cd bzw. In. Y ist der in der organischen Phase enthaltene Anteil (in %) an Cd bzw. In.  $E_c$  Extraktionsgeschwindigkeit für Cd bei  $p_H$  13;  $E_i$  Extraktionsgeschwindigkeit für In bei  $p_H$  5,5;  $R_c$  Rückextraktionsgeschwindigkeit für Cd bei  $p_H$  3;  $R_i$  Rückextraktionsgeschwindigkeit für In bei  $p_H$  2,5

Zur Abtrennung des Co vom Cd kann die von FISCHER und LEOPOLDI [9] beobachtete kleine Zersetzungsgeschwindigkeit des Co-Dithizonats herangezogen werden. Es wurde deshalb die Rückextraktionsgeschwindigkeit des Co bei  $p_H$  3 untersucht (Abb. 4). Es zeigte sich, daß nach 100 Minuten weniger als 50% in die verdünnte  $H_2SO_4$  übergehen. Bricht man die Rückextraktion nach 10 Sekunden ab, so werden weniger als 1% des Co in die wäßrige Phase übergeführt.

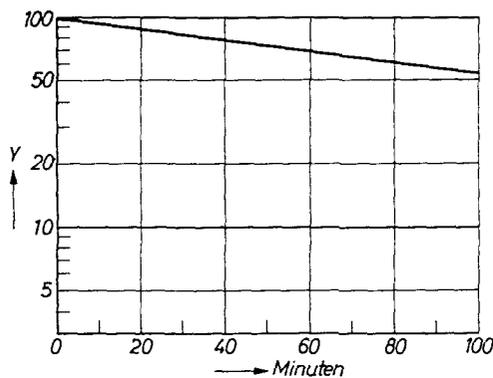


Abb. 4. Rückextraktionsgeschwindigkeit für Co bei  $p_H$  3; Y ist der Anteil von Co (in %) in der organischen Phase

Bei der Extraktion des Cd bei  $p_H$  13 wird der Überschuß an Dithizon in die wäßrige Phase extrahiert. Die unter diesen Bedingungen extrahierten sekundären Dithizonate anderer Elemente (z. B. Ag) wandeln sich bei der Rückextraktion bei  $p_H$  3 unter Dithizon-Verbrauch in die primären Dithizonate um. Um gute Trennfaktoren zu erhalten, muß deshalb vor der Rückextraktion ein Dithizon-Überschuß zur organischen Phase hinzugefügt werden. Die aufgeführten Überlegungen und experimentellen Ergebnisse führten zu folgendem Vorschlag für den Cd-Trennungsgang:

1. Die schwefelsaure, 1–5  $\mu g$  Cd-Träger enthaltende Lösung des Spaltprodukt-Gemisches wird mit 200 mg Na-Tartrat sowie 4 mg Zitronensäure versetzt und mit 1 n NaOH auf 10 ml aufgefüllt. Der  $p_H$  dieser Lösung soll 13–14 sein. Ist  $Tl^+$  in der Lösung vorhanden, so ist 1 ml 1 n  $Na_2S_2O_3$ -Lösung hinzuzufügen.
2. Die wäßrige Phase wird mit 10 ml einer Dithizon-Lösung in  $CCl_4$  (25  $\mu mol$  Dithizon/Liter  $CCl_4$ ) 5 Sekunden extrahiert.
3. Nach der Phasenscheidung wird die  $CCl_4$ -Phase mit 1 ml 250  $\mu mol$ /Liter enthaltenden Dithizon-Lösung in  $CCl_4$  versetzt und das Cd innerhalb 6 Sekunden mit 10 ml verdünnter  $H_2SO_4$  ( $p_H$  3) zurückextrahiert.

Die Cd-Ausbeute liegt zwischen 70 und 80%. Der Zeitbedarf für einen solchen Trennzyklus beträgt etwa 1 Minute. Durch Anwendung eines Trennrührers [6] zur Durchführung der Extraktion kann der Zeitbedarf auf etwa 30 Sekunden verringert werden.

#### B) Abtrennung des In

Unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Extraktionsausbeute von dem  $p_H$ -Wert der wäßrigen Phase sowie der Elementmaskierung mittels  $S_2O_3^{2-}$  ergibt sich für In folgender prinzipieller Trennungsgang:

Extraktion bei  $p_H$  5–6 in Gegenwart von  $S_2O_3^{2-}$ , Rückextraktion bei  $p_H$  2,5 (1. Extraktionszyklus) und nach einer erneuten Extraktion bei  $p_H$  5–6 eine weitere Rückextraktion bei  $p_H$  9–10 (2. Extraktionszyklus). Zur genaueren Ermittlung der Arbeitsbedingungen

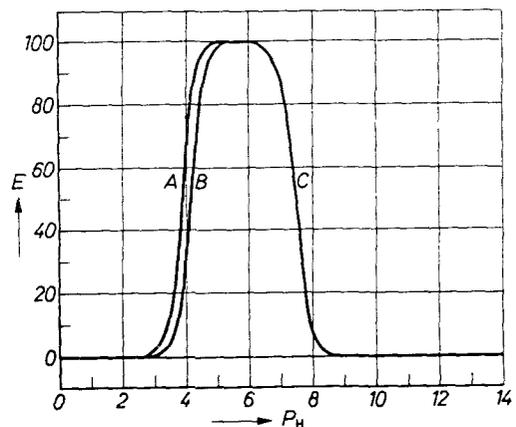


Abb. 5. Extraktionsausbeute  $E$  (in %) für  $In^{3+}$  in Abhängigkeit von dem  $p_H$  sowie der Zusammensetzung der wäßrigen Phase. A) ca. 0,1 n  $SO_4^{2-}$ ; B) ca. 0,1 n  $SO_4^{2-} + 0,1$  n  $Na_2S_2O_3$ ; C) ca. 0,1 n  $Na_2SO_4$

wurde die Extraktionsausbeute in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der wäßrigen Phase (s. Abb. 5) sowie die Extraktions- und Rückextraktionsgeschwindigkeit (Abb. 3, Kurve  $E_i$  und  $R_i$ ) experimentell ermittelt. Aufgrund der Ergebnisse wird für die Ab-

trennung von In aus Spaltproduktgemischen folgendes Verfahren vorgeschlagen:

1. Die schwefelsaure, 1–5  $\mu\text{g}$  In-Träger enthaltende Lösung wird mit 1 ml 1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung versetzt und mit verdünnter NaOH und Wasser auf 10 ml aufgefüllt. Der  $p_{\text{H}}$  der Lösung soll 5,5–6 betragen.
2. Die wäßrige Phase wird mit 10 ml einer Dithizon-Lösung in  $\text{CCl}_4$  (25  $\mu\text{Mol}$  Dithizon/Liter) 7 Sekunden extrahiert.
3. Nach der Phasenscheidung wird das In in 10 Sekunden mit 10 ml verdünnter Schwefelsäure ( $p_{\text{H}}$  2,5–3) zurückextrahiert.
4. Nach der Phasenscheidung wird die wäßrige Phase mit 1 ml 1 n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  versetzt und mit NaOH auf  $p_{\text{H}}$  5,5–6 gebracht.
5. Die wäßrige Phase wird mit 10 ml einer Dithizon-Lösung in  $\text{CCl}_4$  (25  $\mu\text{Mol}$  Dithizon/Liter) 7 Sekunden extrahiert.
6. Nach der Phasenscheidung wird das In mit 10 ml verdünnter NaOH ( $p_{\text{H}}$  10), welche 1 mg Zitronensäure enthält, aus dem  $\text{CCl}_4$  in 10 Sekunden zurückextrahiert.

Die In-Ausbeute beträgt ca. 70%. Zur Durchführung beider Extraktionszyklen sind 1,5 bis 2 Minuten erforderlich.

### C) Trennfaktoren

Die mit den vorgeschlagenen Trennungsgängen erreichbaren Trennfaktoren  $T$  wurden für eine Reihe von Elementen bestimmt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse findet sich in Tabelle 1. Für In wurden die Trennfaktoren für die beiden Extraktionszyklen getrennt aufgeführt. Der angegebene Trennfaktor ist definiert durch die Gleichung  $T = (V_{\text{V}}/V_{\text{C}})/(N_{\text{V}}/N_{\text{C}})$ .

Tabelle 1. Trennfaktoren für die Abtrennung von Cd bzw. In

Element	Dithizon Element	Cd-Trennung	In-Trennung	
			1. Extr. Zykl.	2. Extr. Zykl.
Ag	+	80	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$
Co	+	$4 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$	$10^3$
In	+	$10^3$	—	—
Cd	+	—	$10^3$	$10^3$
Pd	+	$10^2$	$10^2$	$10^2$
Pb+Bi+Tl	+	$>10^3$	70	20
Ga	—	$10^2$	$10^2$	$10^2$
Ge+As	—	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$
J	—	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$
Sr+Y	—	$10^4$	$10^4$	$10^4$
Th+Pa	—	$>10^3$	$>10^3$	$>10^3$

Dabei bedeuten  $V_{\text{C}}$  bzw.  $N_{\text{C}}$  die Menge an unerwünschtem Element vor bzw. nach der Trennung und analog dazu  $V_{\text{V}}$  bzw.  $N_{\text{V}}$  die jeweilige Menge an Cd bzw. In. Es zeigte sich, daß die Trennfaktoren für die Dithizon-Metalle trotz des kurzen Trennungsganges nur wenig schlechter sind als die von DEVÖE und MEINKE [3] angeführten Werte. Dagegen sind die Trennfaktoren für solche Elemente, welche mit Dithizon keine extrahierbaren Komplexe bilden (z. B. Ba bzw. Sr) bis zu einer Größenordnung besser. Möglicherweise ist dieser Unterschied auf die Verwendung von  $\text{CCl}_4$  als organische Phase zurückzuführen. Sollten die angeführten Trennfaktoren zur sauberen Abtrennung des Cd bzw. In aus dem Spaltprodukt-Gemisch nicht ausreichend sein, so kann jeder der Extraktionszyklen ein- oder mehrmals wiederholt werden. Der erforderliche Zeitbedarf für die gesamte Trennung ergibt sich dann durch die Multiplikation der angegebenen Zeiten mit der Zahl der insgesamt durchgeführten Trennzyklen.