

KfK 2958  
April 1980

# Über die Isolierung der Transplutonium-Elemente aus salz- und komplexbildnerhaltigen Lösungen

F. H. El-Sweify  
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 2958

ÜBER DIE ISOLIERUNG DER TRANSPLUTONIUM-  
ELEMENTE AUS SALZ- UND KOMPLEX-  
BILDNERHALTIGEN LÖSUNGEN <sup>+)</sup>

Fatma Hafez El-Sweifly

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GmbH, KARLSRUHE

<sup>+)</sup>  von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe  
genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Eignung von chromatografischen Säulen mit einem chelatbildenden Ionenaustauscher wurde erstmals zur Actinoidenabtrennung aus salz- und komplexbildnerhaltigen Lösungen demonstriert.

Es gelang, Americium als Am(V) vom Curium und von den auf der Kolonne mit sorbierten Spaltlanthanoiden abzutrennen.

Die nahezu einzige Gammaaktivitätsquelle (Isotope des Cers), wurde durch Bildung stabiler Ce(IV)-Carbonatkomplexe ebenfalls quantitativ von der Kolonne eluiert. Durch Behandlung mit dem Komplexbildner DTPA konnte auch das Curium vollständig, allerdings zusammen mit etwa einem Viertel der cerfreien Lanthanoiden abgetrennt werden. Diese noch unvollständige Trennung der Erden vom Curium konnte bisher nicht zufriedenstellend gelöst werden.

Zur Entwicklung eines technisch einfachen Verfahrens wurden zunächst die statischen Verteilungskoeffizienten der dreiwertigen Actinoiden und Lanthanoiden (Am, Cm, Ce, Pm und Eu) im Kontakt mit dem chelatbildenden Austauscher Dowex-A1 ermittelt.

In den Untersuchungen mit fünfwertigem Americium wurden die Einstellung und die Stabilität dieser Oxidationsstufe durch vergleichende statische Experimente mit Np(V) und Pu(V) sowie weitere mit Am(VI) und Pu(VI) bestätigt. Dabei zeigten die fünfwertigen Ionen eine deutlich geringere Neigung zur Chelatbildung als die sechswertigen Ionen. Bei gleicher Wertigkeit zeigte Americium die größte und Neptunium die geringste Neigung zur Chelatbildung.

Abschließend wurde die Leistungsfähigkeit des konzipierten Verfahrens mit einem simulierten Target im Multicuriebereich in den hierfür aufgebauten, z.T. neu entwickelten Prozeßapparaturen fernbedient demonstriert.

ON THE ISOLATION OF THE TRANSPLUTONIUM ELEMENTS FROM SOLUTIONS CONTAINING  
SALTS AND COMPLEXING AGENTS

Abstract

The applicability of chromatographic columns, containing chelating ion exchanger has been demonstrated, for the separation of actinides from solutions containing salts and complexing agents.

Americium was separated successfully as Am(V) from curium and from fission lanthanides, which were absorbed on the column with curium. The isotopes of cerium, which are nearly the only source for the  $\gamma$ -activity were eluted quantitatively from the column, in the form of stable carbonate complexes of tetravalent cerium.

Curium was recovered completely through its complexing with DTPA, however, with one fourth of the cerium-free lanthanides.

The complete separation of the rare earths from curium could not, however, be satisfactorily solved.

To develop a simple technical separation method, preliminary studies were carried out on the determination of the trivalent actinides and lanthanides (Am, Cm, Ce, Pm, and Eu) on the chelating ion exchanger Dowex-A1.

In the studies of pentavalent americium, the adjustment of the pentavalent oxidation state of americium as well as its stability have been confirmed, through comparative evaluations with static experiments on Np(V), Pu(V) and other experiments on Am(VI) and Pu(VI).

The pentavalent ions have shown a lower affinity to form chelates than the hexavalent ions. For the same oxidation state, americium has shown the highest affinity to form chelates and neptunium the lowest.

Finally, the efficiency of the concept has been demonstrated with simulated target, on the multicurie scale, in apparatus which were partially newly developed and built for this purpose.

## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. ALLGEMEINE PROBLEMATIK	1
1.1. Zielsetzung	2
1.2. Problemstellung	4
1.3. Aufgabe	4
1.4. Übersicht über die Verfahren zur Trennung der Actinoiden von den Lanthanoiden	4
1.5. Verhalten der dreiwertigen Actinoiden und Lanthanoiden	5
1.6. Oxidation des Americiums	6
1.6.1. Oxidationsverhalten von Americium in Abwesenheit von Silberionen	7
1.6.2. Oxidationsverhalten in Anwesenheit von Silberionen	7
1.7. Reduktion von Am(VI) zu Am(V)	8
1.7.1. Disproportionierung des fünfwertigen Americiums	9
1.7.2. Autoreduktion des fünfwertigen und sechswertigen Americiums	10
1.8. Ionenaustauscherharze	11
1.8.1. Der kombinierte Ionenaustauscher Dowex Chelating Resin A1 (Dowex-A1)	11
1.8.2. Der Kationenaustauscher Dowex-50W	12
1.8.3. Der Anionenaustauscher Dowex-1	12
1.8.4. Ionenaustauschergleichgewicht	12
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	14
2.1. Verteilungskoeffizienten unter verschiedenen Bedingungen	14
2.1.1. Einfluß von Mineralsäuren	14
2.1.2. Beeinflussung durch Salze	14
2.1.3. Konzentrierung von Ce(III) und Am(III) an Ionenaustauschern bei komplexbild- nerhaltigen Lösungen	15
2.2. Actinoiden-Lanthanoidentrennungen	16
2.3. Trennung der Elemente Americium und Curium voneinander	18

	Seite
2.3.1. Übersicht	18
2.3.2. Neue Verfahren für die Interactinoiden- trennung	20
2.3.2.1. Oxidation in karbonathaltigen Medien	20
2.3.2.2. Oxidation in schwachsauren Medien	21
3. DEMONSTRATION DES TRENNVERFAHRENS	25
3.1. Verfahren und Fließschema	25
3.2. Apparate und Komponenten	26
3.2.1. Filtrations- und Lösebehälter	28
3.2.2. Beschreibung der wichtigsten Komponenten des Flüssigkeitsniveaumanzeigers	28
3.2.3. Düsenextraktor	29
3.2.4. Rückfluß und Destillationsapparatur	30
3.2.4.1. Auskoch- und Destillationsappa- ratur aus Edelstahl	30
3.2.4.2. Filtrationsvorrichtung	31
4. EXPERIMENTELLER TEIL	32
4.1. Reagenzien	32
4.2. Isotope	32
4.3. Herstellung von fünfwertigem Neptunium, Plutonium und Americium	33
4.4. Ionenaustauscher	33
4.4.1. Kationenaustauscher	33
4.4.2. Anionenaustauscher	34
4.4.3. Dowex-Al	34
4.5. Meßeinrichtungen	34
4.5.1. pH-Messung	34
4.5.2. Aktivitätsmessung	34
4.6. Herstellung der $\alpha$ - und $\beta$ -Meßpräparate	35
4.7. Versuchsdurchführung	35
4.7.1. Statische Experimente	35

	Seite
4.7.2. Dynamische Experimente	36
4.7.3. Durchführung des Trennverfahrens im Multicuriebereich	36
5. ZUSAMMENFASSUNG	38
6. ERGEBNISSE	39
7. LITERATURLISTE	41
8. TABELLEN	47
9. ABBILDUNGEN	78

## 1. ALLGEMEINE PROBLEMATIK

Bei der Zulassung von Kernkraftwerken ist die Entsorgung eine Frage von grundsätzlicher Bedeutung. Hierbei ist die Endlagerung der  $\beta$ -aktiven Spaltprodukte zusammen mit den  $\alpha$ -aktiven Transuranen oder erst nach deren Abtrennung eine Frage auf die eine Antwort noch nicht gegeben werden kann.

Eine alternative Entscheidung für eine Endlagerung der Spaltprodukte zusammen mit dem in den Abfalllösungen enthaltenen Plutonium, Neptunium, Americium und Curium oder eine obligatorische Abtrennung und getrennte Behandlung der Transurane ist deshalb nicht möglich, da Verfahren mit einem ausreichend großen Trennfaktor technisch nicht erprobt sind.

Mit diesem Argument werden die Zweifel an einer sicheren jahrtausendlangen Endlagerung begründet. Völlig befriedigend lassen sich diese Zweifel schon bei der "nur" 300-jährigen Lagerung transuranfreier Spaltprodukte nicht ausräumen.

Gelänge es, die Transurane aus den Abfallströmen von Aufarbeitungsanlagen zu entfernen, und von den Spaltprodukten abzutrennen, würde die Problematik einer Endlagerung der Spaltprodukte entscheidend entschärft sein.

Wäre eine ausreichend gute Isolierung der Transurane aus den Spaltproduktlösungen erreicht, würde eine völlige nukleare Zerstörung (nukleare Veraschung), d.h. eine Umwandlung in kurzlebige Spaltprodukte in den Brennelementen von Kernkraftwerken technisch realisierbar sein, so daß eine Endlagerung für die Dauer von Jahrzehntausenden entfallen würde.

Die quantitative Abtrennung der Transurane aus den Abfalllösungen ist ein noch wichtigeres Problem, bei den Schnellbrutkraftwerken wegen der höheren Konzentration an Transplutonen, welches noch schwieriger zu lösen ist als im Falle der LWR, da die Abfalllösungen eine etwa zehnfach höhere spezifische Aktivität besitzen.

Beide Produktklassen, Spaltprodukte und Transurane, haben sehr unterschiedliche radiologische und nukleare Eigenschaften.

Spaltprodukte emittieren nur  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen und haben Halbwertszeiten bis zu dreißig Jahren; Transurane dagegen emittieren  $\alpha$ -Strahlen und Neutronen und haben Lebensdauern von vielen tausend Jahren. Sie sind beträchtlich radiotoxischer als die Spaltprodukte; hinzu kommt, daß bereits ab einigen 100 Gramm ein Kritikalitätsrisiko besteht.

Die Transurane entstehen in Reaktoren durch sukzessiven Neutroneneinfang.

Dieser Aufbau immer schwerer Isotope schließt mit einem  $\beta$ -Zerfall ab, wobei die Kernladungszahl des Tochternuklids um eins ansteigt. Mit diesem Aufbau- prozeß konkurriert der Kernspaltprozeß. Das jeweilige Verhältnis von Kern- auf- und Kernabbau ist durch die Wirkungsquerschnitte für den  $(n,\gamma)$ - bzw.  $(n,f)$ -Prozeß gegeben. Der Alphazerfall ist ohne Bedeutung, da die Halbwerts- zeiten der Transurane im Verhältnis zu den Bestrahlungszeiten in den Kern- kraftwerken sehr lang sind und somit prozentual nur wenige Kerne durch  $\alpha$ - Strahlung zerfallen.

In Leichtwasserreaktoren (LWR) sind die Bildungsraten der Transurane zwar relativ gering, doch die Gesamtmengen an Transuranen, die in den LWR-Kern- kraftwerken erzeugt werden, sind für die Entsorgung schwerwiegend, da ein unzerstörbarer und unlöslicher Einschluß über Jahrtausende gesichert sein muß.

Die Handhabung auch geringster Mengen von Transuranen muß wegen ihrer ho- hen Radiotoxizität fernbedient in gasdichten, gammaabgeschirmten, z.T. auch mit Neutronenabsorbieren versehenen Zellen durchgeführt werden. Die Handhabung von TU erfordert deshalb einen großen Aufwand an Apparaturen und Versuchseinrichtungen für die Abluftdekontamination.

Bei chemischen Prozessen ist als Störfaktor die Radiolyse zu berücksich- tigen. Sicherungsaufgaben und strenge Strahlenschutzbestimmungen schränken die Freiheitsgrade von Entscheidungen weiterhin ein. Aus diesen Gründen ist die Anzahl notwendiger Arbeitsschritte ein wesentliches Kriterium für die Eignung eines Verfahrens. Je weniger Einzeloperationen ein Verfahren erfordert, umso günstiger ist es hinsichtlich seiner Anwendbarkeit in der Industrie zu beurteilen. Bei der Optimierung spielt neben der Trennquali- tät die Anzahl der erforderlichen Verfahrensschritte somit eine entschei- dende Rolle.

### 1.1. Zielsetzung

Ein erster Schritt zur Lösung des Problemkreises "Beseitigung der Trans- urane" ist die Bereitstellung von Isotopen des Pu, Am, Cm und auch Np, die für diese Untersuchungen und technischen Erprobungen geeignet sind. Dies bedeutet die Weiterentwicklung von Trennverfahren zur einfachen Ge- winnung von Pu-238, Am-241, Cm-244 und Cm-242 in nuklearchemisch reiner Form. Das Cm-244 ist als  $\alpha$ -Strahler höchster spezifischer Akti-

vität besonders zum Studium der Radiolyseeffekte geeignet, z.B. für Untersuchungen über die Eignung von Reagenzien, den Radiolyseeinfluß auf Trennverfahren und Prozeßschritte in Versuchs- und Prototypanlagen.

Bisher waren bei der Aufarbeitung von bestrahltem Uran oder Plutonium, die mit dem Ziel der Herstellung von Pu-, Np-, Am- und Cm-Isotopen in Reaktoren bestrahlt wurden, mehrere, recht unterschiedliche Prozeßschritte erforderlich, die jeweils eine neue Konditionierung der Lösung notwendig machten.

Besonders schwierig ist die Trennung der chemisch sehr ähnlichen Actinoiden Am und Cm von einer um mehrere Zehnerpotenzen größeren Menge der Spaltlanthanoiden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die dreiwertigen Lanthanoiden- und Actinoidenionen sich in ihrem chemischen Verhalten durch große Ähnlichkeit auszeichnen, was durch den Atomaufbau bedingt ist. So erfolgt bei den Actinoiden, in Analogie zu den Lanthanoiden, bei denen die 4f-Niveaus aufgefüllt werden, die Auffüllung der 5f-Niveaus. Die daraus resultierenden sehr geringen Unterschiede in den Ionenradien innerhalb der jeweiligen Elementgruppen verursachen, - bei gleicher Wertigkeitsstufe der Ionen -, ein fast identisches chemisches Verhalten, daher ist man auf die Anwendung von Mehrstufentrennprozessen, wie die Extraktion in Pulskolonnen bzw. Mischabsetzern oder die Extraktionschromatographie angewiesen. Bewährte Trennverfahren basieren auf den, wenn auch geringen Unterschieden im Komplexbildungsverhalten dieser beiden Elementgruppen.

Eine besondere Stellung nehmen hier die Aminopolycarbonsäuren ein, da sie, besonders mit den Actinoiden, sehr stabile Chelatkomplexe bilden. So sind bisher die nicht komplexgebundenen Ionen aus schwach sauren Lösungen durch flüssig-flüssig Extraktion z.B. in HDEHP bzw. durch kationenaustauscherhaltige chromatographische Säulen abgetrennt worden. Diese Trennverfahren eignen sich zur Trennung der Actinoiden- von den Lanthanoidengruppen; sie sind, jedoch für eine Auftrennung der Actinoiden unzureichend.

Versuche durch Aufoxydation des Americiums zur 5- und 6-wertigen Oxidationsstufe, mit dem Ziel dieses Element zu isolieren, sind erfolgreich verlaufen. Die Trennverfahren basieren einmal auf der Fällung des Am(V) als Doppelkarbonat, andererseits auf dem großen Unterschied im Komplexbildungsverhalten zwischen Cm(III) und Am(V).

Die Lösungen bei der Actinoiden-Lanthanoidentrennung sind sehr verschieden von den bei der Interactinoidentrennung. Dieser Unterschied verursacht die Hauptschwierigkeit bei der Aneinanderkopplung der Prozeßschritte. So ist es unmöglich Am(III) aus einer aminopolycarbonsäurehaltigen Lösung, wie sie bei der Actinoiden-Lanthanoidentrennung vorliegt, zur 5-wertigen Stufe zu oxidieren; zuvor müßte die Aminopolycarbonsäure vollständig aus der Lösung abgetrennt und anschließend die für die Interactinoiden notwendige Lösungszusammensetzung eingestellt werden.

### 1.2. Problemstellung

Das Ziel ist die Konzipierung eines "Einschrittverfahrens" zur Actinoiden-Lanthanoidentrennung und unmittelbar anschließend der Interactinoidentrennung.

### 1.3. Aufgabe

Es soll untersucht werden, ob mit einer chromatographischen Säule, deren stationäre Phase aus einem chelatbildenden Ionenaustauscherharz des Typs Dowex Chelating Resin A1 besteht, ohne Zwischenkonditionierung der Lösung, sowohl die Actinoiden-Lanthanoiden-Trennung als auch die Am/Cm-Trennung durchgeführt werden kann. Hierbei sollen sowohl die Unterschiede in den Komplexstabilitäten der 3-wertigen Ionen als auch die der höheren Oxidationsstufen genutzt werden.

Eine wesentliche Bedingung für die Brauchbarkeit einer Trennung ist allerdings ein Trennfaktor von über 100 und ein Dekontaminationsfaktor (Reduktion der  $\gamma$ -Strahlung) von über 1000; Verfahren mit kleineren Faktoren sind uninteressant, da sie für eine technische Weiterentwicklung nicht infrage kämen.

### 1.4. Übersicht über die Verfahren zur Trennung der Actinoiden von den Lanthanoiden

Durch das Reprocessing bedingt, liegen die Spalterden und Actinoiden oft in stark verdünnten mineral-sauren oder salzhaltigen Lösungen vor, die auch

Komplexbildner enthalten.

Dowex Chelating Resin A1 ermöglicht nun als einziges Austauschharz - aufgrund der Bildung stabiler Komplexe mit den 3-wertigen Lanthanoiden und Actinoiden - eine gemeinsame vollständige Abtrennung beider Elementgruppen aus derartigen Lösungen. Unter Nutzung der unterschiedlichen Komplexstabilitäten beider Gruppen sowie der geringen Neigung der höheren Wertigkeiten des Americiums zur Chelatbildung, soll nicht nur eine Trennung beider Gruppen, sondern zugleich die Isolierung sowohl des Americiums als auch die des Curiums erfolgen.

Die Klärung der jeweiligen Austauschmechanismen ist z.T. sehr schwierig, da es sich beim Dowex Chelating Resin A1 um sehr komplexe Austauschverhältnisse handelt, da beim Dowex Chelating Resin A1 sehr komplizierte Austauschmechanismen vorliegen.

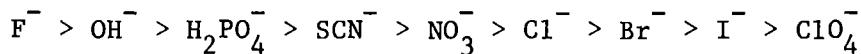
Diese Komplexität ist auf das Zwitterverhalten dieses Austauschers zurückzuführen. Es ist daher notwendig, neben den zur eigentlichen Verfahrensentwicklung mit Dowex Chelating Resin A1 erforderlichen Experimenten, mit anderen Ionenaustauschern die vorliegenden Ionenarten zu identifizieren. So kann durch den Einsatz konventioneller Kationen- und Anionenaustauscher des Typs Dowex-50 bzw. Dowex-1 in den wäßrigen Systemen derselben Zusammensetzung geklärt werden, um welche Ionenspezies es sich handelt.

Gelänge es, in einem Actinoiden-Lanthanoidengemisch vor der Aufgabe auf die Dowex-A1 Kolonne Americium in die 5-wertige Oxidationsstufe überzuführen, so wäre die spezifische Trennung des Americiums vom Curium und von den Lanthanoiden erreicht. Durch den Unterschied der Komplexstabilitäten zwischen den 3-wertigen Lanthanoiden und Actinoiden könnte mit Hilfe geeigneter Elutionsmittel eine Gruppentrennung erreicht werden, d.h. in diesem Falle auch noch die Abtrennung des Curiums von den Lanthanoiden.

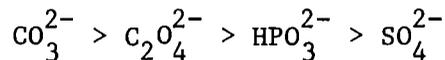
#### 1.5. Verhalten der 3-wertigen Actinoiden und Lanthanoiden

Am(III) liegt in konzentrierten Chloridlösungen, z.B. von LiCl vorwiegend als  $\text{AmCl}_2^+$  vor, jedoch treten auch Anionen wie  $\text{AmCl}_4^-$  auf, die an Anionenaustauschern fixiert (1-4) bzw. mit tertiären Aminen extrahiert werden können (2).

In wäßrigen Lösungen nimmt die Komplexbildungstendenz der Actinoiden mit 1-wertigen und 2-wertigen Anionen in nachstehender Reihenfolge ab (5):



und



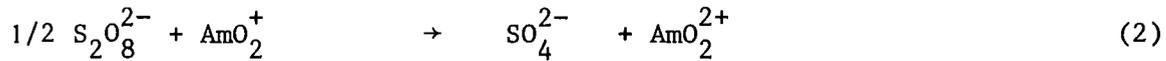
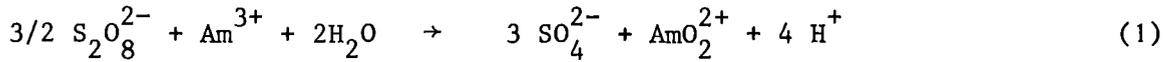
Die Komplexe der Actinoiden sind erwartungsgemäß stabiler als die der Lanthanoiden. Der Unterschied wird beim Rhodanid-Komplex besonders deutlich (6). Im Gegensatz zu den 3-wertigen Lanthanoiden bilden Am(III) und Cm(III) in 5M KSCN-Lösung Komplexe der Zusammensetzung  $(M(SCN)_4)^-$  (6). Stabiler sind die Komplexe mit den 2-wertigen Liganden. So bildet Am(III) mit Hydrogenphosphat den ziemlich starken Komplex  $((AmH_2PO_4))^{2+}$ , deren Stabilität mit schwachen organischen Komplexen zu vergleichen ist (7). Noch stabiler sind die Sulfato- und Oxalatokomplexe der Zusammensetzung  $(AmSO_4)^+$ ,  $(Am(HSO_4)_2)^+$  und  $(Am(SO_4)_2)^-$  (8-11) bzw.  $(Am(C_2O_4))^+$ ,  $(Am(C_2O_4)_2)^-$  und  $(Am(C_2O_4)_3)^{3-}$ , die nur noch von den Karbonatokomplexen übertroffen werden (12-18). Sogar bei den stabilsten Komplexen, den mit Aminopolycarbonsäuren (9) ist der Stabilitätsunterschied zwischen Lanthanoiden und Actinoiden noch deutlich.

#### 1.6. Oxidation des Americiums

Am(III) kann in wäßrigen Lösungen durch starke Oxidationsmittel, z.B. durch Ozon, anodische Oxidation, oder Kaliumperoxidisulfat oxidiert werden. Am leichtesten zugänglich ist die letztgenannte Oxidationsmethode (19,20). In sauren Lösungen wird Am(III) durch Peroxidisulfat zu Am(VI) oxidiert. Die Kinetik dieser Reaktion wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht (21-26). Es wurde festgestellt, daß nicht die Peroxidisulfationen, sondern sekundäre Zersetzungsprodukte wie  $\dot{S}O_4$ , OH und  $HS_2O_8^-$  das eigentliche Oxidationsmittel darstellen. In diesen Untersuchungen wurde u.a. der katalytische Einfluß von Silberionen auf die Oxidationsgeschwindigkeit und auf den Reaktionsmechanismus untersucht (22-24). Um den Einfluß der Radio-lyse zu eliminieren, wurden entweder sehr niedrige Am-241-Konzentrationen oder das wesentlich längerlebige Am-243 ( $t_{1/2} = 7\ 400$  a) verwendet.

### 1.6.1. Oxidationsverhalten von Americium in Abwesenheit von Silberionen

Der Reaktionsablauf der Am(III)- bzw. Am(V)-Oxidation mit Peroxidisulfationen zu Am(VI), ist in den folgenden Gleichungen dargestellt (21):



Die Oxidationsgeschwindigkeit hängt von der Anfangskonzentration des Am(III) bzw. Am(V) sowie von der Peroxidisulfat- und der Salpetersäurekonzentration ab. V.A. Ermakov u. a. (26) schlagen folgende Reaktionsgleichungen vor:

$$\begin{aligned} \frac{-d(\text{Am}^{3+})}{dt} &= K(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0 \cdot (\text{Am}^{3+})^0 \\ &= (a-b(\text{H}^+)) \cdot (\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0 (\text{Am}^{3+})^0 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{-d(\text{AmO}_2^+)}{dt} &= K'(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0 \cdot (\text{AmO}_2^+)^0 \\ &= (a'-b'(\text{H}^+)) \cdot (\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0 (\text{AmO}_2^+)^0 \end{aligned} \quad (4)$$

a und b sind Konstanten; sie haben bei 50,6°C folgende Werte:

$$\begin{aligned} a &= 4,9 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}, & b &= 0,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ a' &= 15 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}, & b' &= 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

$(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0$  bedeutet die Anfangskonzentration der Peroxidisulfationen.

Bezogen auf die Am(III) bzw. Am(V)-Konzentration, verlaufen die Gleichungen (3) und (4) nach der nullten Ordnung. Den Gleichungen ist zu entnehmen, daß die Reaktionskonstanten vom pH-Wert abhängen. Bei Säurekonzentrationen über 0,5M ist die Oxidation zu Am(VI) kaum noch möglich.

### 1.6.2. Oxidationsverhalten in Anwesenheit von Silberionen

Der Einfluß von  $\text{Ag}^+$  auf die Am-Oxidation wurde in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration im Bereich von 0,06M bis 0,4M und einer Tempe-

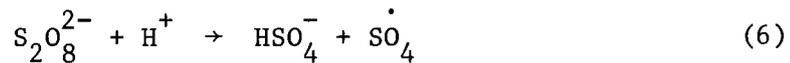
ratur zwischen 50°C bis 70°C (22-24) untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Anwesenheit von Silberionen sowohl die Zersetzung der Peroxidisulfate als auch die Oxidationsgeschwindigkeit des Am(III) beschleunigt. Gleichung (5) gibt die Oxidationsgeschwindigkeit bei einer Ag<sup>+</sup>-Konzentration von weniger als 3·10<sup>-4</sup>M und bei konstanter Ionenstärke und Säurekonzentration wieder.

$$\frac{-d(\text{Am}^{3+})}{dt} = (K_1 + K_2(\text{Ag}^+)) \cdot (\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0 (\text{Am}^{3+}) \quad (5)$$

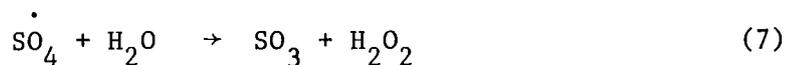
K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> sind Konstanten, deren Werte jeweils bei 50°C, einer HNO<sub>3</sub>-Konzentration von 0,06M und einer Ionenstärke von 0,5M 0,093 M<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> für K<sub>1</sub> und 420 M<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> für K<sub>2</sub> betragen.

#### 1.7. Reduktion von Am(VI) zu Am(V)

Durch die thermische Zersetzung der Peroxidisulfate bei Temperaturen zwischen 50-70°C und bei Säurekonzentrationen über 1M entstehen nach Gleichung (6) SO<sub>4</sub>-Radikale,



diese reagieren mit Wasser nach Gleichung (7) unter Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,



das Am(VI) zu Am(V) reduziert.

In diesem Säurebereich ist die Disproportionierung von Am(V) zu Am(III) stark ausgeprägt und eine Oxidation des Am(III) durch die Peroxidisulfationen nicht möglich.

Die Überwindung dieser Schwierigkeiten wird im Kapitel "Ergebnisse und Diskussion" besprochen.

Rykov (25) schlug folgende Gleichung für die Reduktion vor:

$$\begin{aligned} \frac{-d(\text{AmO}_2^{2+})}{dt} &= K'' (\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0 \\ &= (b''(\text{H}^+) - a'') \cdot (\text{S}_2\text{O}_8^{2-})_0 \end{aligned} \quad (8)$$

Rykov nimmt somit an, daß der Reduktionsmechanismus des Am(VI) zu Am(V) analog zur Oxidation des Am(V) zu Am(VI) verläuft. Ausschlaggebend für

die Richtung des Prozeßablaufs (Oxidation oder Reduktion) ist das Mengenverhältnis der bei der thermischen Zersetzung der Peroxidisulfationen entstehenden Produkte. Im Gegensatz zu dem in Gleichung (6) beschriebenen Ablauf der Peroxidisulfationenzerersetzung entstehen in schwach sauren Medien jedoch 2  $\text{SO}_4^-$ -Radikale,



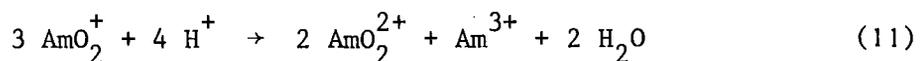
die zur Oxidation des Am(V) zu Am(VI) führen und in diesem Falle somit die Oxidation überwiegt.

#### 1.7.1. Disproportionierung des fünfwertigen Americiums

Die Kinetik der Disproportionierung von  $\text{AmO}_2^+$  wurde von mehreren Autoren mit dem Isotop Am-241 in Perchlorsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure untersucht (27-32). Sie stellten fest, daß die Disproportionierung, bezogen auf die  $\text{AmO}_2^+$ -Ionenkonzentration, eine Reaktion zweiter Ordnung ist, und daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur vierten Potenz der Wasserstoffionenkonzentration verläuft, Gleichung (10).

$$\frac{-d(\text{AmO}_2^+)}{dt} = K(\text{AmO}_2^+)^2 \cdot (\text{H}^+)^4 \quad (10)$$

Die Auswirkung der Temperatur auf die Disproportionierungsgeschwindigkeit wurde von Zaitsev u.A. in einer Lösung von 4M Perchlorsäure und 2M Natriumperchlorat untersucht (32). Es zeigte sich, daß die Disproportionierungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Die Stöchiometrie dieser Reaktion in allen untersuchten Medien wird durch die nachstehende Gleichung beschrieben (32,33):



Zur Vermeidung der radiolytischen Effekte wurde das langlebige Isotop Am-243 ( $t_{1/2} = 7\,400 \text{ a}$ ) verwendet (33). Die Untersuchungen zeigen, daß die Geschwindigkeit der Disproportionierung in Perchlorsäure durch folgende Gleichung berechnet werden kann:

$$\frac{-d(\text{AmO}_2^+)}{dt} = K_1 (\text{AmO}_2^+)^2 \cdot (\text{H}^+)^2 + K_2 (\text{AmO}_2^+) \cdot (\text{H}^+) \quad (12)$$

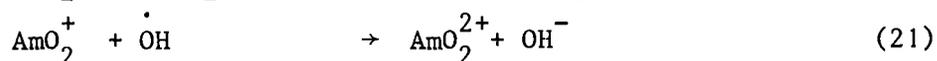
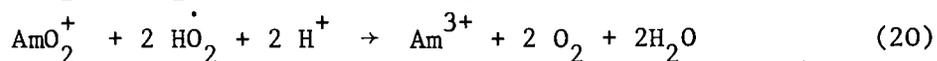
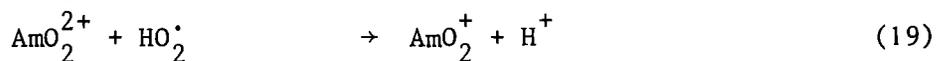
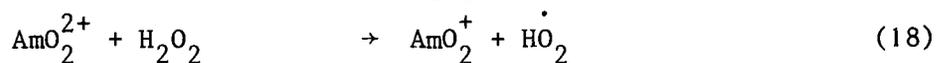
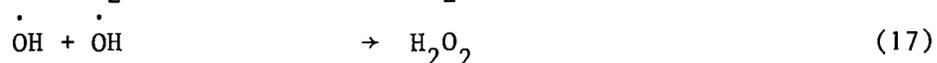
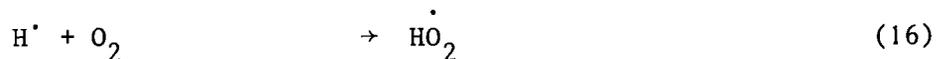
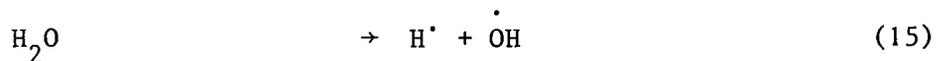
1.7.2. Autoreduktion des fünf- und sechswertigen Americiums

Lösungen, bei denen die volumenspezifische  $\alpha$ -Aktivität sehr hoch ist, erleiden Radiolyse. Radiolyseprodukte des Wassers (z.B.  $H_2O_2$  und  $HO_2^{\cdot}$ -Radikale) reduzieren die höheren Oxidationszustände des Americiums zu dem stabileren Am(III)-Ion. Die Autoreduktion des Am(VI) wurde in Perchlorsäure (31,34,35,36), in Schwefelsäure (34) und in Salpetersäure (34), die des Am(V) in Perchlorsäure (31,35,36,37), in Salpetersäure (34) und in Salzsäure (28) untersucht. Auf die gesamte Am-Konzentration in der Lösung bezogen, ist die Reduktion vom Am(V) zu Am(III) sowie die von Am(VI) zu Am(V) eine Reaktion erster Ordnung (Gleichungen 13 und 14):

$$\frac{-d(AmO_2^{2+})}{dt} = \frac{d(AmO_2^+)}{dt} = K_1(Am_{total}) \quad (13)$$

$$\frac{-d(AmO_2^{2+})}{dt} = \frac{d(Am^{3+})}{dt} = K_2(Am_{total}) \quad (14)$$

Zaitsev und andere (34) schlugen für die Reaktionen von Am(V) bzw. Am(VI) mit Radiolyseprodukten in mit Luft abgesättigten wässrigen Lösungen folgende Gleichungen vor:



Wie von T.W. Newton (21) festgestellt wurde, erfolgt die Reduktion des  $AmO_2^{2+}$  in zwei getrennten Schritten, zuerst wird Am(VI) zu Am(V) reduziert und erst nach seiner vollständigen Reduktion erfolgt die weitere Reduktion des Am(V) zu Am(III). Die Wirkung der Radiolyse ist letztlich die Reduktion des Am(VI) und Am(V) zu Am(III). Demnach dürfte die in Gleichung (21) angegebene Oxidationsmöglichkeit des Am(V) nicht ins Gewicht fallen.

1.8. Ionenaustauschharze

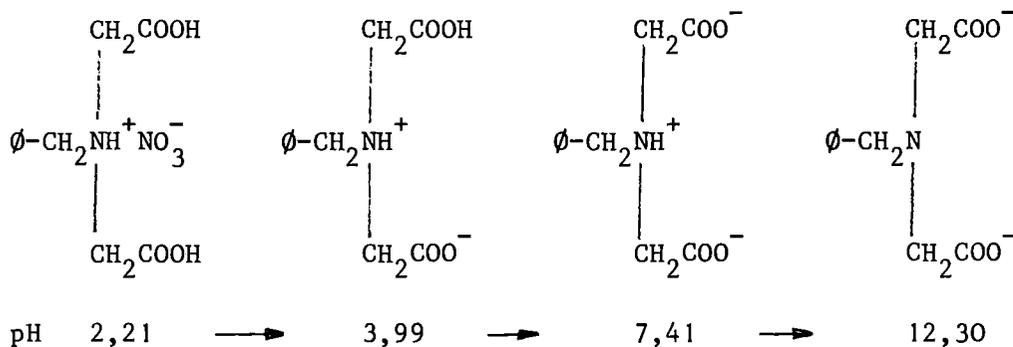
1.8.1. Der kombinierte Ionenaustauscher Dowex Chelating Resin A1  
(Dowex-A1)

Bei dem Dowex A1 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 (38), nämlich durch:

1. die hohe Selektivität des Ionenaustauschers, die nicht von den physikalischen Eigenschaften wie Größe und Ladung des betreffenden Ions abhängt, sondern allein eine Funktion der komplexierenden Gruppen ist;
2. die Bindungsstärke, die  $60-100 \text{ kJ M}^{-1}$  beträgt hat bei gewöhnlichen Ionenaustauschern einen Wert von  $8-12 \text{ kJ M}^{-1}$ ;
3. die Austauschgeschwindigkeiten sind langsamer und werden von der Teilchendiffusion bzw. einem Zeitgesetz zweiter Ordnung bestimmt und nicht allein von der Diffusionsgeschwindigkeit wie bei den anderen Ionenaustauschern.

Aufgrund seiner besonderen Struktur kann Dowex A1 sowohl als Kationenaustauscher als auch als Anionenaustauscher verwendet werden, da seine Eigenschaften sich mit der Säurekonzentration bzw. dem pH-Wert ändern. Bei einem pH-Wert von 4 und darüber liegt Dowex A1 ausschließlich als Kationenaustauscher vor, während er sich unterhalb von pH 2 wie ein Anionenaustauscher verhält.

Die Titration von Dowex Chelating Resin A1 ergibt in Abhängigkeit vom pH-Wert folgende z.T. zwitterionische Spezies:



### 1.8.2. Der Kationenaustauscher Dowex-50W

Dowex-50W 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 die Austauschwirkung kleiner bzw. verschwindet vollständig.

### 1.8.3. Der Anionenaustauscher Dowex-1

Dowex-1 ist ein stark basisches Anionenaustauscherharz, bei dem quarternären 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.

### 1.8.4. Ionenaustauschergleichgewicht

Bei Kationenaustauscherversuchen wird ein Anteil der in der Lösung befindlichen Kationen vom Austauscherharz gebunden, während ein sehr kleiner Anteil der Kationen in der Lösung verbleibt; es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der wäßrigen Phase und dem Harz ein. Das Verteilungsverhältnis wird gewöhnlich in Form des Verteilungskoeffizienten "q" gemäß nachstehender Definition angegeben (39):

$$q = \frac{\text{Aktivität am Harz}}{\text{Aktivität i.d. wäßrigen Phase}} \cdot \frac{\text{Volumen wäßriger Phase}}{\text{Gewicht des Harzes}} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right] \quad (22)$$

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 volumenspezifischen Aktivitätsraten 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:

$$q = \frac{(A_v - A_n) \cdot V}{A_n \cdot m} \quad (23)$$

Das Verteilungsgleichgewicht des freien Metallkations stellt sich auch dann ein, wenn die wäßrige Phase Komplexbildner enthält. Der entstehende Komplex kann sich allerdings nur dann am Verteilungsgleichgewicht beteiligen, wenn er positiv geladen ist.

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 Überschlußladungen, so kann er an den Anionenaustauscher gebunden werden. Der Verteilungskoeffizient wird nach der gleichen Methode wie beim Kationenaustausch berechnet.

## 2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 2.1. Verteilungskoeffizienten unter verschiedenen Bedingungen

#### 2.1.1. Einfluß von Mineralsäuren

Die Verteilungskoeffizienten von Cm(III) in Salpetersäure und von Ce(III) und Am(III) in salpeter-, salz- und schwefelsauren Lösungen in einem pH-Bereich von 0,8 bis 4,0 an Dowex-A1 sind in den Abbildungen (1) und (2) aufgetragen (Abb. s. Anhang).

Es zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten der 3-wertigen Lanthanoiden- und Actinoiden-Ionen vom pH-Wert der Salpetersäure. Der Anstieg der  $q$ -Werte ist auf die zunehmende Dissoziation der Nitrilodiacetatgruppen des Austauschers und der damit gekoppelten Verstärkung der Komplexbildung zurückzuführen.

#### 2.1.2. Beeinflussung durch Salze

Bei der Isolierung der Transplutoniumelemente aus dem wäßrigen Abfall von bestrahltem Kernbrennstoff sind die aus den hohen Salzkonzentrationen resultierenden Veränderungen im Austauschverhalten zu berücksichtigen. Davon ausgehend, daß Dowex-A1 sehr stabile Komplexe mit den Actinoiden und Lanthanoiden bildet, müßte ihre Entfernung auch aus stark salzhaltigen Lösungen durchführbar sein.

Als Vertreter für die beiden Elementgruppen, Lanthanoiden und Actinoiden wurden Ce-144 und Am-241 ausgewählt. Die Konzentrationsveränderungen in den Austauschexperimenten lassen sich nebeneinander durch radiometrische Messungen mit einem Vielkanalgammastrahlenspektrometer präzise bestimmen.

In den Untersuchungen wurde sowohl der Einfluß der Salzkonzentration bei konstantem pH-Wert als auch die Beeinflussung durch den pH-Wert bei konstanter Salzkonzentration ermittelt.

In den Abbildungen (3) und (4) (s. Anhang) ist die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten des Am(III) und Ce(III) von der Ammoniumnitrat- bzw. Chloridkonzentration bei konstantem pH von 2,6 dargestellt. Obwohl in beiden Fällen eine deutliche Abnahme des Verteilungskoeffizienten mit zu-

nehmender Salzkonzentration erkennbar ist, sinken die  $q$ -Werte selbst bei hoher Salzkonzentration nicht unter  $10^3$ , was ein wirkungsvolles Verfahren zur Sorption dieser Nuklide aus stark salzhaltigen Lösungen verspricht.

In der Abbildung (5) (s. Anhang) ist der Einfluß des pH-Wertes auf die Sorption von Ce(III) und Am(III) in einer stark salzhaltigen Lösung (5M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) dargestellt; die Verteilungskoeffizienten steigen mit zunehmendem pH an.

Die Absorption von Ce(III) und Am(III) wurde aus 5M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -haltigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten untersucht um den Austauschmechanismus zu klären. In der Abbildung (6) wurde die Verteilung an Dowex-50 und Dowex-1-Austauschern und unter sonst gleichen Bedingungen dargestellt.

Wegen der wesentlich höheren Absorption dieser Elemente an Dowex-A1 als an Dowex-50 und Dowex-1, ist Dowex-A1 für die Konzentrierung dieser Elemente aus salzhaltigen Lösungen besonders geeignet.

### 2.1.3. Konzentrierung von Ce(III) und Am(III) an Ionenaustauschern bei komplexbildnerhaltigen Lösungen

In den wäßrigen Abfallströmen des Kernbrennstoffkreislaufs fallen neben salzhaltigen auch Lösungen an, die Komplexbildner wie Milch-, Oxal-, Wein- und Zitronensäure enthalten. So gelangen z.B. Oxalsäure aus den Mutterlaugen der Pu-Oxalatfällung, und Zitronensäure aus den Dekontaminationsabwässern der Wiederaufarbeitungsanlagen in die Abfallströme. Deshalb wird untersucht, wie weit die 3-wertigen Lanthanoiden und Actinoiden mit Dowex-A1 entfernt werden können. Die Lanthanoiden und Actinoiden bilden mit der funktionellen Nitrilodiacetatgruppe des Austauschers, wie aus der Tabelle (1) ersichtlich, wesentlich stabilere Chelate als mit den genannten organischen Säuren. Daher sollte die Fixierung dieser Ionen an Dowex-A1 auch bei Anwesenheit der komplexbildenden Säuren möglich sein, so daß dieses Harz die Basis einer vereinfachten Waste-Verarbeitung sein könnte.

In Abbildung (7) (s. Anhang) sind die Verteilungskoeffizienten von Ce(III) und Am(III) bei einer Konzentration von 0,1M an Oxal-, Wein- und Zitronensäure bei verschiedenen pH-Werten dargestellt.

Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die Ergebnisse im milchsäurehaltigen System in Abbildung (8) (s. Anhang) gesondert aufgeführt. Um mit Milchsäure einen nennenswerten Effekt zu erhalten, wurde nicht 0,1M - sondern 1M Säure eingesetzt. Aus dem Kurvenverlauf ist der Unterschied der Komplexstabilitäten der untersuchten Carboxylsäuren deutlich erkennbar. Sie nehmen in folgender Reihenfolge ab:

Citronensäure > Weinsäure > Oxalsäure > Milchsäure .

Die Zunahme der Verteilungskoeffizienten bis zu einem pH-Wert von 3,2 ist auf die zunächst einsetzende Dissoziation der Acetatgruppen am Austauschere zurückzuführen. Mit steigendem pH-Wert nehmen die Verteilungskoeffizienten der untersuchten Kationen ab, was auf die beginnende Dissoziation der in starkem Überschuß gelösten Komplexbildner zurückzuführen ist.

Bei den untersuchten Säuren nimmt die Weinsäure eine Mittelstellung ein, daher wurde sie zur Untersuchung des Einflusses der Säurekonzentration bei konstantem pH auf die Verteilung der beiden Gruppenrepräsentanten Cer und Americium verwendet.

Wie aus Abbildung (9) (s. Anhang) zu entnehmen ist, sind im System Dowex-Al und 0,01 bis 0,07 molarer Weinsäure als wäßrige Phase und einem pH-Wert von 3, Verteilungskoeffizienten für die 3-wertigen Lanthanoiden und Actinoiden von über 1000 erreichbar. Diese hohen q-Werte sind die als Grundlage eines leistungsfähigen Verfahrens zur Isolierung der 3-wertigen Lanthanoiden und Actinoiden aus komplexbildnerhaltigen wäßrigen Lösungen sehr vielversprechend.

## 2.2. Actinoiden-Lanthanoidentrennungen

Die meisten Lanthanoiden- und Actinoiden-Trennverfahren (57-60) erfordern einen größeren apparativen Aufwand. Sameh A. Ali (57) hat die Trennung der beiden Gruppen durch Extraktionschromatographie durchgeführt, wobei Hexyldiäthylphosphorsäure HDEHP auf einem festen Trägermaterial fixiert wurde. Die Absorption der Lanthanoide erfolgte aus einer "Filtrationslösung", die aus 0,1M Diäthyltriaminpentaessigsäure (DTPA) und 1,0M Milchsäure bestand. Bei diesem Verfahren gelang es erstmals in einem Schritt die Actinoiden von den Lanthanoiden abzutrennen.

Die folgenden Experimente wurden mit der Absicht durchgeführt, sowohl die Actinoiden-Lanthanoiden - als auch die Interactinoidentrennung nach diesem "Filtrationsprinzip" zu realisieren. Dazu wurden Dowex-Al-haltige Systeme, die wasserlösliche organische bzw. anorganische Komplexbildner enthielten, untersucht.

In Abbildung (10) (s. Anhang) sind die Verteilungskoeffizienten der Lanthanoiden Cer und Europium sowie die der Actinoiden Americium und Curium im System  $1 \cdot 10^{-3}$  M DTPA in der wässrigen und Dowex-Al als feste Phase in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen.

In Abbildung (11) (s. Anhang) wurden die Verteilungskoeffizienten von Ce(III), Eu(III), Am(III) und Cm(III) im System  $1 \cdot 10^{-3}$  M DTPA und 1,0M Milchsäure in der wässrigen und Dowex-Al in der festen Phase in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Aus den beiden Abbildungen geht hervor, daß ab etwa pH-2 bei stetig abnehmendem q-Wert eine Zunahme des Gruppentrennfaktors zu beobachten ist. Der Verlauf der jeweiligen Trennfaktoren ist in Abbildung (12) und (13) (s. Anhang) wiedergegeben. Das Zumischen von Milchsäure bewirkt, wie aus den Abbildungen zu entnehmen ist, eine Erhöhung des Trennfaktors. Dieser Vorteil wird jedoch durch die gleichzeitige Abnahme der q-Werte, die eine Reduzierung der Kolonnenrückhaltung zur Folge hat, zum Teil ausgeglichen.

In einem dynamischen Experiment wurde die Möglichkeit der Abtrennung von Cm(III) und Eu(III) an einer Dowex-Al-Kolonne durch Elution mit DTPA-haltiger Lösung erprobt. Dazu wurde ein Curium-Europiumgemisch in einer  $10^{-3}$  M  $\text{HNO}_3$ -Lösung auf eine Dowex-Al-Säule gegeben mit folgenden Abmessungen:

Durchmesser: 20 mm, Länge: 200 mm. Das Sorbierte Nuklidgemisch wurde mit  $10^{-3}$  M DTPA-Lösung eluiert.

In Abbildung (14) (s. Anhang) sind die im Eluat befindlichen jeweiligen Aktivitätsanteile in Abhängigkeit vom Eluatvolumen aufgetragen. Wesentlich günstigere Trennfaktoren, bei gleichzeitig hohen Verteilungskoeffizienten für Am und Cm, konnten in Dowex-Al-Karbonatsystemen erzielt werden.

In Abbildung (15) (s. Anhang) sind die Verteilungskoeffizienten von Cer, Promethium Europium, Americium und Curium in Abhängigkeit von der Karbonatkonzentration aufgetragen. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen Cer(IV) und Europium und Promethium(III) festzustellen.

Wie aus Abbildung (15) zu ersehen ist, ermöglicht der sehr hohe Trennfaktor der 3-wertigen Aktinoiden und Lanthanoiden von Ce(IV) eine wirkungsvolle Vorabtrennung des Cers. Diese Trennung wurde in einem Experiment, bei dem ein Ce(III)-Am(III)-Gemisch in schwachsaurer Lösung (pH 3,0) auf eine kleine Dowex-A1 Kolonne gegeben und mit 0,2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung eluiert wurde, demonstriert.

In Abbildung (16) (s. Anhang) ist die im Eluat ermittelte Ce-Aktivität aufgetragen. Wie aus der Abbildung zu entnehmen ist, wurde das Cer in diesem System quantitativ eluiert, während das Americium auf der Säule vollständig zurückgehalten wurde. Der ungewöhnlich hohe Trennfaktor des Cers von den 3-wertigen Lanthanoiden und Actinoiden ist auf folgenden Effekt zurückzuführen:

Zu der schwächeren Komplexierung der Lanthanoidenionen am Austauscher im Vergleich zu den 3-wertigen Actinoidenionen kommt hinzu, daß Ce(IV) im Gegensatz zu diesen Ionen besonders stabile, an Dowex-A1 nicht sorbierbare, negativ geladene Spezies der Zusammensetzung  $(\text{Ce}(\text{CO}_3)_4)^{4-}$  und  $(\text{Ce}(\text{CO}_3)_5)^{6-}$  bildet. Diese Feststellung deckt sich mit den Ergebnissen von Doležal und Nořák (61) die beobachteten, daß Cer in karbonathaltigen wäßrigen Lösungen ausschließlich in Form der oben genannten negativ geladenen Karbonatkomplexe des 4-wertigen Cers vorliegt.

Zur Klärung der Austauschverhältnisse in dem komplizierten chelexhaltigen System wurden Untersuchungen mit dem konventionellen Anionenaustauscher Dowex-1 durchgeführt, bei dem die Ergebnisse einfacher zu verstehen sind.

In Abbildung (17) (s. Anhang) sind die Ergebnisse dieser Untersuchung dargestellt. In Übereinstimmung mit anderen Autoren (12,16,17) wurde eine Abnahme der Verteilungskoeffizienten mit steigender Karbonatkonzentration festgestellt. Eine mögliche Ursache hierfür könnte eine zunehmende Belegung der funktionellen Gruppen des Austauschers mit steigender Karbonationenkonzentration sein.

### 2.3. Trennung der Elemente Americium und Curium voneinander

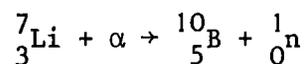
#### 2.3.1. Übersicht

Bei der Interactinoidentrennung ist die Americium-Curium-Trennung am schwierigsten. Die Ursache liegt in dem geringen chemischen Unterschied

der unter normalen Bedingungen vorliegenden 3-wertigen Ionen. Dadurch sind für quantitative Trennungen mehrfache Trennstufen erforderlich; die Säulenchromatographie hat sich als wirksamste Methode erwiesen. Für eine solche Säulentrennung eignet sich bei Americium und Curium der Anionenaustauscher Dowex-1 und zwar in stark nitrationshaltigen Medien. Je nach der Nitratkonzentration und der Zusammensetzung betragen die höchsten Trennfaktoren - wie aus der Tabelle (2) zu entnehmen ist, 2 bis 2,3 (62).

Die Nachteile dieser Trennmethode beruhen auf der Notwendigkeit, große Chromatographiesäulen benutzen zu müssen und darauf, daß eine Neutronenschirmung erforderlich ist.

Die Neutronen entstehen durch Reaktionen der Alphateilchen mit dem als Nitrat vorliegenden Lithium nach der Kernreaktion



$\text{LiNO}_3$  wird wegen seiner hohen Löslichkeit und des erst bei hoher Nitrationkonzentration gegebenen günstigen Trennfaktors verwendet.

Wesentlich einfacher sind dagegen Trennungen, die auf der Oxidierbarkeit des Americiums basieren. Americium wird mit Peroxidisulfat, Ozon oder durch anodische Oxidation zur fünf- bzw. sechswertigen Stufe oxidiert, während Curium dreiwertig bleibt. Für die Trennung selbst kommen dann sowohl Fällungen als auch extraktions- und extraktionschromatographische Verfahren infrage. Bei den Fällungsverfahren kann das Am(V) aus kaliumkarbonathaltigen Lösungen, wie von G.A. Burney (63) berichtet wurde, als Kaliumamericylkarbonat abgeschieden werden, wobei Curium als 3-wertiger Karbonatkomplex in Lösung bleibt.

Alternativ zu der Fällung des 5-wertigen Am kann das Cm, wie von H.P. Holcomb (64) berichtet und wie von G.A. Burney (63) beschrieben, aus Lösungen, die Americium(VI) enthalten, als Fluorid gefällt werden.

Im Gegensatz zu den Fällungsmethoden, die erst bei größeren Mengen zweckmäßig sind, eignen sich extraktions- bzw. extraktionschromatographische Verfahren auch für Trennungen kleinster Mengen. Beide Verfahren nutzen die Tatsache, daß 5-wertiges Am im Gegensatz zum 3-wertigen Cm ein sehr schwacher Komplexbildner ist. So wird Cm(III) nach J.R. Stokely und F.L. Moore (65) mit TTA (2-thenoyltrifluoroacetone), das in Xylol gelöst, ist extrahiert bzw. nach F.L. Moore (66) an chromatographischen Kolonnen, die auf Teflon

fixiertes HDEHP enthalten, sorbiert. In beiden Fällen verbleibt das 5-wertige Americium in der wäßrigen Phase.

Für das Arbeiten in den Heißen Zellen ist das extraktionschromatographische Verfahren aus Kosten-, Platz- und Wartungsgründen der flüssig-flüssig Extraktion vorzuziehen. Allerdings hat dieses Verfahren einen schwerwiegenden Nachteil; da das auf dem Teflon aufgebrachte HDEHP von der mobilen Phase partiell heruntergewaschen wird, ist zunehmend eine Verschlechterung der Rückhaltung für das absorbierte Curium die Folge. Ein weiterer Nachteil ist, daß das Trägermaterial "Teflon" nicht strahlenresistent ist. Mit der Dosis zunehmend wird es spröde und verändert dann seine Rückhalteeigenschaften für das HDEHP. Diese Nachteile sollen durch die hier angestrebte Entwicklung überwunden werden. Aus den bisherigen Experimenten scheint der Einsatz des chelatbildenden Austauschers mit seinen hohen Verteilungskoeffizienten bzw. Rückhalteeigenschaften der 3-wertigen Aktinoiden geeigneter zu sein als HDEHP. Weitere Vorteile dieses Austauschers sind die gleichbleibende Qualität und der geringe Preis.

### 2.3.2. Neue Verfahren für die Interactinoidentrennung

Für ein besseres Trennverfahren wurden zwei Möglichkeiten erwogen und experimentell näher untersucht.

#### 2.3.2.1. Oxidation in karbonathaltigen Medien

Zunächst wurde Americium in karbonathaltiger Lösung oxidiert und die wäßrige Phase dann mit dem Austauscher Dowex-A1 unter Kühlung im Eisbad in Kontakt gebracht. Die Kühlung verringert die Disproportionierungsgeschwindigkeit von Am(V). Die Verteilungskoeffizienten waren bei Karbonatkonzentrationen über 0,8M unwesentlich niedriger als im System Am(III),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in der wäßrigen Phase und Dowex-A1 in der festen Phase. Ein Vergleich der Ergebnisse mit denen des stabilen Np(V) im System  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in der wäßrigen und Dowex-A1 in der festen Phase, bei Zimmertemperatur und einer Kontaktzeit von 24 Stunden ergaben, wie aus Abbildung (18) (s. Anhang) hervorgeht, deutliche Unterschiede zwischen Np(V) und Am(V). Der Verdacht, daß dieses Verhalten lediglich auf die kürzere Kontaktzeit mit dem oxidationsmittelhaltigen

Medium zurückzuführen ist und nicht auf eine zumindest partielle Oxidation zum 5-wertigen Americium, wurde durch ein weiteres Experiment, das unter gleichen Bedingungen, jedoch ohne Oxidationsmittel durchgeführt wurde, erhärtet. Wie aus dem Verlauf der Verteilungskoeffizienten in Abbildung (18) zu entnehmen ist, besteht kein Unterschied im Verhalten des vor dem Austausch oxidierten und nicht oxidierten Americiums. Diese Tatsache ist auf die Reduktion von Am(V) zu Am(III) zurückzuführen. Die Ursache, daß die  $\text{AmO}_2^+$ -Ionen in diesem Austauschsystem nicht stabil sind, hängt mit dem hohen pH-Wert (10,5 bis 11) zusammen. In diesem pH-Bereich sind die Nitrilodiacetatgruppen des Austauschers nahezu vollständig dissoziiert. Durch die Bildung äußerst stabiler Chelatkomplexe vermag der Austauscher die im Gleichgewicht befindlichen Am(III)-Ionen zu binden. Bedingt durch die Gleichgewichtsverschiebung wird Am(V) vollständig zu Am(III) reduziert. Die Ergebnisse zeigten, daß eine Am/Cm-Trennung in diesem System nicht möglich ist.

#### 2.3.2.2. Oxidation in schwachsauren Medien

Wesentlich erfolgversprechender verliefen die Versuche, bei denen die Oxidation und der Kontakt mit dem Austauscher in schwach saurem Medium stattfanden. Die schwach  $\text{HNO}_3$ -saure Lösung wurde hierbei mit Kaliumperoxidisulfat zur 6-wertigen Stufe oxidiert und das 6-wertige Americium durch Kühlung im Eisbad stabilisiert. Durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge an  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde Am(VI) zu Am(V) reduziert. Wie aus Tabelle (3) (s. Anhang) zu entnehmen ist, gehört  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu den am schnellsten wirkenden Reduktionsmitteln (67); ein Überschuß kann außerdem leicht durch Erwärmung zersetzt werden.

Das Verhalten des 5-wertigen Americiums in dem Austauschersystem schwach salpetersaure Lösung und Dowex-A1 zeigt Abbildung (19) (s. Anhang), in der die Verteilungskoeffizienten von Am(V) und Cm(III) in Abhängigkeit von der Harzmenge im System verdünnte  $\text{HNO}_3$ -pH 2,7 bis 2,8 und Dowex-A1 aufgetragen sind. Beide Phasen wurden unter Eiskühlung 5 Minuten lang geschüttelt. Es zeigte sich, daß bei ansteigendem Trennfaktor Cm/Am die Am-Absorption am Austauscher nur geringfügig zunimmt, was auf die Stabilität der 5-wertigen Oxidationsstufe des Americiums unter diesen Austauschbedingungen zurückzuführen ist. Eine besondere Bedeutung kommt neben den guten Trennfaktoren der Stabilität der 5-wertigen Oxidationsstufe zu. So wurde in zahlreichen Versuchsreihen, neben dem Einfluß der Austauschermenge, der Einfluß der

Temperatur und der Kontaktzeit beider Phasen des pH-Wertes auf die Am-Verteilung untersucht. Um eine Aussage über die Möglichkeit der Am/Cm-Trennung zu erhalten, wurde das Verhalten von Curium in den jeweiligen Systemen parallel zum Americium untersucht.

Wie aus Abbildung (20) (s. Anhang) zu entnehmen ist, bewirkt ein Anstieg der Temperatur um ca. 20°C (Zimmertemperatur) eine Erhöhung der Am-Verteilungskoeffizienten, was auf einen schnelleren Austausch und nicht auf eine Reduktion des 5-wertigen Americiums zurückzuführen ist. In einem weiteren Experiment wurde der Einfluß der Kontaktzeit auf die Am(V) und Cm(III)-Verteilung unter Eiskühlung im System: verd. HNO<sub>3</sub>-pH 2,7-Dowex-A1 untersucht (Abbildung (21)). Es zeigt sich, daß mit zunehmender Kontaktzeit die Verteilungskoeffizienten von Am und Cm bei etwas ansteigendem Trennfaktor zunehmen, was auf die Stabilität der 5-wertigen Oxidationsstufe hinweist. Der beobachtete Anstieg der Verteilungskoeffizienten beider Elemente ist lediglich auf die bei der tieferen Temperatur noch nicht erreichte Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen.

Wesentlich auffälliger war der Unterschied im Verhalten von Am(V) und Cm(III) beim Verändern des pH-Wertes und einer Kontaktzeit von 5 Minuten unter Eiskühlung.

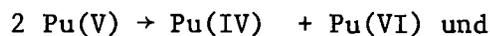
Wie aus den Abbildungen (22 und 23) (s. Anhang) zu entnehmen ist, steigt der Am/Cm-Trennfaktor von ca. 7,5 bei pH ~ 2,7 auf ca. 20 bei pH ~ 3,4 an. Die Zunahme des Trennfaktors ist auf die bei Erhöhung des pH-Wertes ansteigende Dissoziation der Nitrilodiacetatgruppen am Austauscher und die dadurch hervorgerufene erhöhte Komplexierung und Sorption des 3-wertigen Cm bei gleichzeitig unveränderter Stabilität des 5-wertigen Am zurückzuführen.

Die hohen Trennfaktoren lassen eine gute Am/Cm-Trennung erwarten und dienen als Grundlage für die nachfolgenden dynamischen Trennexperimente mit Austauschersäulen.

Die Klärung des Oxidations- und Austauschmechanismus wurde durch vergleichende Untersuchungen mit anderen 5- und 6-wertigen Transuranelementen erbracht. Durch die Untersuchung der Verteilung von Pu(VI), das sich durch gute Stabilität auszeichnet, konnte eindeutig bewiesen werden, daß in dem Austauschsystem ohne Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Americium in der 6-wertigen Oxidationsstufe vorliegt und daß diese Wertigkeitsstufe unter Eiskühlung recht stabil

ist. Aus dem Verlauf der Verteilungskurven in Abbildung (24) (s. Anhang) ist zu entnehmen, daß 6-wertiges Am auf Grund des kleineren Ionenradius die stabileren Komplexe bildet, was sich durch höhere Verteilungskoeffizienten bemerkbar macht.

Der Einfluß von  $H_2O_2$  auf das Austauschverhalten von Am und die Bestätigung, daß es sich hier um 5-wertiges Am handelt, wurde durch vergleichende Experimente mit den 5-wertigen Ionen  $NpO_2^+$  und  $PuO_2^+$  erbracht. Am stabilsten ist unter diesen Bedingungen das  $NpO_2^+$ . Die Disproportionierung zu Np(IV) und Np(VI) findet erst bei Säurekonzentrationen über 8M statt (5). Fünfwertiges Pu und Am neigen dagegen zur Disproportionierung



In der Stabilität der 5-wertigen Oxidationsstufe nimmt das Americium eine Mittelstellung ein. 5-wertiges Pu ist nur im pH-Bereich 2 bis 5 stabil. Die Disproportionierungsgeschwindigkeit nimmt in Gegenwart von Komplexbildnern und bei hohen Säurekonzentrationen zu (5).

Wie aus der Abbildung (24) zu ersehen ist, liegen die Verteilungskoeffizienten des 5-wertigen Americiums niedriger, als die des 6-wertigen. Ein deutlicher Abfall ist beim Plutonium zu beobachten. Die Ursache ist, daß die  $MeO_2^+$  noch schwächere Komplexbildner sind als die  $MeO_2^{++}$ -Ionen.

Erwartungsgemäß wird Np(V) noch schwächer als Pu(V) am Austauscher gebunden. Zum Vergleich wurde die Verteilung der nicht oxidierbaren Cm(III)-Ionen ermittelt. Die Verteilungskoeffizienten für Curium steigen mit dem pH-Wert steil an, worauf die hervorragende Abtrennmöglichkeit der 3-wertigen Cm-Ionen von 5- und 6-wertigem Am beruht.

Um die Trennbedingungen zu optimieren, wurde die Rückhaltung von Am(V) und Cm(III) an Dowex-A1 Säulen bei verschiedenen pH-Werten und Harzmengen untersucht. Dazu wurden die Aktinoidengemische nach Einstellung der 5-wertigen Oxidationsstufe jeweils auf thermostatisierte, Dowex-A1 haltige Edelstahlkolonnen gegeben, die mit einer inaktiven Lösung gleicher Zusammensetzung bei gleicher Temperatur und gleichem pH-Wert behandelt worden waren. Die Durchlauffraktionen wurden aufgefangen und deren Am- und Cm-Gehalte durch Aktivitätsmessung bestimmt. Zur weiteren Ermittlung der optimalen Trennbedingungen wurden zahlreiche Experimente

unter veränderten Bedingungen durchgeführt. So wurde sowohl der Einfluß des pH-Wertes der Lösung als auch der Säulenlänge bzw. der Harzmenge in einer standardisierten Kolonne untersucht.

In Abbildung (25) (s. Anhang) sind die prozentualen Anteile der durch die Kolonne gewanderten Aktivitäten in Abhängigkeit von der Harzmenge aufgetragen. Die durchgezogenen Geraden geben die prozentuellen Americium- bzw. Curium-Anteile im jeweiligen Durchlauf an. In diesen Experimenten wurde die Am-Oxidation bei pH 1,5 durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß mit zunehmender Harzmenge sowohl die Am- als auch die Cm-Aktivität im Durchlauf abnahmen und eine echte Verbesserung der Trennung nicht stattfand. Erst bei Experimenten, bei denen das Americium bei pH 2,5 oxidiert wurde (gestrichelte Geraden), lief das Americium bei einer Aufgabe pH 3,0 nahezu vollständig durch die Kolonne, während das Curium bei Verwendung von Harzmengen über 1,5 g zu über 99 % auf der Kolonne sorbiert wurde.

In Abbildung (26) (s. Anhang) sind einige Durchlauf- bzw. Elutionskurven von Am(V) und Cm(III) bei konstanter Harzmenge in der Kolonne (0,5 g) und verschiedenen pH-Werten dargestellt.

In Abbildung (27) (s. Anhang) sind die Durchlauf- bzw. Elutionskurven von Am(V) und Cm(III) bei pH 2,75 für verschiedene Harzmengen und gleichbleibende Kolonnendurchmesser abgebildet.

### 3. DEMONSTRATION DES TRENNVERFAHRENS

#### 3.1. Verfahren und Fließschema

Mit einem synthetisierten Target wurde die Actinoiden/Lanthanoiden- und Interactinoidentrennung demonstriert, wobei die Bedingungen so realistisch wie möglich simuliert wurden. Es wurde eine  $\text{HNO}_3$ -saure Lösung, in der die Actinoidenelemente Uran, Plutonium, Americium und Curium sowie die Lanthanoidenelemente Cer und Europium gelöst waren, verwendet. Die Lanthanoiden wurden, mit Ce-144 und Eu-154 markiert zugesetzt. Aus dieser Lösung wurden in einem Edelstahlbehälter durch Zugabe von Natronlauge die Hydroxyde bzw. Oxidhydrate ausgefällt. Der homogene Niederschlag wurde durch Kochen mit 8M  $\text{HNO}_3$  gelöst. Nach Einstellung der 4-wertigen Oxidationsstufe des Plutoniums durch Zugabe von festem Natriumnitrit wurden Uran und Plutonium durch 3-malige Extraktion mit einer 30 Vol-%igen Lösung von Tributylphosphat (TBP) in Kerosin aus der Lösung entfernt. Die wäßrige Phase, in der sich die Transplutonium- und Lanthanoidenelemente befinden, wurde in einer Edelstahldestillations- und Rückflußapparatur zur Trockne eingedampft und anschließend durch Kochen in 0,01M  $\text{HNO}_3$  aufgenommen. Durch Zugabe von Ammoniumperoxidisulfat bei einer Temperatur von ca.  $70^\circ\text{C}$  wird Am(III) zu Am(VI) oxidiert. Für die Einstellung der 5-wertigen Am-Oxidationsstufe wurde die Lösung rasch in einem Eisbad gekühlt und anschließend mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt. Die eisgekühlte Lösung wurde auf pH 2,8-3,0 gebracht und durch eine ebenfalls auf gleiche Temperatur thermostatisierte und mit aktivitätsfreier Lösung gleicher Zusammensetzung voräquilibrierte Dowex-Al-Kolonne geleitet. Um das Americium quantitativ zu eluieren, wurde die Kolonne mit eisgekühlter verdünnter  $\text{HNO}_3$  gleicher Konzentration gewaschen. Während dieses Verfahrensschrittes blieben Cm, Ce und Eu am Austauscher fixiert.

Die Abtrennung des Curiums von den Lanthanoidenelementen kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen: Einmal kann das Curium direkt von den Lanthanoiden mit DTPA bzw. Milchsäure + DTPA-haltiger Lösung durch Elution abgezogen werden oder aber man nutzt den im Karbonatsystem (s. Abb. 15) hervorragenden Trennfaktor zwischen dem Cer einerseits und Curium und den 3-wertigen Lanthanoiden andererseits, um das Cer vorab zu trennen. Anschließend kann das Curium mit DTPA- bzw. DTPA/Milchsäure-haltiger Lösung eluiert werden, während die restlichen 3-wertigen Lanthanoiden, hier durch Europium vertreten, auf der Kolonne zurückbleiben. Das zweite Verfahren wurde aus folgenden Gründen bevorzugt. Die aufzuarbeitenden Targets haben in der Regel eine Ab-

kühlzeit von mindestens 100 Tagen. Das  $\gamma$ -Aktivitätsinventar der Lanthanoiden in solchen Targets wird nahezu ausschließlich vom Ce-144 bestritten.

Tabelle 4: Die Spaltproduktaktivität in einer Tonne Uran eines Natururanbrennelements nach einem Abbrand von 7000 MWd/t und einer Abkühlzeit von 100 Tagen (68)

Spaltprodukt	Gewicht ungefähr in Gramm	B Aktivität Zerfälle/s	$\gamma$ -Aktivität Zerfälle/s ( $E_\gamma = 0,14 \text{ MeV}$ )
Y	140	$1,80 \cdot 10^{16}$	-
La	259	-	-
Ce	651	$3,89 \cdot 10^{16}$	$3,89 \cdot 10^{15}$
Pr			
Nd			
Pm			
Sm	1085	$3,63 \cdot 10^{15}$	-
Eu			
Gd			

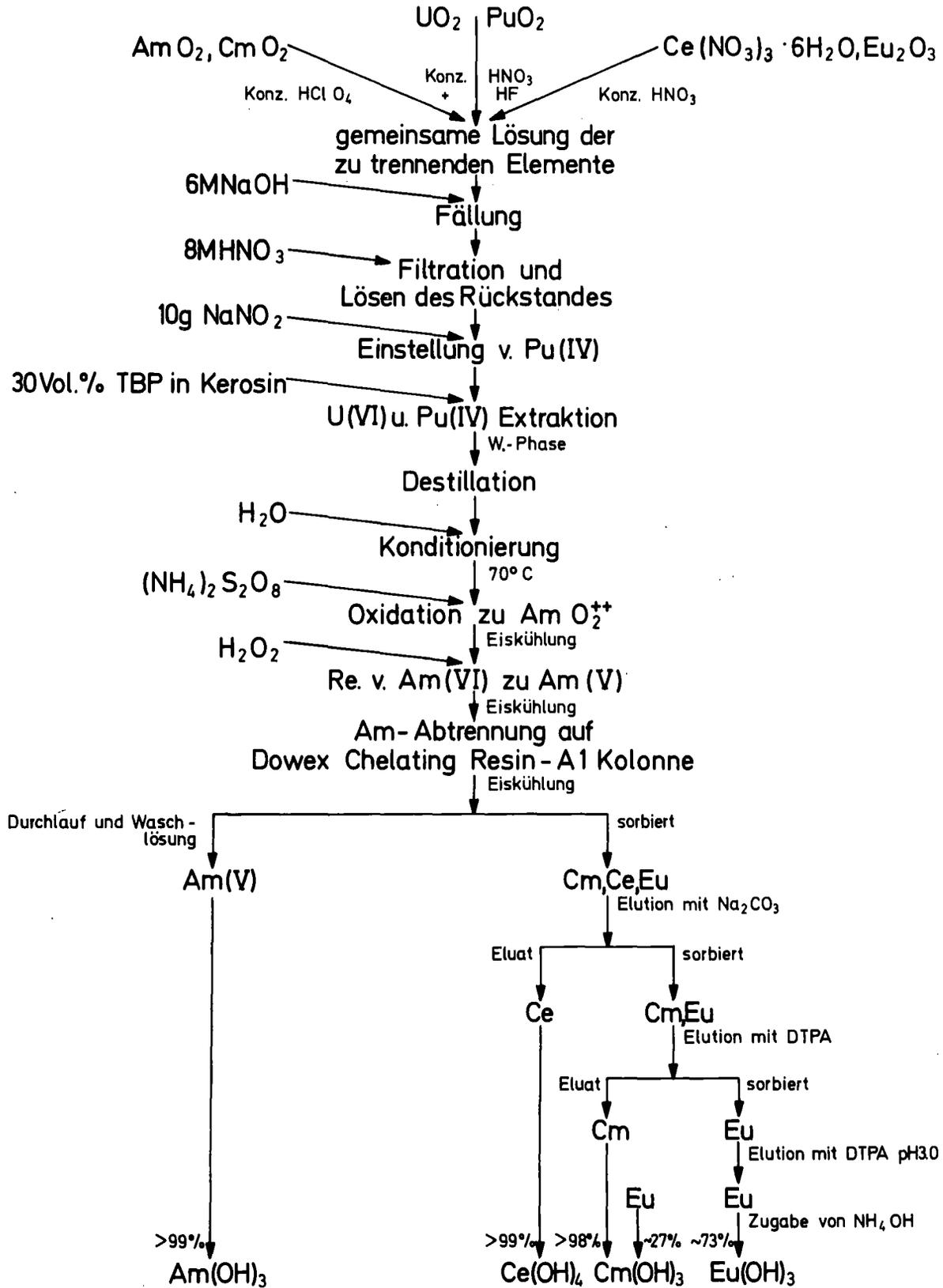
Die Vorabtrennung des Spaltcers hat eine drastische Senkung der  $\gamma$ -Dosisleistung zur Folge. Die Vorteile sind die stark verminderte Dosisbelastung des Austauschers und die Möglichkeit, die weiteren Trennschritte in wesentlich weniger aufwendig abgeschirmten Einrichtungen weiterführen zu können, die vor allem vereinfachte Interventionen erlauben. Cer wurde durch Elution mit 0,2M  $(\text{Na})_2\text{CO}_3$ -Lösung bei Zimmertemperatur von der Kolonne eluiert und anschließend das Karbonat durch Waschen mit Wasser aus der Kolonne entfernt. Vor der Abtrennung des Curiums wurde die Kolonne mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  bei pH 2,6 voräquilibriert und anschließend mit  $10^{-3}$ M DTPA-Lösung bei pH 2,6 das Curium eluiert.

Im Cm-Eluat befanden sich neben den 99 % des anfänglich auf die Kolonne gegebenen Curiums etwa 27 % des Europiums.

### 3.2. Apparate und Komponenten

Die Apparate und Komponenten wurden im Institut für Radiochemie speziell für die Aufarbeitung hochaktiver Targets entwickelt (69).

Fließschema:



### 3.2.1. Filtrations- und Lösebehälter

Die gemeinsame Fällung der Actinoiden und Lanthanoiden aus der Lösung erfolgt in einem fernbedienbaren kegelförmigen Edelstahlbehälter (Abb. 28) (s. Anhang). An dem mit dem Behälter hermetisch verschweißten Deckel befinden sich ein Rückflußkühler und eine abschließbare Öffnung, die es ermöglicht, die bestrahlten Targets z.B. Brennelementabschnitte - in den Behälter zu geben. Weiterhin sind am Deckel, mit ihm dicht verschraubt, ein Heizstab, ein Lösungsniveaumanzeiger, ein Thermoelement und mehrere Gas- bzw. Flüssigkeitszuleitungen angebracht. An den Gas- und Flüssigkeitsdurchführungen befinden sich jeweils über den Verschraubungen Edelstahl-faltenbalgventile, die mit beidseitig absperrenden Schnellverschlußkupplungen verbunden sind. Unter dem Behälter befindet sich eine Filtrationsvorrichtung, die mit ihm durch einen Flansch unmittelbar verbunden ist.

### 3.2.2. Beschreibung der wichtigsten Komponenten des Flüssigkeitsniveaumanzeigers

Der Niveaumanzeiger (Abb. 29) (s. Anhang) besteht aus einem Edelstahlrohr, in das ein zylinderförmiger Edelstahlstift eingeführt ist (der zur Isolierung gegen die Innenwand des Rohres mit einem Teflonschlauch gleicher Länge (Viton, Teflon, Polyäthylen, Polyvinylchlorid...) ummantelt ist. Das nicht ummantelte obere Ende des Stiftes ragt aus dem Edelstahlrohr heraus. Während dieses Teil in Länge und Durchmesser so gebaut ist, daß es in die kleinere Zentralbohrung einer Hochfrequenz-Kupplung hineinpaßt, ist das obere Ende des äußeren Rohres derart gearbeitet, daß es in die große Zentralbohrung derselben Kupplung hineinpaßt. Die Stromversorgung erfolgt über einen Stecker, der am oberen Ende der Kupplung angeschlossen wird. Die mechanische Stabilität des Fühlers ist dadurch gewährleistet, daß das äußere Rohr gegen den Zentralstift rundum eingedrückt ist. Für höhere Druckresistenz werden weiche Nuten außen am zentralen Stift angebracht und das Mantelrohr in die Nuten hineingedrückt. Der Fühler des Anzeigers wird zur Anbringung der Metaldichtringe und der Überwurfmutter in eine Verschraubung eingeführt und durch Zudrehen der Überwurfmutter werden die Dichtringe am Außenrohr des Anzeigers fixiert. Der Anzeiger kann fernbedient leicht an einer ähnlichen Verschraubung angebracht werden.

Für die Niveauüberwachung wird am isolierten Zentralstab des Anzeigers und an dem äußeren Hüllrohr, durch die mit einer schwachen Stromquelle verbundenen HF-Kupplung, Strom angeschlossen. Der elektrische Stromkreis bleibt solange unterbrochen, bis die im Behälter befindliche - leitende Flüssigkeit - den zentralen Stab erreicht hat. Der Anzeiger kann entweder so geschaltet werden, daß bei Berührung des Fühlers mit der Flüssigkeit ein Licht- bzw. Tonsignal erfolgt oder auch umgekehrt. Die Vorteile eines solchen Anzeigers sind folgende:

1. Der Anzeiger hat keine elektronischen Teile, keine Kabellötstellen, keine verschraubten Stecker und dergleichen, die seine Funktion unter den erschwerten Bedingungen beeinträchtigen und zu Störungen oder Falschanzeigen führen könnten.
2. Die Verschraubungs- und Dichtelemente, die notwendig sind um den Anzeiger mit dem betreffenden Behälter dicht zu verbinden sind am Anzeiger fest montiert und können auch durch schwere Beanspruchung, wie es bei der Bedienung der Manipulatoren vorkommen kann nicht herausfallen oder sich verkanten.
3. Der obere Anschlußteil des Anzeigers ist so konzipiert, daß er direkt an eine handelsübliche HF-Kupplung angeschlossen werden kann, wodurch sich Sonderkonstruktionen und Anfertigungen erübrigen.

### 3.2.3. Düsenextraktor (70)

Aus einem Behälter werden die Extraktionsphasen durch zwei verschieden lange Ansaugrohre, die in je eine der beiden Phasen eintauchen, durch die Saugwirkung einer Düse (Abb. 30) (s. Anhang) hochgesaugt und daher vermischt. Das Ansaugrohr für die schwerere Phase befindet sich in deren unterem Bereich, während sich das für die leichte Phase in deren oberem Bereich befindet. Dadurch werden möglichst gut entmischte Phasen der Düse zugeführt. Die miteinander innig verwirbelten Phasen gelangen aus der über der leichten Phase befindlichen Ausströmöffnung des Mischrohres in den Behälter zurück. Die Ansaugmenge wird durch Ventile, die sich am oberen Ende des Mischrohres befinden, reguliert. In den meisten Fällen genügt ein Regulierventil für die leichte Phase. Die Ansaugrohre sowie die Mischdüse und das Mischrohr sind von einem durchlässigen (durch-

löcherten) Mantelrohr umgeben. Außer dem mechanischen Schutz bei der Verwendung von zerbrechlichen Werkstoffen (Glas) kommt dem Mantelrohr die wichtige Funktion zu, Aerosolen niederzuschlagen. Bei schwerflüchtigen Phasen kann auf das Mantelrohr verzichtet werden.

Um Lösungsmittelverluste durch Verflüchtigung zu verhindern, wird das zum Verdüsen benötigte Gas aus dem Mischbehälter entnommen. Dies wird durch eine Metallfaltenbalgpumpe erreicht, welche die aus dem Behälter ausströmende Luft ansaugt und in den Kopf der Gaseintrittsöffnung der Düse drückt.

#### 3.2.4. Rückfluß- und Destillationsapparatur

Für die Konditionierung der Actinoiden-Lanthanoiden-Lösungen und für die Zerstörung eventuell vorhandener Kolloide sind bedienungs- und wartungsfreundliche Apparaturen notwendig. Die Konditionierung der Prozeßlösung wird unter Anwendung einer besonders vielseitigen Edelstahlapparatur, die nachfolgend beschrieben wird, durchgeführt.

##### 3.2.4.1. Auskoch- und Destillationsapparatur aus Edelstahl

Diese Apparatur ermöglicht es salpetersaure Actinoiden-Lösungen sowohl am Rückfluß zu kochen als auch zu destillieren. Sie besteht aus zwei Edelstahlbehältern, die miteinander über einen Rückflußkühler verbunden sind (Abb. 31) (s. Anhang). Am ersten Behälter, der mit einem Heizmantel umgeben ist, befindet sich ein Kühler, der so gebaut ist, daß er den aus dem Behälter 1 aufsteigenden Dampf durch ein Metallrohr in die Kühlzone des Kühlers führt. Der Dampf kondensiert und die Flüssigkeit tropft außerhalb des Metallrohres ab. Durch zwei mit Absperrventilen versehene Leitungen kann das Kondensat entweder zurück zum Behälter oder aber zum zweiten Behälter geführt werden. Im ersteren Fall hat die Apparatur die Funktion eines Rückflußkühlers und im zweiten Fall die einer Destillationsapparatur. Lediglich durch Öffnung des einen Kondensatzuführventils bei Sperrung des anderen bestimmt darüber, ob die Apparatur die eine oder die andere Funktion übernimmt. Die leichte Umwandelbarkeit dieser Vorrichtung prädestiniert sie für den Einsatz

in abgeschirmten, durch Manipulatoren zu bedienenden Zellenanlagen. Beide Behälter verfügen über Zulaufleitungen für verschiedene Spül- oder Verdünnungslösungen, sowie Entnahmeleitungen, Thermoelemente und Niveauanzeiger.

#### 3.2.4.2. Filtrationsvorrichtung

Die Filtrationsvorrichtung am unteren Ende des Behälters ist unter den Gesichtspunkten einer guten Fernbedienbarkeit und größtmöglicher Zuverlässigkeit entwickelt worden (Abb. 32, 33) (s. Anhang).

Sie besteht aus einem oberen, mit dem unteren Ende des Behälters verschweißten, plangearbeiteten Flanschteil und einem keilförmigen unteren austauschbaren Flanschteil, der durch ein Rohr mit einer Sintermetallfritte aus Edelstahl dicht verbunden ist. Die gesamte untere Einheit wird als Filtertopf bezeichnet. An den beiden parallel liegenden Enden des oberen Flansches sind zwei nach innen ragende Platten angeschraubt. Sie gewährleisten eine sichere Führung der mit dem Filtertopf verbundenen Anflanschplatten. Auf der planen oberen Seite der Platte befindet sich eine kreisförmige Nut mit einem dichtenden Vitonquadrang. Zum Anschließen des Filtertopfes an den Behälter wird die keilförmige Platte in den Schlitz des oberen Flanschteiles von Hand bzw. mit dem Manipulator solange hineingeschoben, bis ein deutlicher Widerstand wahrnehmbar wird. Anschließend wird eine stirnseitig am oberen Flansch angeschraubte Mitnehmerplatte in eine dafür vorgesehene Halterung, die ebenfalls stirnseitig am unteren Flansch angebracht ist, eingehängt und durch Hineindreihen der Schraube zwischen der Mitnehmerplatte und dem oberen Flanschteil des Filtertopfes dicht angedrückt. Unter der Metallfritte des Topfes befindet sich eine selbst absperrende Schnellverschlußkupplung, dadurch wird gewährleistet, daß keine Filtratlösung vorzeitig aus der Apparatur gelangt. Dies ist erst dann möglich, wenn das entsprechende Gegenstück in die am Topf befindliche Kupplung gesteckt wird. Nach der Filtration wird die Mitnehmerplatte umgeschwenkt, so daß bei ihrem Losschrauben vom Flansch der Filtertopf herausgelöst wird.

#### 4. EXPERIMENTELLER TEIL

##### 4.1. Reagenzien

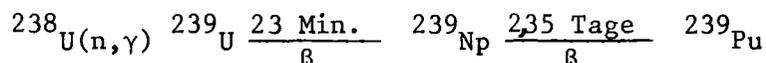
Die verwendeten Reagenzien, Salze, anorganischen und organischen Säuren wurden von der Firma Merck bezogen und waren von analytischer Reinheit. Auf eine weitere Reinigung konnte bis auf das Umkristallisieren von  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  verzichtet werden.

##### 4.2. Isotope

Die Oxide der Transuranelemente Pu-238, Am-241 und Cm-244 wurden in kochender, konzentrierter Perchlorsäure aufgelöst. Nach dem Abrauchen der Perchlorsäure wurden die Rückstände jeweils in 8M  $\text{HNO}_3$  aufgenommen. Aus diesen Stammlösungen wurden für die einzelnen Experimente entsprechende Aliquote entnommen.

Die radioaktiven Lanthanoidenindikatoren Ce-144, Pm-147 und Eu-154 wurden als salzsaure Lösungen von der Isotopenstelle des Instituts für Radiochemie zur Verfügung gestellt. Den jeweiligen Lanthanoidenindikatoren wurden die entsprechenden Träger (5 mg) zugesetzt und zur Homogenisierung mit konzentriertem Ammoniak als Hydroxid ausgefällt. Die abzentrifugierten Niederschläge wurden jeweils in 0,1M Perchlorsäure in der Hitze aufgelöst. Der Cer-haltigen Lösung wurde zur Einstellung der 3-wertigen Oxidationsstufe 0,1M Hydroxylaminhydrochlorid zugesetzt.

Np-239: wurde im Kernreaktor durch die Reaktion



gewonnen. Dabei wurde als Bestrahlungstarget abgereichertes U-238 in Form von  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  eingesetzt. Um das Neptunium möglichst frei von Spaltprodukten zu erhalten, wurde die  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (1 mg) enthaltende Quarzampulle mit einer Cadmiumfolie zur Absorption der thermischen Neutronen umwickelt und in dem Karlsruher Forschungsreaktor FR2 bei einem Neutronenfluß  $\phi = 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$  48 Stunden lang bestrahlt. Die Absorption der thermischen Neutronen im Cadmium reduziert die Spaltrate des noch im U-238 befindlichen U-235-Spuren. Das isolierte Np-239 ist nahezu frei von Spaltpro-

dukten. Das bestrahlte Target wurde anschließend in Perchlorsäure gelöst und die neptuniumhaltige Lösung ohne vorherige Uranabtrennung verwendet. In Abbildung (34, 35) (s. Anhang) sind die  $\alpha$ - bzw.  $\gamma$ -Spektren der verwendeten radioaktiven Nuklide zusammengestellt.

#### 4.3. Herstellung von fünfwertigem Neptunium, Plutonium und Americium

##### Fünfwertiges Neptunium:

Die Np-239-Probe wurde in halbkonzentrierter Perchlorsäure gelöst. Durch Abrauchen der Lösung wurde das Neptunium erst zur 6-wertigen Oxidationsstufe oxidiert. Nach dem Verdünnen der Lösung auf das hundertfache Volumen, wurde die fünfwertige Oxidationsstufe durch Zugabe von Hydroxylaminhydrochlorid eingestellt (5).

##### Fünfwertiges Plutonium:

Eine Lösung von Pu-238 in 8M  $\text{HNO}_3$  wurde mit  $\text{HClO}_4$  abgeraucht, wobei das Pu zu Pu(VI) oxidiert wird. Nach Einstellung des pH-Wertes der Lösung auf 3,0 bis 3,5 wurde Pu(VI) mit der stöchiometrischen Menge NaI zu Pu(V) reduziert. Das dabei gebildete Jod wurde durch Extraktion mit Chloroform entfernt (71,72).

##### Fünfwertiges Americium:

Eine Americium(III)-Lösung in 8M  $\text{HNO}_3$  wurde auf pH 1 bis 2 eingestellt. Unter Zugabe von frisch hergestellter Ammoniumperoxidisulfatlösung (bis etwa 0,04M) wurde Am(III) bei 80°C in ca. 20 min. oxidiert. Diese Lösung wurde dann im Eisbad 5 min. gekühlt (66) und mit 0,1 ml einer 1 %igen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung versetzt. Dabei das Am(VI) zu Am(V) reduziert. Das Ammoniumperoxidisulfat wurde jeweils vor der Anwendung aus alkoholischer Lösung umkristallisiert, mit Äther gewaschen (73) und im Exikkator getrocknet.

#### 4.4. Ionenaustauscher

##### 4.4.1. Kationenaustauscher

Dowex-50-X8 (50-100 mesh) wurde in einigen Versuchen verwendet. 100 Gramm des Harzes wurden mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt und in eine Säule

gegeben. Dann wurden nacheinander 2,0 l 8M HCl, destilliertes Wasser bis zur neutralen Reaktion und 2,0 l 2M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -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  $70^\circ\text{C}$  2 Tage getrocknet.

#### 4.4.2. Anionenaustauscher

100 Gramm des Anionenaustauschers Dowex-1-X8 (50-100 mesh) wurden in eine Säule überführt und mit 2,0 l  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Lösung versetzt, mit destilliertem Wasser neutral gewaschen und wie oben getrocknet.

#### 4.4.3. Dowex-Al

Dowex Resin Al-X8 (50-100 mesh) wurde in eine Säule gefüllt und mit 2,0 l 2M HCl behandelt, mit destilliertem Wasser neutral gewaschen und dann mit 2,0 l 2M  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Das Harz wurde wie zuvor beschrieben getrocknet und liegt dann in der  $\text{NH}_4^+$ -Form vor.

### 4.5. Meßeinrichtungen

#### 4.5.1. pH-Messung

Hierfür diente ein Knick-pH-Meter, welches die Ablesung von 0,01 pH-Einheiten erlaubt. Die Meßkette bestand aus einer Schott-Einstab-Elektrode (kombinierte Glaselektrodenkette). Ihre Eichung erfolgte mit Pufferlösungen nach der Vorschrift des N.B.S.

#### 4.5.2. Aktivitätsmessung

a) Die Messung der  $\alpha$ -Aktivität von Pu-238 und Cm-244 erfolgte in einem Halbleiterzähler im Vakuum. Der Zähler ist mit einem 400-Kanal-Analysator der Firma Friesecke und Hoepfner kombiniert.

- b) Ce-144, Eu-154, Np-239 und Am-241 wurden durch Messung ihrer  $\gamma$ -Aktivität in einem  $\gamma$ -Spektrometer ermittelt. der NaI-Szintillationsbohrlochdetektor wurde an einen 400-Kanal-Analysator angeschlossen und erlaubte dann die Messung der Am-241 und der Ce-144 Aktivität nebeneinander.
- c) Pm-147 wurde durch Messung seiner  $\beta$ -Aktivität in einem Durchflußzähler mit automatischen Probenwechsler der Fa. Berthold, Wildbad bestimmt. Als Meßgas wurde ein Gasgemisch von 10 % Methan und 90 % Argon benutzt. Durch Verwendung eines Aluminiumabsorbers ( $6,7 \text{ mg/cm}^2$ ) konnte Pm-147 und Cm-244 getrennt bestimmt werden.

#### 4.6. Herstellung der $\alpha$ - und $\beta$ -Meßpräparate

Gleiche Mengen (50  $\mu\text{l}$ ) Pu-238, Cm-244 oder Pm-147 Lösungen wurden auf Edeltahlschälchen ( $\emptyset$  30 mm) pipettiert, mit einer Infrarotlampe eingedampft und mit Hilfe eines elektrischen Spiegelbrenners gegläht und je nach ihrer Aktivität 1-10 Minuten lang gemessen.

#### 4.7. Versuchsdurchführung

##### 4.7.1. Statische Experimente

Die wäßrigen Phasen, die die Aktivität und die gewünschte Säure- bzw. Salzkonzentrationen enthielten, wurden jeweils in 25 ml Meßkölbchen konditioniert. 20 ml der jeweiligen wäßrigen Phase wurden in 50 ml Kautex-Fläschchen mit 100 mg Ionenaustauscherharz in Kontakt gebracht und in der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur innig vermischt bis zum Erreichen des Gleichgewichts (24 h). Die Aktivität der Lösung wurde vor und nach dem Austausch gemessen.

Experimente, bei denen der Einfluß der pH-Änderung auf den Verteilungskoeffizienten der jeweiligen Lanthanoiden-Actinoidenionen ermittelt werden sollte, wurden wie folgt durchgeführt:

300 ml der wäßrigen Phase wurden in eine 500 ml Kautexflasche überführt und nach Zugabe der jeweiligen Aktivität wurde der pH-Wert mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  stetig

verändert. Nach jeder pH-Einstellung wurden 20 ml entnommen und wie oben mit dem Austauscher in Kontakt gebracht.

Die Versuche mit Np(V), Pu(V) und Am(V) wurden in einem Eisbad durchgeführt, wobei die Schüttelzeit 5 Minuten betrug.

#### 4.7.2. Dynamische Experimente

Aus Gründen der mechanischen Stabilität und eines besseren Wärmeaustausches wurden Edelstahlaustauschersäulen eingesetzt. Sowohl die Säule als auch der Aufgabebehälter waren mit einem Kühlmantel versehen. Die Kolonnen wurden so konstruiert, daß sie durch Lösen einer Edelstahlverschraubung von den übrigen Apparaten abgekoppelt und ausgetauscht werden konnten. Es wurden verschiedene Kolonnen mit variablen Harzmengen eingesetzt. Versuche für die Trennung von Cer durch Elution mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Trennung von Cm durch Elution mit DTPA wurden bei Zimmertemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) durchgeführt.

In Abbildung (36) (s. Anhang) ist eine schematische Zeichnung der Experimentiereinrichtung dargestellt.

#### 4.7.3. Durchführung des Trennverfahrens im "Multicuriebereich"

Die Leistungsfähigkeit des Trennverfahrens wurde mit einem simulierten Target folgender Zusammensetzung demonstriert:

6,20 (g)	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	entspricht 2 (g) Ce
1,16 (g)	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	entspricht 1 (g) Eu
11,3 (g)	$\text{UO}_2$	entspricht 10 (g) U
2,27 (g)	$\text{PuO}_2$ (Isotopengemisch)	entspricht 2 (g) Pu
3,41 (g)	$\text{AmO}_2$ und	entspricht 3 (g) Am-241
~3,4 (mg)	$\text{CmO}_2$	

Als Indikatoren wurden die Radionuklide Ce-144 und Eu-154 verwendet. Die Hydroxyde bzw. Oxidhydrate der oben genannten Elemente wurden aus salpetersauren Lösungen durch Zugabe von Natronlauge ausgefällt und mit 8M  $\text{HNO}_3$  in der Hitze gelöst. Nach Einstellung der 4-wertigen Oxidationsstufe des Plutoniums, durch Zugabe von festem Natriumnitrit, wurden Uran und Plutonium durch 3malige Extraktion mit einer 30 Vol-%igen Lösung von Tributylphosphat

(TBP) in Kerosin aus der Lösung entfernt. Die wäßrige Phase in der sich die Transplutonium- und Lanthanoidenelemente befinden, wurde in einer Edelstahldestillations- bzw. Rückflußapparatur zur Trockne eingedampft und anschließend durch Kochen in 0,01M  $\text{HNO}_3$  aufgenommen. Durch Zugabe von Ammoniumperoxidisulfat bei einer Temperatur von ca.  $70^\circ\text{C}$  wird Am(III) zu Am(VI) oxidiert. Für die Einstellung der 5-wertigen Am-Oxidationsstufe wurde die Lösung rasch in einem Eisbad gekühlt und anschließend mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt. Die eisgekühlte Lösung wurde auf pH 2,8 gebracht und durch eine ebenfalls auf gleiche Temperatur thermostatisierte und mit aktivitätsfreier Lösung analoger Zusammensetzung voräquilibrierten Dowex-Al-Kolonnen geleitet. Um das Am quantitativ zu eluieren, wurde die Kolonne mit eisgekühlter verdünnter  $\text{HNO}_3$  gleicher Konzentration gewaschen. Während diesem Verfahrensschritt blieben Cm, Ce und Eu am Austauscher fixiert. Cer wurde durch Elution mit 0,2N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung bei Zimmertemperatur von der Kolonne eluiert und anschließend das Karbonat durch Waschen mit Wasser aus der Kolonne entfernt. Vor der Abtrennung des Curiums wurde die Kolonne mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  bei pH 2,6 voräquilibriert und dann das Curium mit  $10^{-3}\text{M}$  DTPA-Lösung bei pH 2,6 eluiert. Die übrigen 3-wertigen Erden vertreten durch Europium, blieben auf der Kolonne fixiert.

## 5. ZUSAMMENFASSUNG

Die Eignung von chromatografischen Säulen mit einem chelatbildenden Ionenaustauscher, wurde erstmals zur Actinoidenabtrennung aus salz- und komplexbildnerhaltigen Lösungen demonstriert.

Es gelang Americium als Am(V) vom Curium und von den auf der Kolonne mit sorbierten Spaltlanthanoiden abzutrennen.

Die nahezu einzige Gammaaktivitätsquelle, die Isotope des Cers sind, wurde durch Bildung stabiler Ce(IV)-Carbonatkomplexe ebenfalls quantitativ von der Kolonne eluiert. Durch Behandlung mit dem Komplexbildner DTPA konnte auch das Curium vollständig, allerdings zusammen mit etwa einem Viertel der cerfreien Lanthanoiden abgetrennt werden. Diese noch unvollständige Trennung der Erden vom Curium konnte bisher nicht zufriedenstellend gelöst werden.

Zur Entwicklung eines technisch einfachen Verfahrens wurden zunächst die statischen Verteilungskoeffizienten der dreiwertigen Actinoiden und Lanthanoiden (Am, Cm, Ce, Pm und Eu) im Kontakt mit dem chelatbildenden Austauscher Dowex-A1 ermittelt.

In den Untersuchungen mit fünfwertigem Americium wurde die Einstellung und die Stabilität dieser Oxidationsstufe durch vergleichende statische Experimente mit Np(V) und Pu(V) sowie weitere mit Am(VI) und Pu(VI) bestätigt. Dabei zeigten die fünfwertigen Ionen eine deutlich geringere Neigung zur Chelatbildung als die sechswertigen Ionen. Bei gleicher Wertigkeit zeigte Americium die größte und Neptunium die geringste Neigung zur Chelatbildung.

Abschließend wurde die Leistungsfähigkeit des konzipierten Verfahrens mit einem simulierten Target im Multicuriebereich in den hierfür aufgebauten, z.T. neu entwickelten Prozeßapparaturen fernbedient demonstriert.

## 6. ERGEBNISSE

Das angestrebte Ziel, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem die Actinoidenelemente Americium und Curium aus den MAW-Konzentraten von Wiederaufarbeitungsanlagen abgetrennt werden können, ist erreicht worden.

So konnte durch die Ermittlung optimaler Austauschbedingungen in simulierten MAW-Konzentraten, in der wäßrigen und dem Ionenaustauscher Dowex-Al in der festen bzw. stationären Phase, ein effektiver Verfahrensschritt zur Abtrennung der Actinoiden aus stark salz- und komplexbildnerhaltigen Lösungen entwickelt werden.

Aufgrund der Bildung stabiler Chelate zwischen dem Austauscher und den dreiwertigen Actinoidenkationen konnten alle bisherigen Verteilungskoeffizienten dieser Elemente aus solchen Lösungen einerseits und Ionenaustauschern andererseits um mehrere Größenordnungen übertroffen werden.

Das aufgrund der Ergebnisse entwickelte Verfahren der Americium-Curium-Trennung verlief erfolgreich. Es basiert auf dem großen Unterschied in der Neigung zur Bildung von Chelatkomplexen zwischen den drei- und fünfwertigen Actinoiden. So konnte das Americium im Actinoiden-Lanthanoidengemisch zur 5-wertigen Stufe aufoxidiert und aus diesem Gemisch mit Hilfe einer vorgekühlten Dowex-Al-Säule in einem Durchlauf abgetrennt werden, wobei das Curium und die Lanthanoiden auf der Säule fixiert bleiben.

Als nächster Verfahrensschritt erfolgte die Curium-Lanthanoidentrennung. Besonders vorrangig war hierbei die vollständige Abtrennung der Cerisotope, da Ce/Pr-144 nach der üblichen Abklingzeit für abgebrannte Kernbrennstoffe der bei weitem intensivste Gammastrahler ist. Unter Ausnutzung der Neigung zur Bildung stabiler vierwertiger Karbonatkomplexe gelang die Entwicklung eines Verfahrens zur schnellen, einfachen und quantitativen Cerabtrennung.

Hierzu wird die Kolonne mit Carbonatlösung beschickt. Das Cer eluiert hierbei quantitativ, während die übrigen Spaltlanthanoiden und das Curium vom Harz zurückgehalten werden.

Im Gegensatz zu der wirkungsvollen Cerabtrennung waren die Ergebnisse bei der Abtrennung des Curiums von den dreiwertigen Lanthanoiden unbefriedigend. Zwar gelang es, das Curium quantitativ mit DTPA bzw. DTPA-Milchsäuremischungen

zu eluieren, doch befand sich durch Einsatz größerer Säulen noch etwa 27 % der Spalterden im Eluat. Um eine quantitative Abtrennung der restlichen Lanthanoiden zu erreichen, müßte entweder die Trennung mehrfach wiederholt oder noch erheblich größere Kolonnen verwendet werden.

Der Einsatz von Ionenaustauscherkolonnen mit dem chelatbildenden Harz Dowex-A1 eröffnete neue Perspektiven bei der chromatografischen Abtrennung von Actinoiden von komplexbildner- und salzhaltigen Lösungen sowie bei der Actinoiden-Lanthanoidentrennung. Eine ausreichend vollständige Abtrennung der Alphastrahler, zumindest in dem MAW scheint technisch durchführbar zu sein; allerdings wäre eine vollständigere Eliminierung der Spalterden von Curium wünschenswert.

Es wurden realistische Möglichkeiten demonstriert, die besonders bei der Endlagerung problematischen  $\alpha$ -Strahler des MAW zum Reprocessing bzw. HAW zurückzuführen. Hierdurch kann die Entsorgung der in dem KKW anfallenden radioaktiven Schadstoffe nicht unbeträchtlich verbessert werden.

7. LITERATURLISTE

- 1) Y. Marcus, M. Givon und M. Shilo  
Proc of the 3rd Int. Conf. on "The Peaceful uses of Atomic Energy"  
Geneva, 10, 588 (1965)
- 2) Y. Marcus  
J. Inorg. Nucl Chem., 28, 209 (1966)
- 3) Y. Marcus  
Radiochim. Acta, 8, 212 (1968)
- 4) Y. Marcus  
Coordin. Chem. Rev., 2, 195 (1967)
- 5) C. Keller  
"The Chemistry of the Transuranium Elements"  
Verlag Chemie, 1971
- 6) T. Sekine  
Acta Chem. Scand., 19, 1435 (1965)
- 7) M.S. Borisov, A.A. Elesin, I.A. Lebedev, V.T. Filimonov und G.N. Jakovlev  
Sov. Radiochem. (engl. Übersetzung), 8, 40 (1966)
- 8) B.M.L. Bansal, S.K. Patil und H.D. Sharma  
J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 993 (1964)
- 9) I. Grenthe  
Acta Chem. Scan., 16, 1695 (1962)
- 10) I. Grenthe  
Acta Chem. Scan., 16, 2300 (1962)
- 11) G.M. Nair  
Radiochim. Acta, 10, 116 (1968)
- 12) C. Keller und D. Fang  
Radiochim. Acta, 11, 123 (1969)
- 13) T. Taketatsu  
Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1573 (1962).

- 14) T. Taketatsu  
Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 549 (1963)
- 15) T. Taketatsu  
Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 906 (1964)
- 16) T. Taketatsu  
Talanta, 10, 1077 (1963)
- 17) T. Taketatsu  
Anal. Chim. Acta, 32, 40 (1965)
- 18) S. Misumi und T. Taketatsu  
J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 127 (1961)
- 19) S.E. Stephanou und R.A. Penneman  
J. Am. Chem. Soc., 74, 3701 (1952)
- 20) F.L. Moore  
Anal. Chem., 35, 715 (1963)
- 21) T.W. Newton  
ERDA Critical Review Series, TID-26506 (1975)
- 22) A. Ohyoshi, A. Jyo, T. Shinohara und E. Ohyoshi  
Radiochem. Radioanalyt. Lett., 6, 121 (1971)
- 23) A. Ohyoshi, A. Jyo, T. Kanaya und T. Shinohara  
Radiochem. Radioanalyt. Lett., 7, 7 (1971)
- 24) A. Ohyoshi, A. Jyo und T. Shinohara  
Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3057 (1971)
- 25) A.G. Rykov, V.A. Ermakov, G.A. Timofeev, V.M. Chistyakov, und G.N. Yakovlev  
Radiokhimiya, 13, 832 (1970); (engl. Übersetzung) Sov. Radiochem., 13, 858 (1970)
- 26) V.A. Ermakov, A.G. Rykov, G.A. Timofeev und G.N. Yakovlev  
Radiokhimiya, 13, 826 (1971); (engl. Übersetzung) Sov. Radiochem., 13, 851 (1971)
- 27) S.E. Stephanou, L.B. Asprey und R.A. Pennemann  
AECU, 925 (1950)

- 28) G.R. Hall und P.D. Herniman  
J. Chem. Soc., 2214, (1954)
- 29) S.R. Gunn  
UCRL 2541 (1954)
- 30) G.N. Jakovlev und V.N. Kasiakov  
Doklad. Nr. 676 (Bericht Nr. 676) The Int. Conf. on  
"The Peaceful Uses of Atomic Energy"  
Geneva, 4, 445 (1955)
- 31) H. Hall und T.L. Martin  
J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 296 (1957)
- 32) A.A. Zaitsev, V.N. Kosyakov, A.G. Rykov, Yu.P. Sobolev und G.N. Yakovlev  
Radiokhimiya, 2, Nr. 3, 339 (1960)
- 33) J.S. Coleman  
J. Inorg. Chem., 2, 53 (1963)
- 34) A.A. Zaitsev, V.N. Kosyakov, A.G. Rykov, Yu.P. Sobolev und G.N. Yakovlev  
Radiokhimiya, 7, 562 (1960)
- 35) S.R. Gunn und B.B. Cunningham  
J. Amer. Chem. Soc., 79, 1563 (1957)
- 36) L.B. Asprey und S.E. Stephanou  
USAEC Bericht AECU 924 (1950)
- 37) J.C. Hindmann  
Proc. of the 2nd Int. Conf. on  
"The Peaceful Uses of Atomic Energy"  
Geneva, 28, 349 (1958)
- 38) G. Schmuckler  
Talanta, 12, 281 (1965)
- 39) Sameh A. Ali  
KFK-Bericht Nr. 580 (1967)
- 40) A. Sonesson  
Acta Chem. Scand., 12, 165 (1958)

- 41) S. Fronaeus  
Svensk. Kem. Tidskr., 65, 19 (1953)
- 42) I. Grenthe  
Acta Chem. Scand., 17, 1814 (1963)
- 43) G.R. Choppin und J.A. Chopoorian  
J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 97 (1961)
- 44) I.A. Lebedev und G.N. Yakovlev  
Radiokhimiya, 3, 455 (1961); (engl. Übersetzung)  
Sov. Radiochemistry, 3, No. 4, 234 (1961)
- 45) J. Starý  
Talanta, 13, 421 (1966)
- 46) J. Starý  
Preprint JINR, Nr. 2000 (1965)
- 47) J. Starý  
Radiokhimiya, 8, 504 (1966); (engl. Übersetzung)  
Sov. Radiochemistry, 8, 467 (1966)
- 48) A.I. Moskvín, G. v. Khalkurin und A.D. Gel'man  
Sov. Radiochemistry, 4, 162 (1962)
- 49) J. Starý  
Radiokhimiya, 8, 509 (1966); (engl. Übersetzung)  
Sov. Radiochemistry, 8, 471 (1966)
- 50) I.A. Dubovenko und A.K. Babko  
Zhur. Neorg. Khim., 2, 808 (1957)
- 51) I.A. Lebedev, S.V. Pirozhkov und G.N. Yakovlev  
Radiokhimiya, 2, 549 (1960); (engl. Übersetzung)  
Sov. Radiochemistry, 2, Nr. 5, 39 (1960)
- 52) A.I. Moskvín, G.N. Khalturin und A.D. Gel'man  
Radiokhimiya 1, 141 (1959)
- 53) T. Sekine  
Acta Chem. Scand., 19, 1467 (1965)

- 54) E.R. Tompkino und S.W. Major  
J. Amer. Chem. Soc., 69, 2859 (1947)
- 55) G. Marcus  
Stud. Univ. Babes-Bolay, Ser. Chem., 11, 15 (1966)
- 56) J. Bayat  
KFK-Bericht Nr. 1291 (1970)
- 57) Sameh A. Ali  
AED Conf. 046-017 (1970)
- 58) B. Weaver und F.A. Kappelmann  
J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 263 (1968)
- 59) B. Weaver und F.A. Kappelmann  
ORNL-3559 (1964)
- 60) ORNL-3739 (1965)
- 61) J. Doležal und J. Novák  
Chem. Listy, 52, 582 (1958)
- 62) W. Kraak und W.A. Van der Heijden  
J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 221 (1966)
- 63) G.A. Burney  
Nucl. Appl., 4, 217 (1968)
- 64) P. Holcomb  
Analyt. Chem., 36, 2329 (1964)
- 65) J.R. Stokely und F.L. Moore  
Analyt. Chem., 39, 993 (1967)
- 66) F.L. Moore  
Analyt. Chem., 40, 2130 (1968)
- 67) V.P. Shilov, N.B. Nikolaevskii und N.N. Krot  
Radiokhimiya, 15, 871 (1973); (engl. Übersetzung)  
Sov. Radiochemistry, 15, 881 (1973)

- 68) F.S. Martin und G.L. Miles  
"Chemical Processing of Nuclear Fuels"  
Butterworths Scientific Publications
- 69) Sameh A. Ali  
O.S. No. 2306592 (1974)
- 70) Sameh A. Ali  
O.S. No. 2307369 (1974)
- 71) D.H. Gevantman und K.A. Kraus  
"The Transuranium Elements"  
Nat. Nucl. Energy Ser., Div. IV, 14 B, Paper 4, 16 (1949)
- 72) K.A. Kraus und G.E. Moore  
Ibid, Paper 4, 19 (1949)
- 73) W.F. Hillebrand, G.F. Lundell, H.A. Bright und J.I. Hoffmann  
"Applied Inorganic Analysis"  
Verlag John Wiley & Sons.

Tabelle 1: Stabilitätskonstante der Komplexe von Ce(III), Am(III) und Cm(III) mit einigen organischen Liganden

Ion	Ligand	Komplex	Methode	Medium	Log $\beta_1$	Literatur
Ce(III)	Acetat (Ac)	$Ce(Ac)^{2+}$	Elektrolyse	2 M $NaClO_4$	Log $\beta_1 = 1,68$	(40)
		$Ce(Ac)_2^+$ $Ce(Ac)_3$	Ionenaustauscher	1 M $NaClO_4$	Log $\beta_2 = 2,69$ Log $\beta_3 = 3,19$	
Am(III)	Acetat (Ac)	$Am(Ac)^{2+}$	Kationenaustauscher	0,5 M $ClO_4^-$	Log $\beta_1 = 1,99$	(9)
		$Am(Ac)_2^+$			Log $\beta_2 = 3,28$	
		$Am(Ac)_3$			Log $\beta_3 = 3,9$	
Cm(III)	Acetat (Ac)	$Cm(Ac)^{2+}$ $Cm(Ac)_2^+$	Kationenaustauscher	0,5 M $ClO_4^-$	Log $\beta_1 = 2,05$ Log $\beta_2 = 3,09$	(42)
Ce(III)	Laktat (Lact)	$Ce(Lact)^{2+}$	Elektrolyse	2,0 M $NaClO_4$	Log $\beta_1 = 2,33$	(43)
		$Ce(Lact)_2^+$			Log $\beta_2 = 4,10$	
		$Ce(Lact)_3$			Log $\beta_3 = 5,21$	
Am(III)	Laktat (Lact)	$Am(Lact)^{2+}$	Kationenaustauscher	u = 0,1 M	Log $\beta_1 = 2,77$	(44,45)
		$Am(Lact)_2^+$			Log $\beta_2 = 4,64$	
		$Am(Lact)_3$			Log $\beta_3 = 5,70$	
Cm(III)	Laktat (Lact)	$Cm(Lact)^{2+}$	Kationenaustauscher	u = 0,5 M	Log $\beta_1 = 2,78$	(44,45)
		$Cm(Lact)_2^+$			Log $\beta_2 = 4,54$	
		$Cm(Lact)_3$			Log $\beta_3 = 5,95$	

Ce(III)	Tartrat	$\text{Ce}(\text{Tar})_2^-$	-	$u = 0,06$	$\text{Log } \beta_2 = 6,32$	(46)
Am(III)	Tartrat	$\text{Am}(\text{Tart})_3^+$ $\text{Am}(\text{Tart})_2^-$	Extraktion	$u = 0,1 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_1 = 3,9$ $\text{Log } \beta_2 = 6,78$	(47)
Cm(III)	Tartrat	$\text{Cm}(\text{Tart})_2^-$	Extraktion	$u = 0,5 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_2 = 6,84$	(49)
Ce(III)	Oxalat	$\text{Ce}(\text{Ox})^+$	Löslichkeit	$2 \text{ M KNO}_3$	$\text{Log } \beta_1 = 6,05$ $\text{Log } \beta_2 = 8,82$	(50)
Am(III)	Oxalat	$\text{Am}(\text{Ox})^+$	Kationenaustauscher	$u = 0,2 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_1 = 5,99$	(51)
		$\text{Am}(\text{Ox})_2^-$	Kationenaustauscher	$u = 0,2 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_2 = 10,15$	
		$\text{Am}(\text{Ox})_2^-$	Kationenaustauscher	$1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$	$\text{Log } \beta_2 = 9,96$	(52)
		$\text{Am}(\text{Ox})^+$	Extraktion	$u = 1,0 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_1 = 4,63$	(53)
		$\text{Am}(\text{Ox})_2^-$	Extraktion	$u = 1,0 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_2 = 8,35$	
Cm(III)	Oxalat	$\text{Cm}(\text{Ox})^+$	Kationenaustauscher	$u = 0,2 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_1 = 5,96$	(51)
		$\text{Cm}(\text{Ox})_2^-$	Kationenaustauscher	$u = 0,2 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_2 = 10,15$	
Ce(III)	Citrat	$\text{CeH}_3(\text{Cit})^{2+}$	Kationenaustauscher	$u = 0,14 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_1 = 3,2$	(54)
Am(III)	Citrat	$\text{Am}(\text{Cit})$	Kationenaustauscher	$u = 1,0 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_1 = 7,11$	(48)
		$\text{Am}(\text{Cit})_2^{-3}$	Kationenaustauscher	$u = 1,0 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_2 = 14,0$	
Cm(III)	Citrat	$\text{Cm}(\text{Cit})_2^{-3}$	-	-	$\text{Log } \beta_2 = 10,20$	(55)
Am(III)	Iminodiacetat ( $\text{H}_2\text{L}$ )	$\text{AmL}^+$	Spektralphotometrie	$u = 0,1 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_1 = 7,37$	(56)
		$\text{AmL}_2^-$	Ionenaustauscher	$u = 0,1 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_2 = 12,39$	
Cm(III)	Iminodiacetat ( $\text{H}_2\text{L}$ )	$\text{CmL}^+$	Ionenaustauscher	$u = 0,1 \text{ M}$	$\text{Log } \beta_1 = 7,65$	(56)

Tabelle 2: Sorption des Americiums und Curiums aus Lösungen einiger Nitratsalze am Anionenaustauscher Dowex-1 (62)

Salz	Konzentration M	q		α Am/Cm
		Am	Cm	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	10,4	23	13	1,8
NaNO <sub>3</sub>	7,6	35	17	2,1
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,6	244	108	2,3
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,5	44	27	1,6
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,7	34	20	1,7
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	11,2	8	-	-
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7,5	297	144	2,1
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7,3	188	81	2,3
LiNO <sub>3</sub>	7,9	275	123	2,2
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7,4	45	28	1,6

Tabelle 3: Reduktionsmittel für Americium(VI) (67)

(Die Werte gelten für 25°C und molaren Anfangskonzentration zwischen  $2 \cdot 10^{-4}$  und  $10^{-3}$ )

Reduktionsmittel		Medium	Reaktionsrate	Endlösung	
Reagenz	Konzentration M			Am(V) %	Am(III) %
Oxalsäure	0,022	0,5 M HNO <sub>3</sub>	sehr schnell	56	44
	0,15	0,5 M HNO <sub>3</sub>	sehr schnell	57	43
	0,15	pH = 6,0	sehr schnell	57	43
Weinsäure	0,0025	0,5 M HNO <sub>3</sub>	t <sub>1/2</sub> = 3 min	64	36
	0,0025	pH = 4,0	t <sub>1/2</sub> = 10 sec	63	37
Citronensäure	0,0025	0,5 M HNO <sub>3</sub>	t <sub>1/2</sub> = 1 min	76	24
HCl	0,09	0,5 M HNO <sub>3</sub>	t <sub>1/2</sub> = 18 min	100	0
HCOOH	0,0025	pH = 4,0	t <sub>1/2</sub> = 10 min	100	0
HCHO	0,0024	0,1 M HNO <sub>3</sub>	t <sub>1/2</sub> = 2 min	100	0
Li <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,01	0,1 M HNO <sub>3</sub>	sehr schnell	100	0
NH <sub>2</sub> OH	0,0025	0,1 M HNO <sub>3</sub>	sehr schnell	100	0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0025	0,1 M HNO <sub>3</sub>	sehr schnell	100	0
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0025	0,1 M HNO <sub>3</sub>	sehr schnell	100	0

\*

Tabelle 4 siehe Seite 26

Tabelle 5: \* Verteilungskoeffizienten von Ce(III), Am(III) und Cm(III) in salpetersauren Lösungen an Dowex-A1 in Abhängigkeit vom pH-Wert

100 mg Harz (50-100 mesh) in 20 ml 0,1 M HNO<sub>3</sub>

Kontaktzeit = 24 Stunden

Temperatur = (20°C ± 0,2°C)

pH	q <sub>Ce</sub>	q <sub>Am</sub>	q <sub>Cm</sub>
1,02	<0,01	3,00	9,00
1,05	3,00	5,50	10,00
1,07	3,20	8,00	14,00
1,17	3,50	10,30	24,00
1,33	14,70	26,00	60,00
1,47	28,70	49,00	1,6 · 10 <sup>2</sup>
1,60	58,90	87,00	2,8 · 10 <sup>2</sup>
1,90	3,2 · 10 <sup>2</sup>	4,7 · 10 <sup>2</sup>	1,3 · 10 <sup>3</sup>
2,21	1,8 · 10 <sup>3</sup>	2,8 · 10 <sup>3</sup>	4,6 · 10 <sup>3</sup>
2,50	7,0 · 10 <sup>3</sup>	1,2 · 10 <sup>4</sup>	2,1 · 10 <sup>4</sup>
2,81	3,0 · 10 <sup>4</sup>	4,5 · 10 <sup>4</sup>	-

\* Die Tabellen 5 bis 31 sind tabellarische Darstellungen der einzelnen Versuchsergebnisse zu den Abbildungen 1 bis 27

Tabelle 6: Verteilungskoeffizienten von Ce(III) und Am(III) in salzsauren und schwefelsauren Lösungen an Dowex-AI in Abhängigkeit vom pH-Wert

100 mg Harz (50-100 mesh) in 20 ml 0,1 M HCl bzw.  $H_2SO_4$

Kontaktzeit = 24 Stunden

Temperatur =  $(20^{\circ}C \pm 0,2^{\circ}C)$

HCl			$H_2SO_4$		
pH	$q_{Ce}$	$q_{Am}$	pH	$q_{Ce}$	$q_{Am}$
1,20	6,00	8,00	1,23	<0,01	<0,01
1,37	7,70	21,00	1,25	<0,01	1,60
1,54	23,00	45,00	1,40	0,90	5,00
1,75	84,00	$1,5 \cdot 10^2$	1,53	2,70	8,40
2,07	$4,4 \cdot 10^2$	$6,2 \cdot 10^2$	1,68	7,40	13,80
2,40	$3,0 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^3$	1,85	16,40	29,90
2,75	$1,7 \cdot 10^4$	$3,2 \cdot 10^4$	1,96	35,70	61,70
			2,15	94,50	$1,6 \cdot 10^2$
			2,36	$2,3 \cdot 10^2$	$4,3 \cdot 10^2$
			2,65	$1,3 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$
			3,03	$7,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$

Tabelle 7: Verteilungskoeffizienten von Ce(III) und Am(III) an Dowex-Al bei einem pH-Wert von 2,6 in Abhängigkeit von der Ammoniumnitratkonzentration

100 mg Harz (50-100 mesh) in 20 ml wässriger Phase

Kontaktzeit = 24 Stunden

Temperatur = (20°C ± 0,2°C)

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ M	$q_{\text{Ce}}$	$q_{\text{Am}}$
0,5	$9,46 \cdot 10^3$	$1,34 \cdot 10^4$
0,8	$5,42 \cdot 10^3$	$8,10 \cdot 10^3$
1,5	$3,20 \cdot 10^3$	$4,88 \cdot 10^3$
2,0	$2,58 \cdot 10^3$	$4,38 \cdot 10^3$
3,0	$1,91 \cdot 10^3$	$3,26 \cdot 10^3$
4,0	$1,45 \cdot 10^3$	$2,75 \cdot 10^3$
5,0	$7,99 \cdot 10^2$	$1,84 \cdot 10^3$
6,0	$8,54 \cdot 10^2$	$1,45 \cdot 10^3$

Tabelle 8: Verteilungskoeffizienten von Ce(III) und Am(III) an Dowex-A1 bei einem pH-Wert von 2,6 in Abhängigkeit von der Ammoniumchloridkonzentration

100 mg Harz (50-100 mesh) in 20 ml wässriger Phase

Kontaktzeit = 24 Stunden

Temperatur = (20°C ± 0,2°C)

NH <sub>4</sub> Cl M	q <sub>Ce</sub>	q <sub>Am</sub>
0,5	6,14 · 10 <sup>3</sup>	9,70 · 10 <sup>3</sup>
1,0	2,77 · 10 <sup>3</sup>	5,29 · 10 <sup>3</sup>
1,5	1,63 · 10 <sup>3</sup>	2,60 · 10 <sup>3</sup>
2,0	1,37 · 10 <sup>3</sup>	2,50 · 10 <sup>3</sup>
2,5	1,32 · 10 <sup>3</sup>	2,06 · 10 <sup>3</sup>
3,0	1,22 · 10 <sup>3</sup>	1,90 · 10 <sup>3</sup>
3,5	1,15 · 10 <sup>3</sup>	1,83 · 10 <sup>3</sup>
4,0	1,21 · 10 <sup>3</sup>	2,04 · 10 <sup>3</sup>
4,5	1,30 · 10 <sup>3</sup>	2,20 · 10 <sup>3</sup>
5,0	1,63 · 10 <sup>3</sup>	2,46 · 10 <sup>3</sup>

Tabelle 9: Verteilungskoeffizienten von Ce(III) und Am(III) in 5 M Ammoniumchloridlösung an Dowex-A1 in Abhängigkeit vom pH-Wert

100 mg Harz (50-100 mesh) in 20 ml 5 M Ammoniumchlorid-lösung

Kontaktzeit = 24 Stunden

Temperatur =  $(20^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C})$

pH	$q_{\text{Ce}}$	$q_{\text{Am}}$
1,30	<0,01	7,50
1,60	<0,10	40,20
1,90	75,20	$2,43 \cdot 10^2$
2,20	$4,62 \cdot 10^2$	$8,81 \cdot 10^2$
2,65	$1,31 \cdot 10^3$	$2,35 \cdot 10^3$
3,00	$3,80 \cdot 10^3$	$7,42 \cdot 10^3$
3,60	$1,17 \cdot 10^4$	$1,80 \cdot 10^4$
4,30	$2,80 \cdot 10^4$	$3,36 \cdot 10^4$

Tabelle 10: Verteilungskoeffizienten von Ce(III) und Am(III) in 5 M Ammoniumnitratlösung  
in Abhängigkeit vom pH-Wert an Dowex-A1, Dowex-50 und Dowex-1

100 mg Harz (50-100 mesh) in 20 ml 5 M Ammoniumnitratlösung

Kontaktzeit = 24 Stunden

Temperatur = (20°C ± 0,2°C)

Dowex-A1			Dowex-50			Dowex-1		
pH	q <sub>Ce</sub>	q <sub>Am</sub>	pH	q <sub>Ce</sub>	q <sub>Am</sub>	pH	q <sub>Ce</sub>	q <sub>Am</sub>
1,40	11,03	26,75	1,00	3,06	9,34	1,20	23,68	85,39
2,10	4,50 · 10 <sup>2</sup>	6,70 · 10 <sup>2</sup>	1,30	5,05	12,49	1,40	11,39	77,60
2,60	1,15 · 10 <sup>3</sup>	1,72 · 10 <sup>3</sup>	1,60	16,87	25,39	1,90	2,60	74,80
3,20	2,41 · 10 <sup>3</sup>	3,28 · 10 <sup>3</sup>	2,40	29,49	43,79	2,40	<0,01	64,99
3,60	3,77 · 10 <sup>3</sup>	4,37 · 10 <sup>3</sup>	3,20	34,65	45,01	2,50	<0,01	60,69
4,00	4,00 · 10 <sup>3</sup>	5,75 · 10 <sup>3</sup>				2,70	<0,01	60,00
						2,80	<0,01	65,00

Tabelle 11: Verteilungskoeffizienten von Ce(III) und Am(III) in je 20 ml 0,1 M Oxal-, Wein- und Citronensäure an 100 mg Dowex-Al (50-100 mesh) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Kontaktzeit = 24 Stunden

Temperatur = (20°C  $\pm$  0,2°C)

Oxalsäure			Weinsäure			Citronensäure		
pH	q <sub>Ce</sub>	q <sub>Am</sub>	pH	q <sub>Ce</sub>	q <sub>Am</sub>	pH	q <sub>Ce</sub>	q <sub>Am</sub>
1,32	8,3 · 10 <sup>2</sup>	7,3 · 10 <sup>2</sup>	2,25	75,60	69,70	2,33	56,20	55,20
3,06	1,6 · 10 <sup>3</sup>	1,3 · 10 <sup>3</sup>	3,10	5,88 · 10 <sup>2</sup>	3,88 · 10 <sup>2</sup>	3,15	1,6 · 10 <sup>2</sup>	1,4 · 10 <sup>2</sup>
3,50	7,7 · 10 <sup>2</sup>	6,4 · 10 <sup>2</sup>	4,00	1,88 · 10 <sup>2</sup>	1,27 · 10 <sup>2</sup>	3,75	43,00	24,00
4,00	2,0 · 10 <sup>2</sup>	1,6 · 10 <sup>2</sup>	4,50	60,00	40,00	4,02	11,00	8,40
5,05	79,80	46,00				5,00	6,40	3,62

Tabelle 12: Verteilungskoeffizienten von Ce(III) und Am(III) in 20 ml 1 M Milchsäure  
an 100 mg Dowex-Al (50-100 mesh) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Kontaktzeit = 24 Stunden

Temperatur = (20°C ± 0,2°C)

pH	1,75	2,00	2,05	2,20	2,37	2,50	2,70	3,12
q <sub>Ce</sub>	14,44	53,39	54,78	96,78	168,46	245,20	241,15	175,48
q <sub>Am</sub>	13,60	28,20	39,45	66,07	103,85	152,64	146,35	86,28

Tabelle 13: Verteilungskoeffizienten von Ce(III) und Am(III) bei einem pH-Wert von  $3 \pm 0,1$  an Dowex-A1 (50-100 mesh) in Abhängigkeit der Weinsäurekonzentration

Kontaktzeit = 24 Stunden

Temperatur =  $(20^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C})$

Weinsäure M	$q_{\text{Ce}}$	$q_{\text{Am}}$
0,01	$3,00 \cdot 10^4$	$2,27 \cdot 10^4$
	$3,60 \cdot 10^4$	$2,25 \cdot 10^4$
0,05	$2,30 \cdot 10^3$	$1,05 \cdot 10^3$
	$2,20 \cdot 10^3$	$1,19 \cdot 10^3$
0,10	$5,42 \cdot 10^2$	$3,30 \cdot 10^2$
	$5,69 \cdot 10^2$	$3,50 \cdot 10^2$

Tabelle 14: Verteilungskoeffizienten von Ce(III), Eu(III), Am(III) und Cm(III) in 20 ml  $10^{-3}$  M DTPA an 1,0 g Dowex-Al (50-100 mesh) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Kontaktzeit = 24 Stunden

Temperatur =  $(20^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C})$

pH	$q_{\text{Ce}}$	pH	$q_{\text{Eu}}$	pH	$q_{\text{Am}}$	pH	$q_{\text{Cm}}$
1,50	21	2,0	7,04	2,35	3,60	2,2	2,40
1,72	75	2,2	10,20	2,60	2,20	2,6	1,28
1,92	155	2,6	7,24	2,67	1,20	2,8	0,94
2,24	180	2,8	5,00	3,28	0,40	3,0	0,55
2,53	130	3,0	2,46	3,45	0,23	3,1	0,42
2,68	95	3,1	1,93				
3,20	38						
3,45	24						
3,83	13						
3,90	8						

Tabelle 15: Verteilungskoeffizienten von Ce(III), Eu(III), Am(III) und Cm(III) in 20 ml milchsaurer Lösung von DTPA an 1,0 g Dowex-Al (50-100 mesh) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Kontaktzeit = 24 Stunden

Temperatur = (20°C + 0,2°C)

DTPA Konzentration = 10<sup>-3</sup>

Milchsäurekonzentration = 1,0 M

pH	q <sub>Ce</sub>	pH	q <sub>Eu</sub>	pH	q <sub>Am</sub>	pH	q <sub>Cm</sub>
1,80	19,79	2,40	6,52	2,10	1,35	2,20	0,92
				2,30	0,75 1,10		
2,05	45,00	2,60	3,44			2,35	0,53
2,15	72,10	2,80	2,00	2,45	0,35 0,55	2,45	0,36
2,37	54,23	3,00	0,95			2,60	0,23
2,55	42,46	3,20	0,50	2,60	0,24 0,32	2,80	0,13
2,70	27,22						
3,13	3,60						
3,30	2,62						

Tabelle 16: Cm(III)-Trennfaktoren von Ce(III), Eu(III) und Am(III) in Lösung von DTPA an Dowex-A1 (50-100 mesh) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Harzmenge = 1,0 g  
Lösungsvolumen = 20 ml  
Kontaktzeit = 24 Stunden  
Temperatur = (20°C ± 0,2°C)  
DTPA-Konzentration = 10<sup>-3</sup> M.

pH	Trennfaktor $\alpha$		
	Ce/Cm	Eu/Cm	Am/Cm
2,20	60,00	3,66	1,50
2,40	70,00	5,00	1,40
2,60	77,00	5,38	1,38
2,80	87,50	5,62	1,37
3,00	96,00	5,00	1,24
3,20	104,00	4,70	1,17

Tabelle 17: Cm(III)-Trennfaktoren von Ce(III), Eu(III) und Am(III) in Lösungen von DTPA und Milchsäure an Dowex-A1 (50-100 mesh) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Harzmenge = 1,0 g  
 Lösungsvolumen = 20 ml  
 Kontaktzeit = 24 Stunden  
 Temperatur = (20°C + 0,2°C)  
 DTPA-Konzentration = 10<sup>-3</sup> M  
 Milchsäurekonzentration = 1,0 M

pH	Trennfaktor $\alpha$		
	Ce/Cm	Eu/Cm	Am/Cm
2,20	88,0	-	1,41
2,40	111,0	14,0	1,33
2,60	117,	14,1	1,25
2,80	116,0	14,6	1,07
3,00	116,6	16,6	1,10

Tabelle 18: Eluierte prozentuale Menge von Eu(III) und Cm(III) aus einer Dowex-Al-Säule  
in Abhängigkeit von der Eluatfraktion

Elutionslösung	=	$10^{-3}$ M DTPA	Säulenlänge	=	200 mm
pH der Elutionslösung	=	2,6	Innerer Durchmesser der Säule	=	20 mm
Fraktionsvolumen	=	5,0 ml	Temperatur	=	$20^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$
gesamtes Elutionsvolumen	=	150 ml			

Fraktion Nr.	Eluierte Menge %		Fraktion Nr.	Eluierte Menge %	
	Eu(III)	Cm(III)		Eu(III)	Cm(III)
1	0,0	0,0	16	1,10	7,45
2	0,0	0,0	17	1,30	7,40
3	0,0	0,0	18	1,53	7,25
4	0,0	0,0	19	1,65	6,60
5	0,0	0,0	20	2,00	5,53
6	0,0	0,0	21	2,00	3,80
7	0,0	1,50	22	1,85	2,85
8	0,20	2,75	23	1,70	2,43
9	0,30	3,95	24	1,60	1,90
10	0,50	5,02	25	1,45	1,45
11	0,65	5,42	26	1,30	1,25
12	0,75	5,85	27	1,20	1,05
13	0,80	6,43	28	1,10	0,83
14	0,83	6,75	29	1,05	0,65
15	0,92	7,22	30	1,05	0,45

Tabelle 19: Verteilungskoeffizienten von Ce(III), Pm(III), Eu(III), Am(III) und Cm(III) an Dowex-Al (50-100 mesh) in Abhängigkeit der Natriumkarbonatkonzentration

Harzmenge = 100 mg  
 Lösungsvolumen = 20,0 ml

Kontaktzeit = 24 Stunden  
 Temperatur = (20°C ± 0,2°C)

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ M	$q_{\text{Ce}}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ M	$q_{\text{Pm}}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ M	$q_{\text{Eu}}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ M	$q_{\text{Am}}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ M	$q_{\text{Cm}}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2,21 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2,80 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-2}$	$1,50 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,62 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,80 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-2}$	$4,01 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2,02 \cdot 10^4$
$2 \cdot 10^{-2}$	$1,64 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^{-1}$	$2,40 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2,50 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3,80 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1,80 \cdot 10^4$
$3 \cdot 10^{-2}$	90,20	1,00	$1,18 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^{-1}$	$3,20 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{-2}$	$3,50 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,50 \cdot 10^4$
$4 \cdot 10^{-2}$	47,20	1,50	28,00	1,00	$1,50 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2,80 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^4$
$5 \cdot 10^{-2}$	39,00	2,00	6,97	2,00	17,70	$2 \cdot 10^{-1}$	$1,80 \cdot 10^4$	1,00	$1,00 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-1}$	33,41			3,00	3,00	$5 \cdot 10^{-1}$	$5,50 \cdot 10^3$	1,50	$2,04 \cdot 10^2$
$2 \cdot 10^{-1}$	30,20			4,00	0,60	1,00	$2,90 \cdot 10^2$	2,00	45,00
$5 \cdot 10^{-1}$	22,29					1,50	50,00	2,50	22,00
1,00	16,60					2,00	18,00	3,00	13,01
1,50	9,00					2,25	10,00		
2,00	0,90					3,00	6,30		
2,25	<0,01					4,00	1,00		
3,00	<0,01								
4,00	<0,01								

Tabelle 20: Eluierte Menge in Prozent von Ce(IV) und Am(III) aus einer Dowex-Al-Säule in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen

Elutionslösung = 0,2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>  
Fraktionsvolumen = 5,0 ml  
gesamtes Volumen = 45,0 ml  
der Elutionslösung  
Säulenlänge = 100 mm  
Säulendurchmesser = 7,0 mm  
Temperatur = (20°C ± 0,2°C)

Fraktions Nr.	Eluierte Menge %	
	Ce(III)	Am(III)
1	5,50	0,0
2	22,80	0,0
3	42,46	0,0
4	17,32	0,0
5	5,00	0,0
6	2,40	0,0
7	2,00	<0,001
8	1,50	<0,001
9	1,0	<0,001

Tabelle 21: Verteilungskoeffizienten von Ce(IV) und Am(III) an Dowex-Al (50-100 mesh) in Abhängigkeit von der Natriumkarbonatkonzentration

Harzmenge = 100 mg  
 Lösungsvolumen = 20,0 ml  
 Kontaktzeit = 24 Stunden  
 Temperatur = (20°C ± 0,2°C)

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ M	$q_{\text{Ce}}$	$q_{\text{Am}}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$7,02 \cdot 10^3$	$2,60 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-2}$	$6,99 \cdot 10^3$	$2,42 \cdot 10^3$
$5 \cdot 10^{-2}$	$4,50 \cdot 10^3$	$1,80 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-1}$	$2,68 \cdot 10^3$	$1,20 \cdot 10^3$
$2,4 \cdot 10^{-1}$	$2,00 \cdot 10^3$	$2,30 \cdot 10^2$
$5,0 \cdot 10^{-1}$	$6,60 \cdot 10^2$	55,30
1,00	62,50	7,50
2,00	8,58	2,60
2,25	3,30	-

Tabelle 22: Verteilungskoeffizienten von Np(V), Am(III) und Americium in oxidierender Lösung an Dowex-Al (50-100 mesh) unter den in der Tabelle angegebenen Bedingungen in Abhängigkeit von der Natriumkarbonatkonzentration

je 100 mg Harz in 20,0 ml wässriger Phase

Bedingungen	Temp.: 20°C Kontakt- 24 h zeit:	Temp.: 20°C Kontakt- 24 h zeit:	Temp. $\approx$ 2°C Kontakt- 15 min zeit:	Temp. $\approx$ 2°C Kontakt- 15 min zeit:
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> M	<sup>q</sup> Np(V)	<sup>q</sup> Am(III)	<sup>q</sup> Am(III)	<sup>q</sup> Am (oxid.)
5 · 10 <sup>-3</sup>	5,50 · 10 <sup>3</sup>	4,0 · 10 <sup>4</sup>		
1 · 10 <sup>-2</sup>	4,50 · 10 <sup>3</sup>	4,0 · 10 <sup>4</sup>		
5 · 10 <sup>-2</sup>	2,30 · 10 <sup>3</sup>	3,5 · 10 <sup>4</sup>		
1 · 10 <sup>-1</sup>	2,00 · 10 <sup>3</sup>	2,8 · 10 <sup>4</sup>	7,5 · 10 <sup>2</sup>	6,0 · 10 <sup>2</sup>
2 · 10 <sup>-1</sup>	8,50 · 10 <sup>2</sup>	1,8 · 10 <sup>4</sup>	6,0 · 10 <sup>2</sup>	5,2 · 10 <sup>2</sup>
5 · 10 <sup>-1</sup>	24,00	5,5 · 10 <sup>3</sup>	2,6 · 10 <sup>2</sup>	2,2 · 10 <sup>2</sup>
7,5 · 10 <sup>-1</sup>	-	-	1,3 · 10 <sup>2</sup>	1,5 · 10 <sup>2</sup>
1,00	1,00	2,9 · 10 <sup>2</sup>	43,0	52,0
1,50	0,20	50,0	9,10	13,5
2,00	<0,1	18,0	5,5	3,4
2,25	<0,1	10,0		
3,00	<0,1	6,0		

Tabelle 23: Verteilungskoeffizienten von Am(V) und Cm(III) an Dowex-Al (50-100 mesh) in salpetersauren Lösungen (Konzentration = 0,01 M) in Abhängigkeit von der Harzmenge

Lösungsvolumen = 5,0 ml  
Kontaktzeit = 5,0 Minuten  
pH = 2,7 - 2,8  
Temperatur =  $\sim 2^{\circ}\text{C}$   
Ammoniumperoxidisulphatkonzentration = 0,04 M

Harzgewicht mg	20	30	40	50	75	100
$q_{\text{Cm(III)}}$	75	160,5	191,8	239,8	325,6	430,5
$q_{\text{Am(V)}}$	15,6	19,5	22,0	25	35	39

Tabelle 24: Verteilungskoeffizienten von Am(V) an Dowex-Al (50-100 mesh) in salpetersauren Lösungen (Konzentration = 0,01 M) bei Zimmertemperatur (20°C) sowie bei Eiskühlung in Abhängigkeit von der Harzmenge

Lösungsvolumen = 5,0 ml  
Kontaktzeit = 5,0 Minuten  
pH = 2,7 - 2,8  
Ammoniumperoxidisulfat-  
konzentration = 0,04 M

Harzgewicht mg	20	30	40	50	75	100
$q_{\text{Am(v)}}$ bei 20°C	50	62,8	113,8	166	207	231
$q_{\text{Am(v)}}$ bei 2°C	15,6	19,5	22,0	25	35	39

Tabelle 25: Verteilungskoeffizienten von Am(V) und Cm(III) an Dowex-Al (50-100 mesh) in salpetersaurer Lösung (Konzentration = 0,01 M) bei einem pH-Wert von 2,7 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit

20 mg Harz in 5,0 ml Lösung

Ammoniumperoxidisulphat- = 0,04 M  
konzentration:

Temperatur: =  $\sim 2^{\circ}\text{C}$

Zeit min	1	5	10	15	25	30
$q_{\text{Am(V)}}$	11	12,48	15,0	16,00	17,00	18,00
$q_{\text{Cm(III)}}$	-	65	78	84	100	135

Tabelle 26: Verteilungskoeffizienten von Am(V) und Cm(III) an Dowex-Al (50-100 mesh) in salpetersaurer Lösung (Konzentration = 0,01 M) in Abhängigkeit vom pH-Wert

20 mg Harz in 5,0 ml 0,01 M HNO<sub>3</sub>

Kontaktzeit = 5 Minuten

Temperatur = ~ 2°C

Ammoniumperoxidi- = 0,04 M  
sulphatkonzentration

pH	q <sub>Am(V)</sub>	pH	q <sub>Cm(III)</sub>
2,5	9,00	2,10	20
2,6	10,00	2,30	50
2,7	12,48	2,65	60
2,9	20,60	2,80	80
3,1	21,00	2,90	160
3,2	32,00	3,10	250
3,4	35,00	3,20	725
3,5	35,00	3,40	757

Tabelle 27: Trennfaktoren für Cm(III) / Am(V) aus Abbildung 22 an Dowex-A1 (50-100 mesh) in 0,01 M salpetersaurer Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert

20 mg Harz in 5,0 ml Lösung

Kontaktzeit = 5,0 Minuten

Temperatur =  $\sim 2^{\circ}\text{C}$

Ammoniumperoxydisulphatkonzentration = 0,04 M

pH	2,50	2,70	2,90	3,10	3,20
$\alpha$	6,11	7,21	7,77	11,90	22,66

Tabelle 28: Verteilungskoeffizienten von Np(V), Pu(V), Pu(VI), Am(V), Am(VI) und Cm(III) an 20 mg Dowex-Al in 5 ml 0,01 M Salpetersäure in Abhängigkeit vom pH-Wert

Kontaktzeit = 5 Minuten

Temperatur =  $\sim 2^{\circ}\text{C}$

pH	$q_{\text{Np(V)}}$	pH	$q_{\text{Pu(V)}}$	pH	$q_{\text{Pu(VI)}}$	pH	$q_{\text{Am(V)}}$	pH	$q_{\text{Am(VI)}}$	pH	$q_{\text{Cm(III)}}$
2,40	2,0	2,60	6	2,50	24	2,50	7,00	2,60	34	2,30	50
2,55	3,0	2,75	10	2,75	34	2,60	10,00	2,75	40	2,50	50
2,70	3,5	2,85	14	3,00	50	2,70	12,48	3,00	53	2,65	60
2,90	4,0	3,10	14	3,25	55	2,90	20,60	3,25	60	2,85	80
3,20	7,0	3,55	33	3,70	75	3,10	21,00	3,60	83	2,95	160
3,65	20,0	4,00	50	4,00	108	3,25	32,00	4,00	110	3,10	250
4,00	30,0					3,40	35,00				
						3,50	35,00				

Tabelle 29: Durchgelaufene Menge in Prozenten von Am(V) und Cm(III) bei Verwendung von mit Dowex-Al gefüllten Säulen bei verschiedenen pH-Werten und Harzmengen nach dem Waschen mit verdünnter Salpetersäure

Volumen der Waschlösung = 35 ml  
 Temperatur der Säule u. Waschlösung =  $\sim 2^{\circ}\text{C}$

Säulendurchmesser = 7 mm

Oxidationsdurchführung bei pH = 1,5

Harzgewicht g	0,5		1,0		1,5		2,0	
	Durch- lauf pH	Am(V) %	Cm(III) %	Am(V) %	Cm(III) %	Am(V) %	Cm(III) %	Am(V) %
2,5	96,5	78,07	90,22	59,29	86,61	37,07	83,8	14,97
2,75	86,22	21,55	85,47	10,96	83,84	6,89	82,02	1,07
2,85	84,10	15,03	80,36	8,13	79,05	5,1	76,31	0,35
3,1	75,95	4,49	75,73	2,35	-	-	73,04	0,08

Oxidationsdurchführung bei pH = 2,5

3,0	99,53	6,33	99,01	3,51	98,82	2,80	98,51	0,11
-----	-------	------	-------	------	-------	------	-------	------

Tabelle 30: Durchgelaufene Menge Am(V) und Cm(III) in Prozenten durch mit denselben Mengen Dowex-Al gefüllten Säulen bei verschiedenen pH-Werten in Abhängigkeit vom Volumen der Waschlösung

Zugabelösung = 20 µg Am(V) und 20 µg Cm(III) in verdünnter Salpetersäure  
(0,01 M) und 0,04 M(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Fraktionsvolumen = 5,0 ml

Säulendurchmesser = 7 mm

Säulenlänge = 25 mm

Temperatur = ~ 2°C

Frak. Nr.	pH 2,3		2,5		2,8		3,1	
	Durchgelaufene Menge in %		Durchgelaufene Menge in %		Durchgelaufene Menge in %		Durchgelaufene Menge in %	
	Am(V)	Cm(III)	Am(V)	Cm(III)	Am(V)	Cm(III)	Am(V)	Cm(III)
1 (10 ml)	-	-	0,14	0,46	0,22	0,11	0,13	0,46
2 ( 5 ml)	23,98	15,35	19,44	18,44	21,42	4,33	20,59	2,94
3 ( 5 ml)	43,62	40,56	44,32	42,74	40,0	11,4	28,33	1,03
4 ( 5 ml)	24,70	24,89	26,19	13,32	19,27	4,91	15,45	<0,05
5 ( 5 ml)	3,25	5,62	2,73	1,46	3,05	0,78	5,13	<0,05
6 ( 5 ml)	0,67	1,36	0,86	0,97	1,38	0,13	1,55	<0,05
7 ( 5 ml)	0,40	0,95	0,45	0,68	0,88	0,05	0,9	<0,005

Tabelle 31: Durchlauf von Am(V) und Cm(III) in Prozenten durch Säulen, die verschiedene Mengen Dowex-A1 enthielten bei einem pH-Wert von 2,75 in Abhängigkeit vom Volumen der Waschlösung

Zugabelösung = 20 µg Am(V) und 20 µg Cm(III) in verdünnter Salpetersäure (0,01 M) und 0,04 M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$   
 Waschlösung = verdünnte Salpetersäure  
 pH der Waschlösung = 2,75  
 Fraktionsvolumen = 5,0 ml  
 Säulendurchmesser = 7 mm  
 Temperatur =  $\sim 2^\circ\text{C}$

Frak. Nr.	0,5 g (2,5 cm)		1,0 g (5,0 cm)		1,5 g (7,5 cm)		2,0 g (10,0 cm)	
	Durchlauf %		Durchlauf %		Durchlauf %		Durchlauf %	
	Am(V)	Cm(III)	Am(V)	Cm(III)	Am(V)	Cm(III)	Am(V)	Cm(III)
1 (10 ml)	0,22	0,10	0,10	0,19	-	0,17	-	0,08
2 ( 5 ml)	21,42	4,33	10,41	0,44	8,5	0,41	8,16	0,10
3 ( 5 ml)	40,0	11,40	35,62	3,35	32,72	2,07	31,64	0,12
4 ( 5 ml)	19,27	4,91	29,33	2,27	27,94	1,57	26,07	0,16
5 ( 5 ml)	3,05	0,78	6,88	1,28	10,51	1,03	9,56	0,03
6 ( 5 ml)	1,5	0,13	1,9	0,82	2,20	0,62	2,77	0,03
7 ( 5 ml)	0,88	-	1,5	0,66	1,43	0,42	1,55	0,02
8 ( 5 ml)	-	-	1,5	0,64	1,42	0,30	1,50	0,02

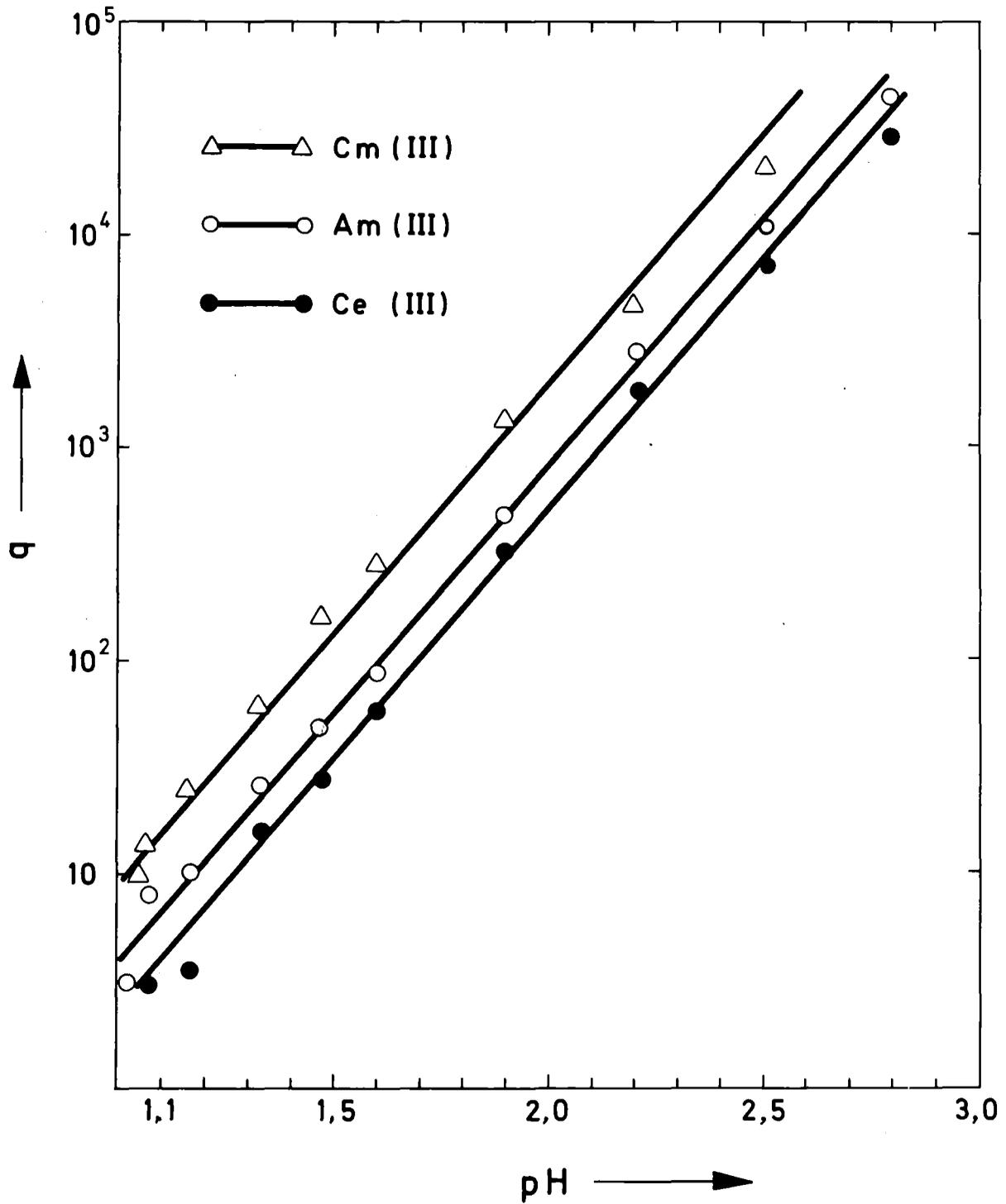


Abbildung 1: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Ce(III), Am(III) und Cm(III) an Dowex-Al vom pH-Wert der salpetersauren Lösung

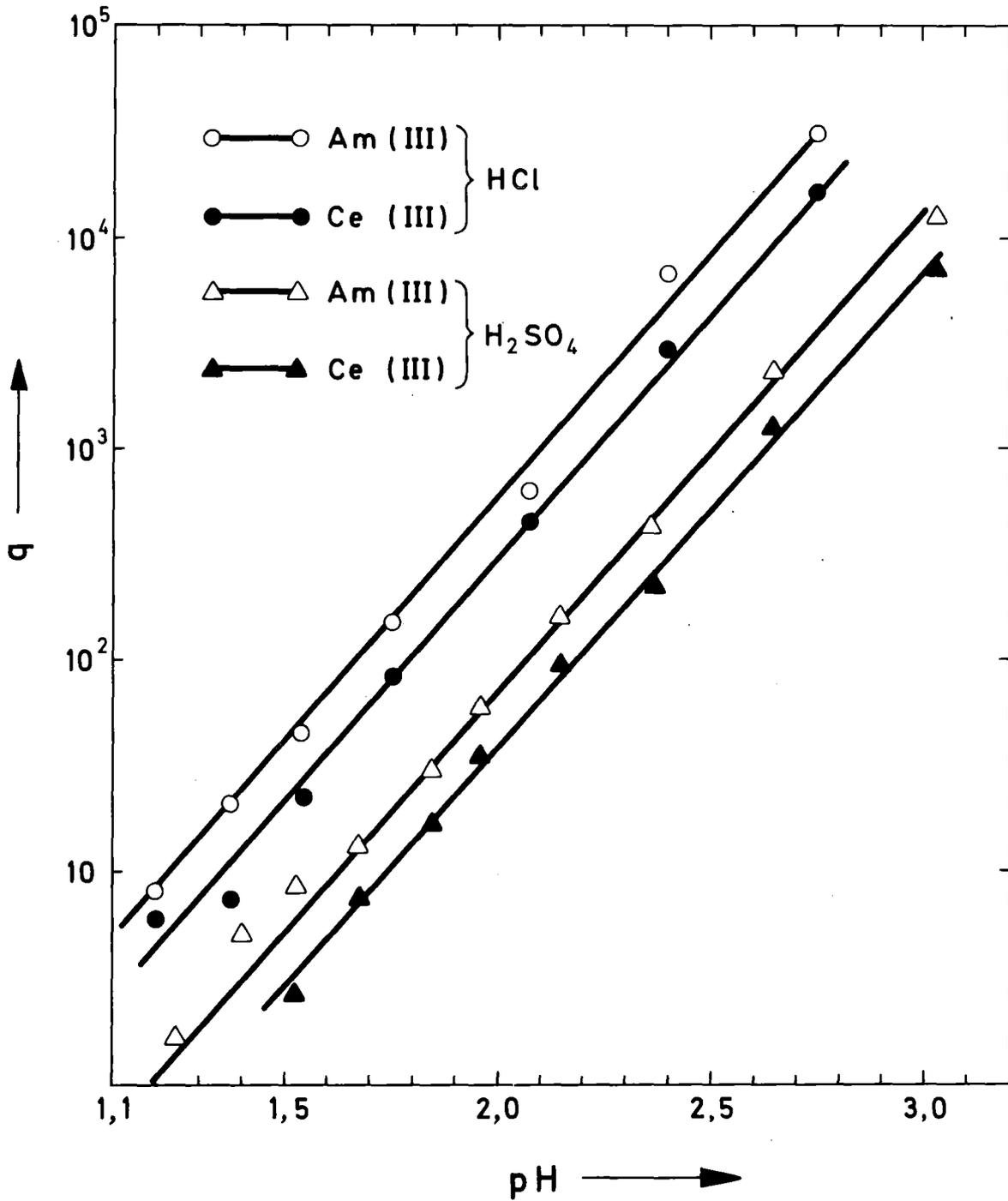


Abbildung 2: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Ce(III) und Am(III) an Dowex-Al vom pH-Wert der salz- und schwefelsauren Lösungen

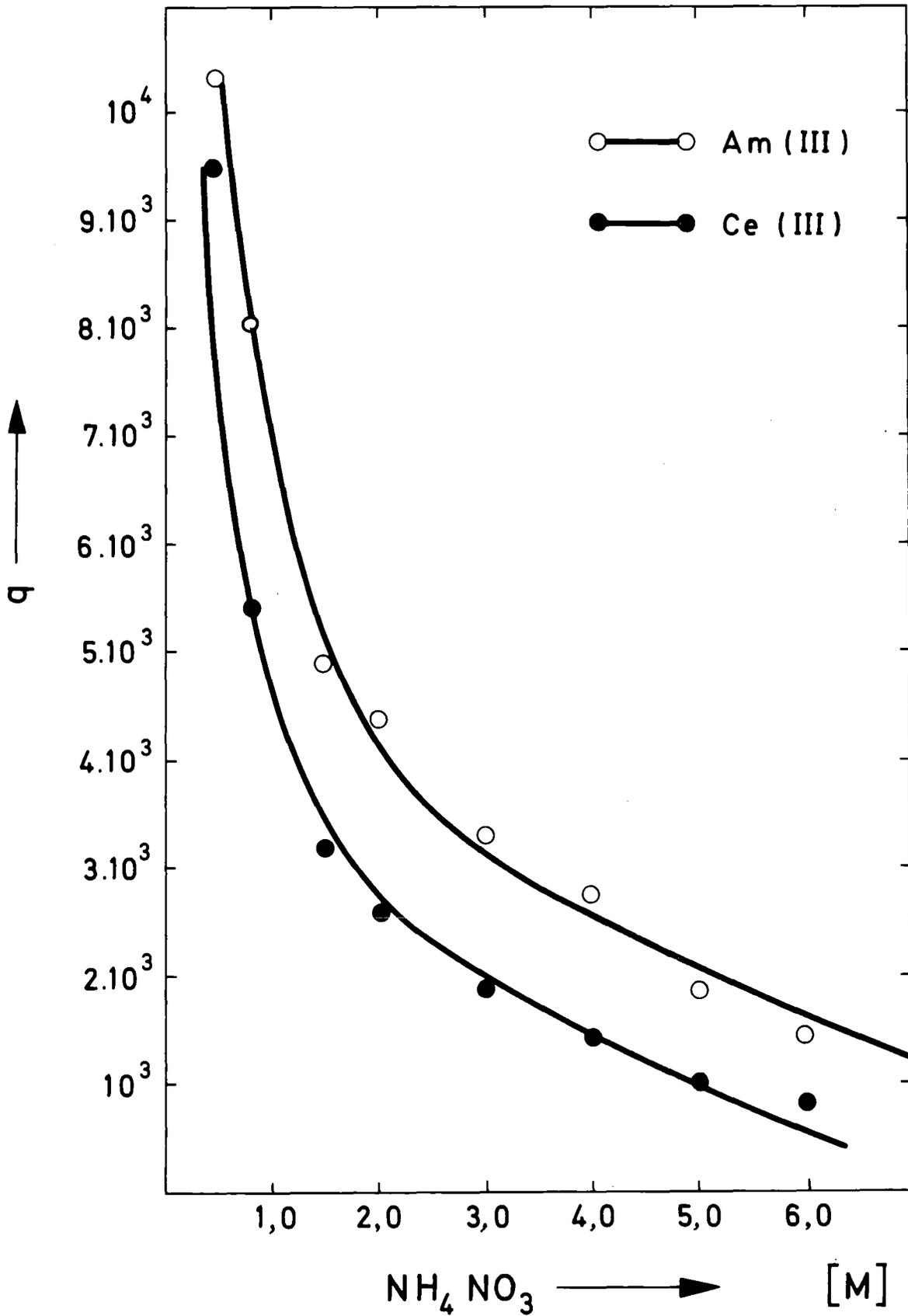


Abbildung 3: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Ce(III) und Am(III) an Dowex-Al von der Molarität des  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  bei einem pH-Wert von 2.6

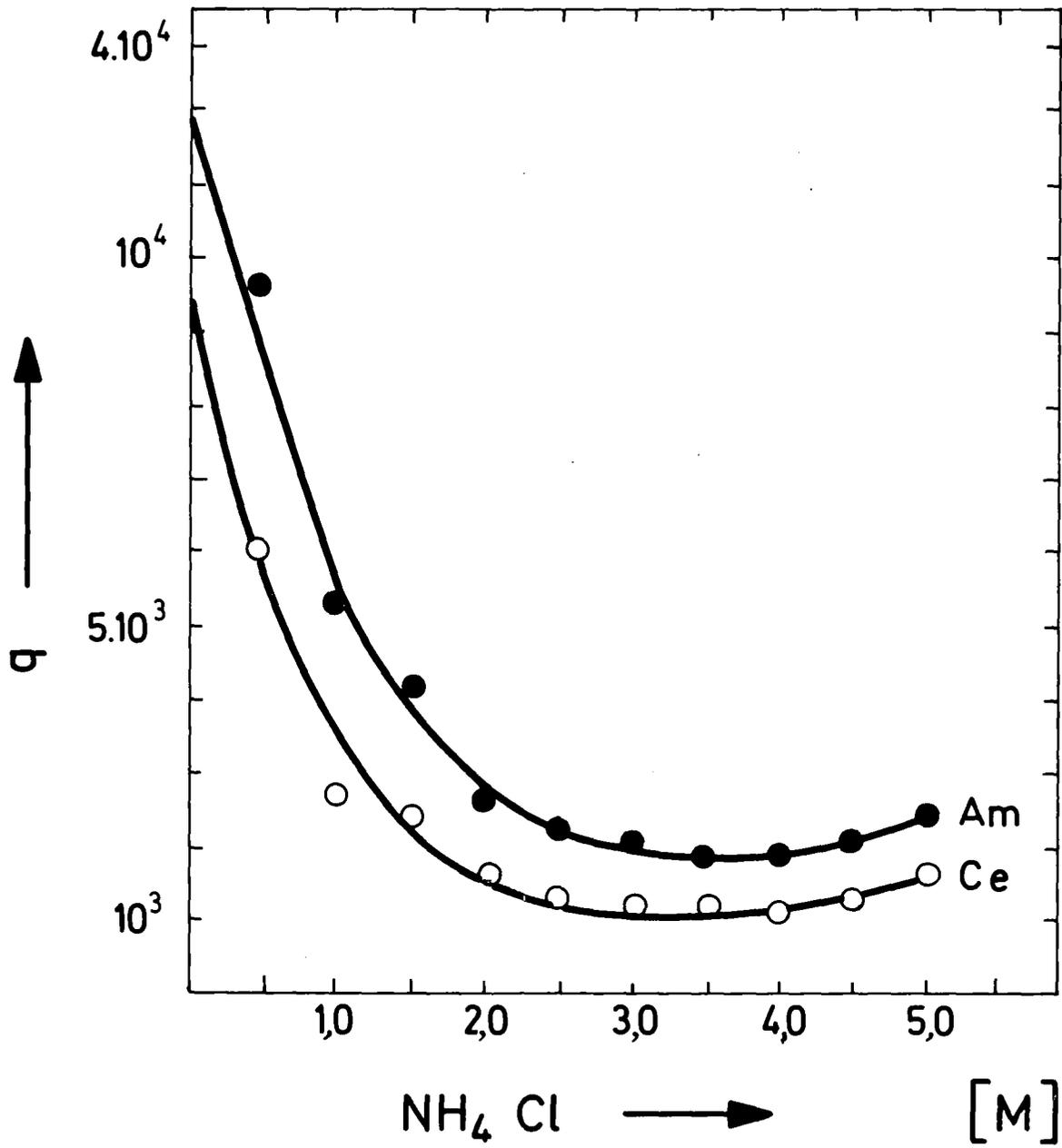


Abbildung 4: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Ce(III) und Am(III) an Dowex-Al von der Molarität des  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bei einem pH-Wert von 2.6

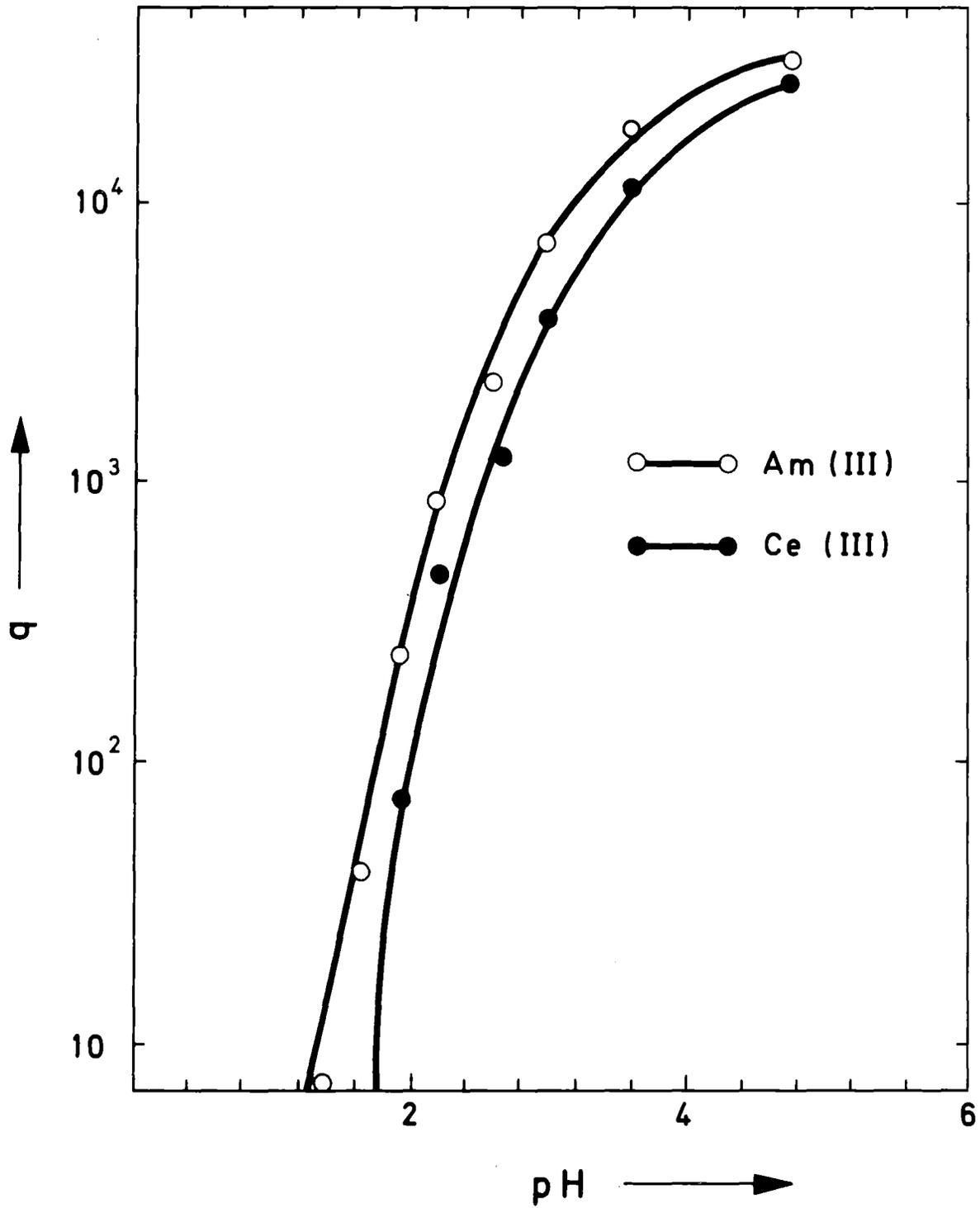


Abbildung 5: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Ce(III) und Am(III) an Dowex-Al vom pH-Wert in fünf-molaren Lösungen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$

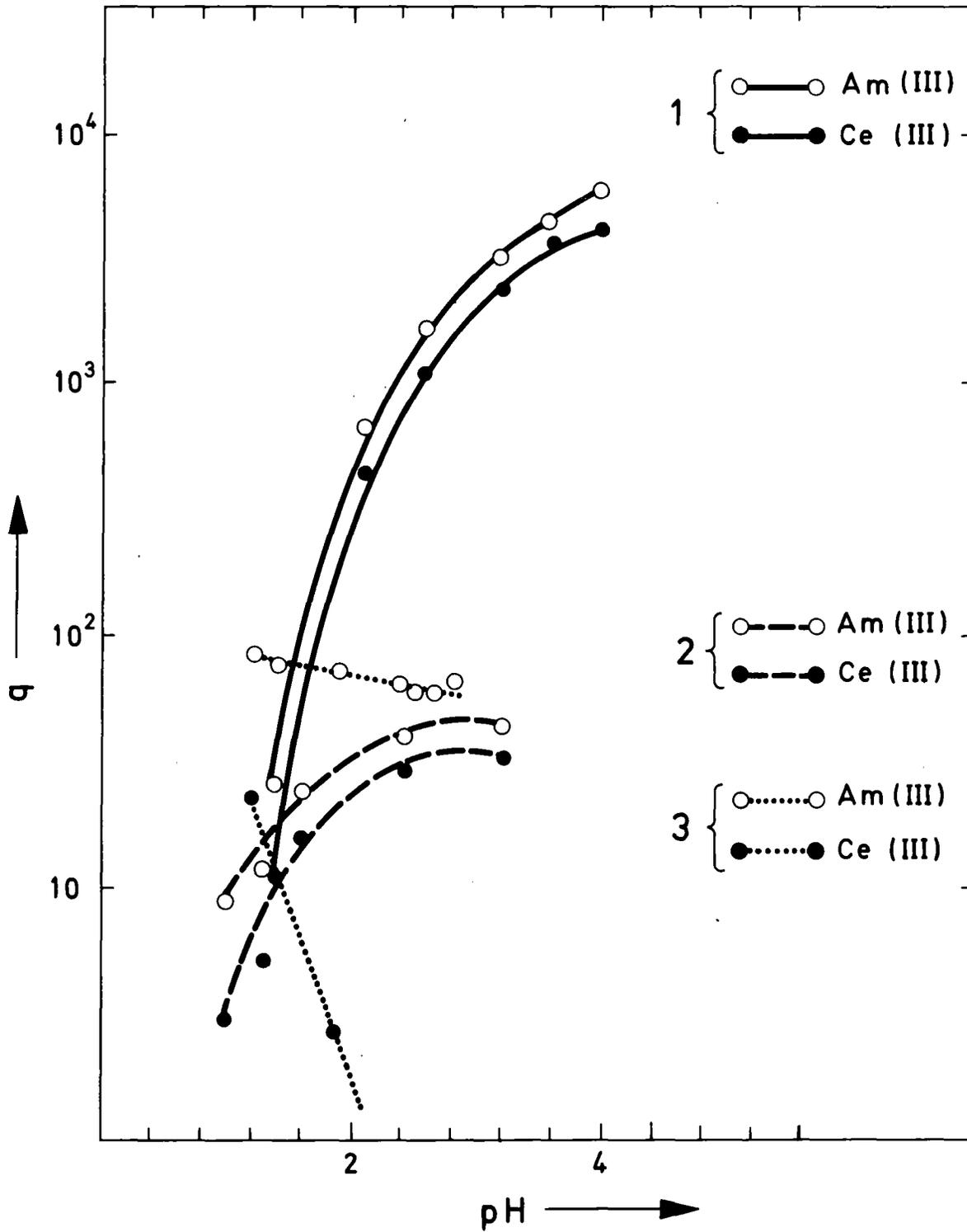


Abbildung 6: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Ce(III) und Am(III) vom pH-Wert in fünf molaren Lösungen von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  an 1) Dowex-Al, 2) Dowex-50W und 3) Dowex-1

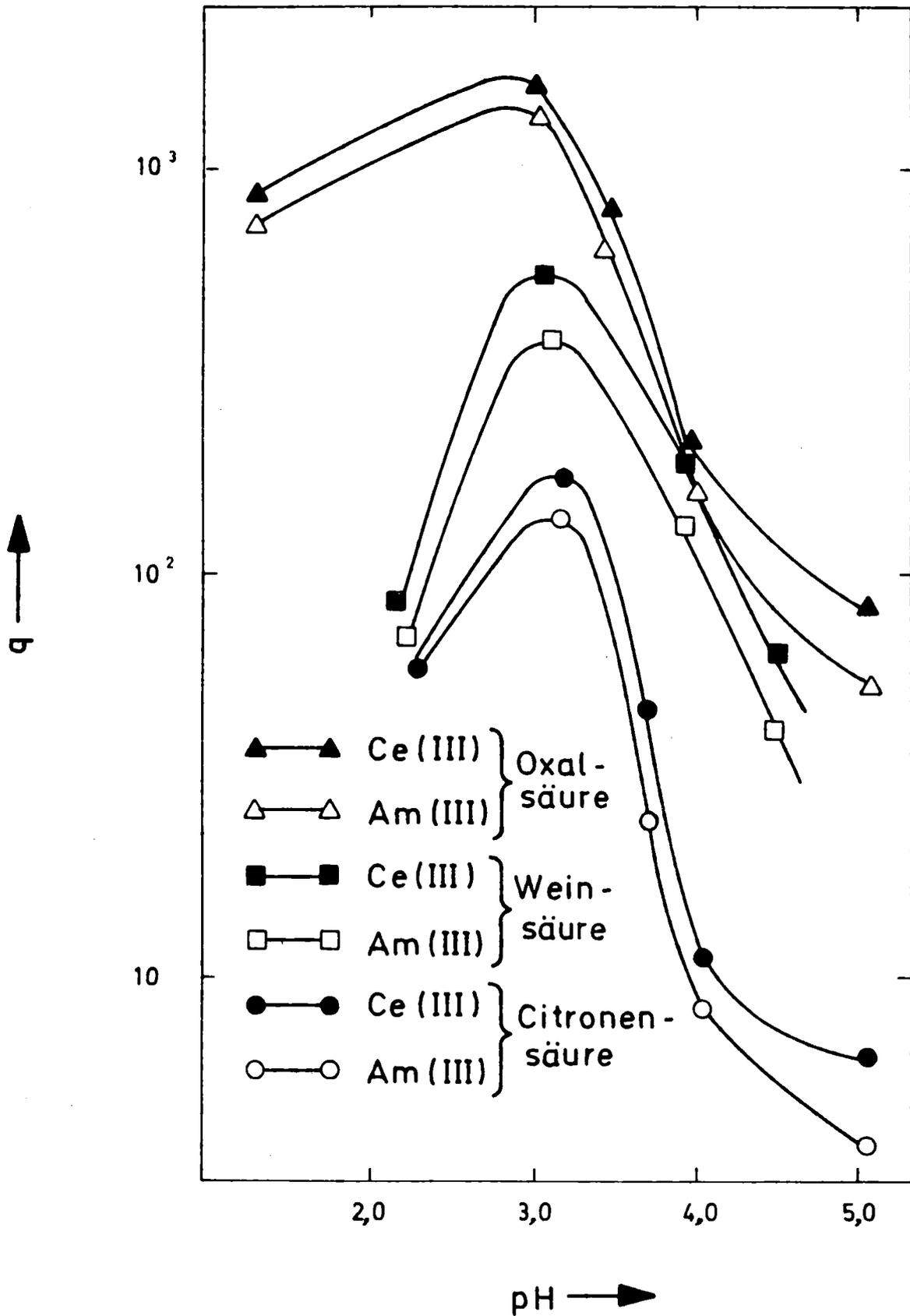


Abbildung 7: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Ce(III) und Am(III) an Dowex-Al vom pH-Wert in 0,1-molaren Lösungen von Oxal-, Wein- und Citronensäure

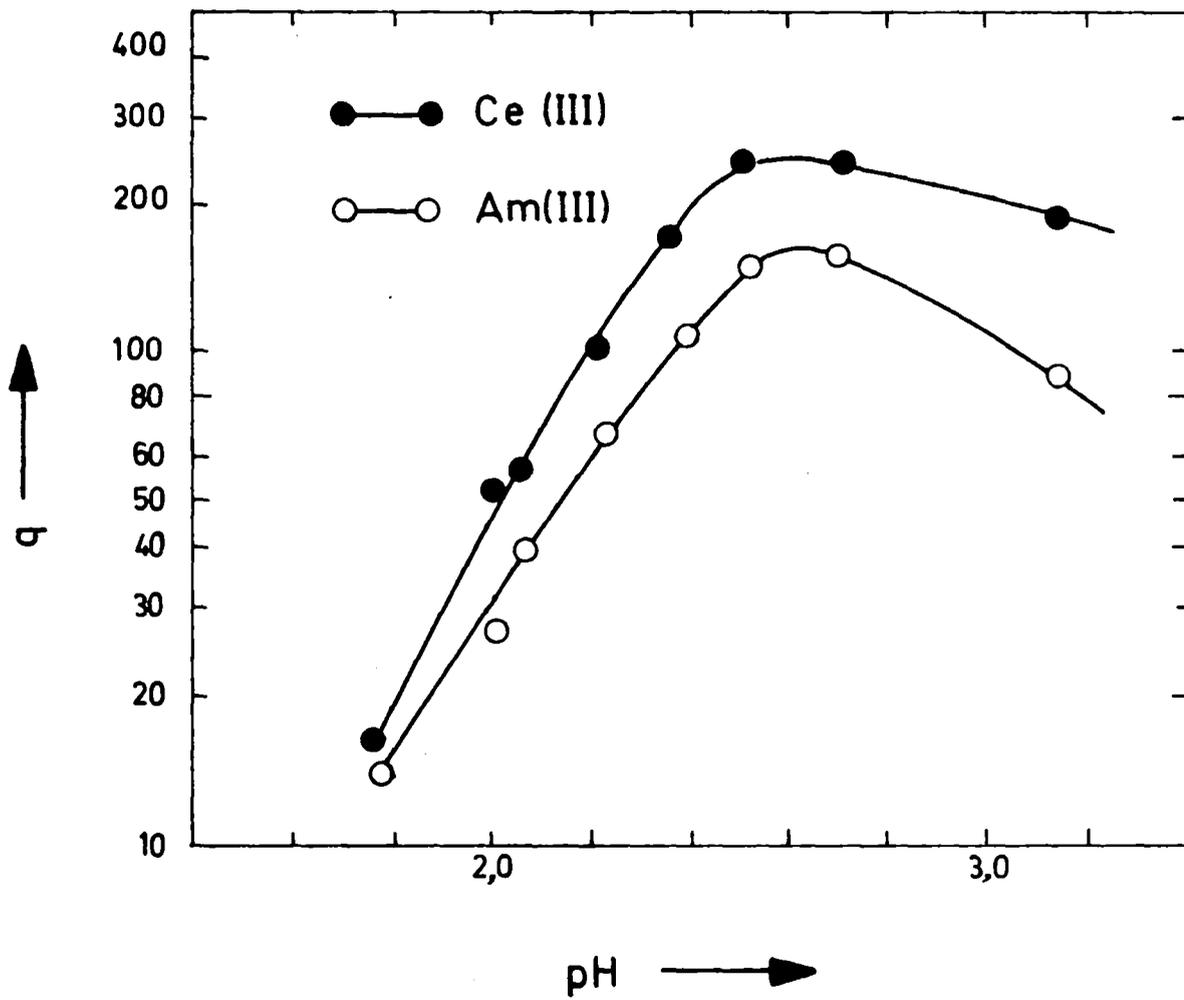


Abbildung 8: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Ce(III) und Am(III) an Dowex-Al vom pH-Wert in 1,0-molaren Lösungen von Milchsäure

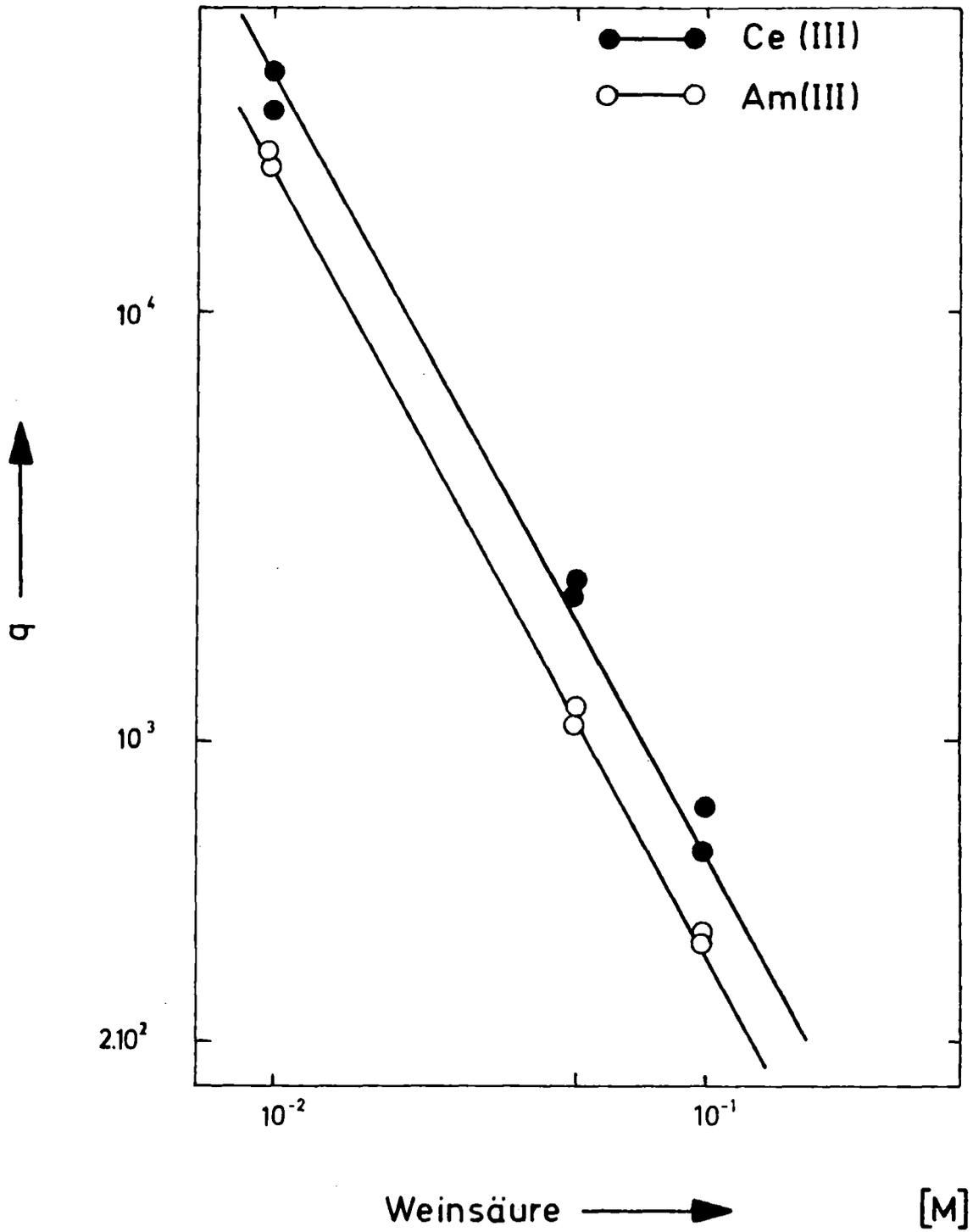


Abbildung 9: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Ce(III) und Am(III) von der Weinsäuremolarität bei einem pH-Wert von 3

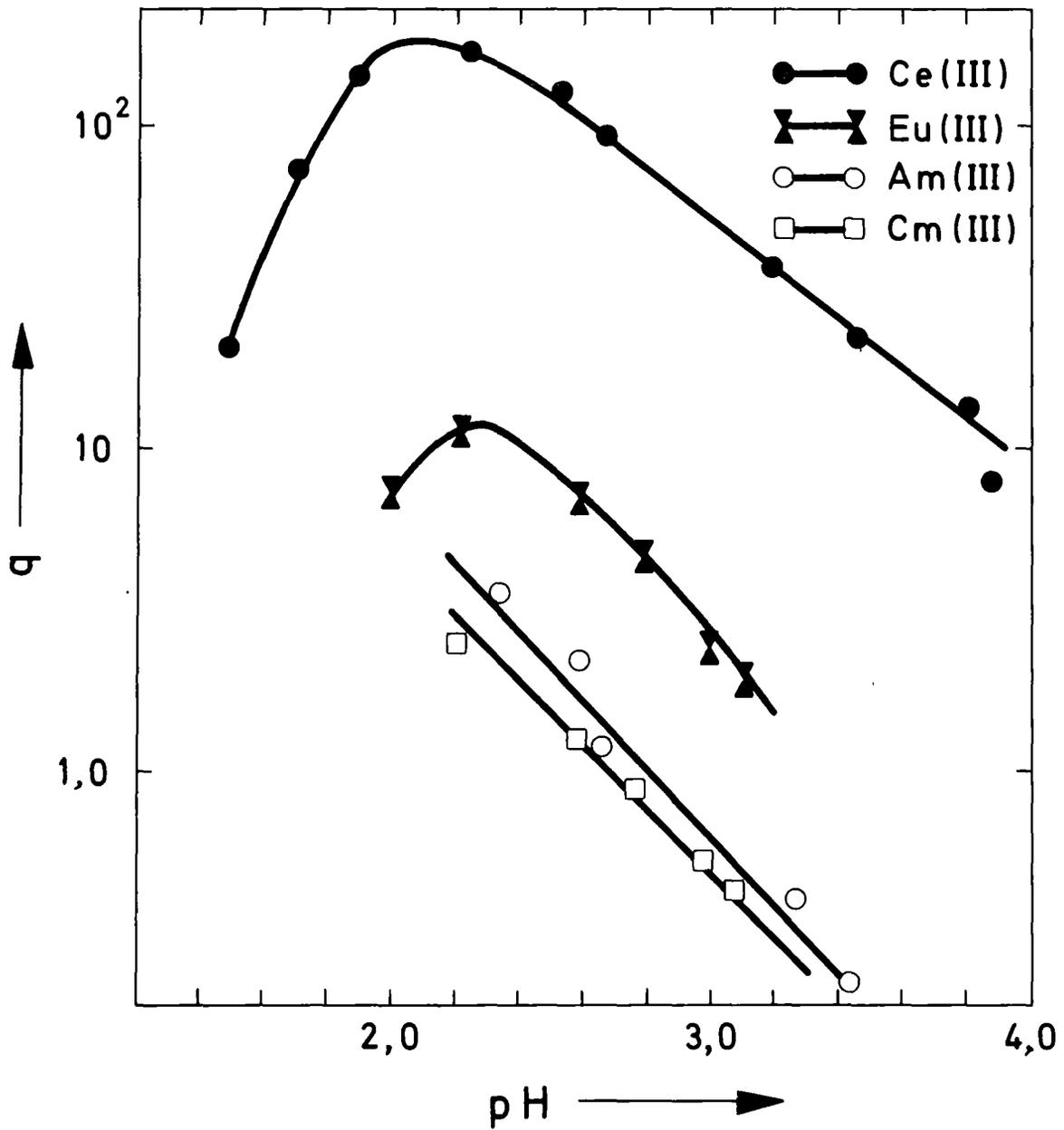


Abbildung 10: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Ce(III), Eu(III), Am(III) und Cm(III) an Dowex-Al vom pH-Wert in  $10^{-3}$  molaren Lösungen von DTPA

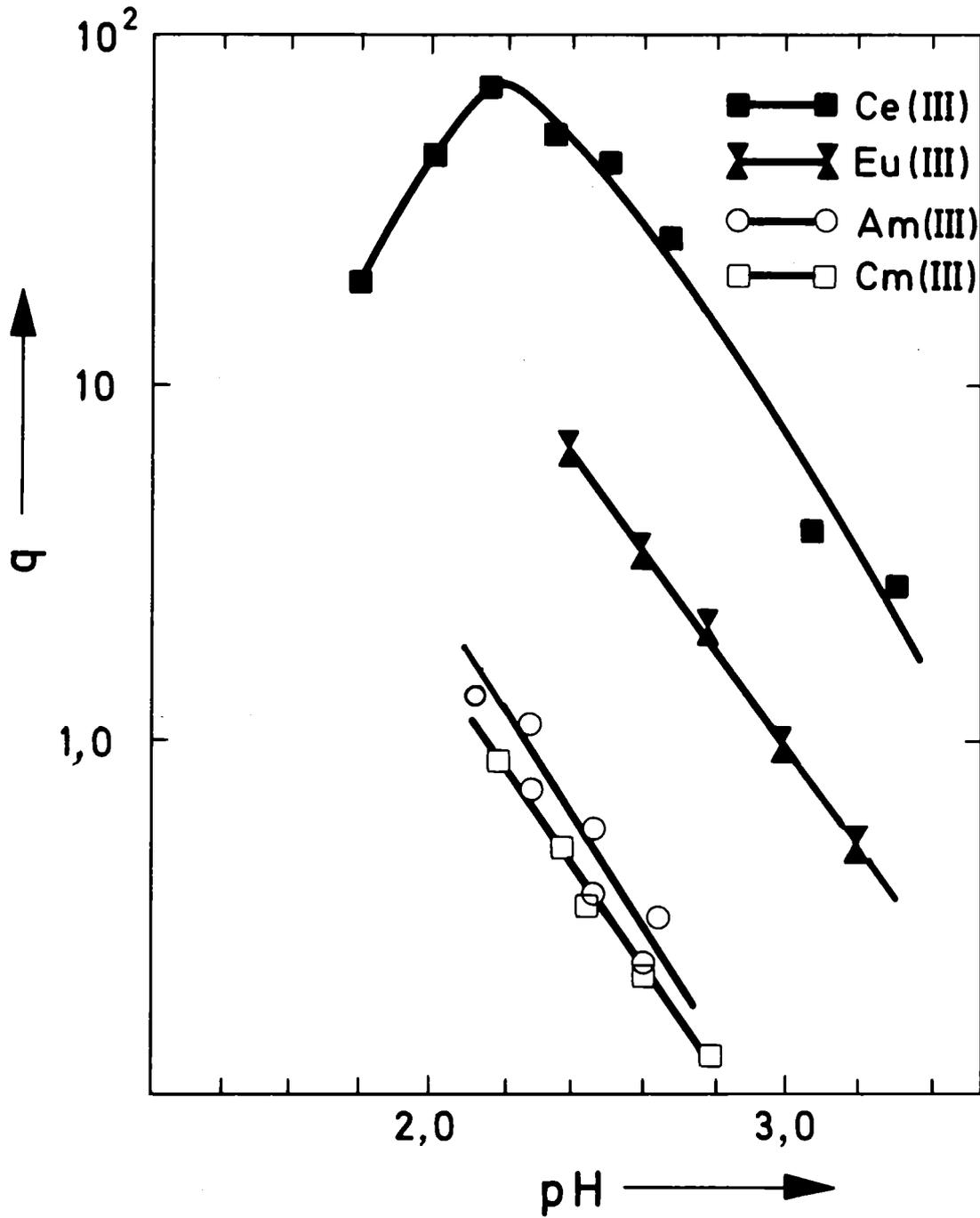


Abbildung 11: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Ce(III), Eu(III), Am(III) und Cm(III) an Dowex-Al vom pH-Wert in einer  $10^{-3}$  molaren DTPA- und 1,0 molaren Milchsäurelösung

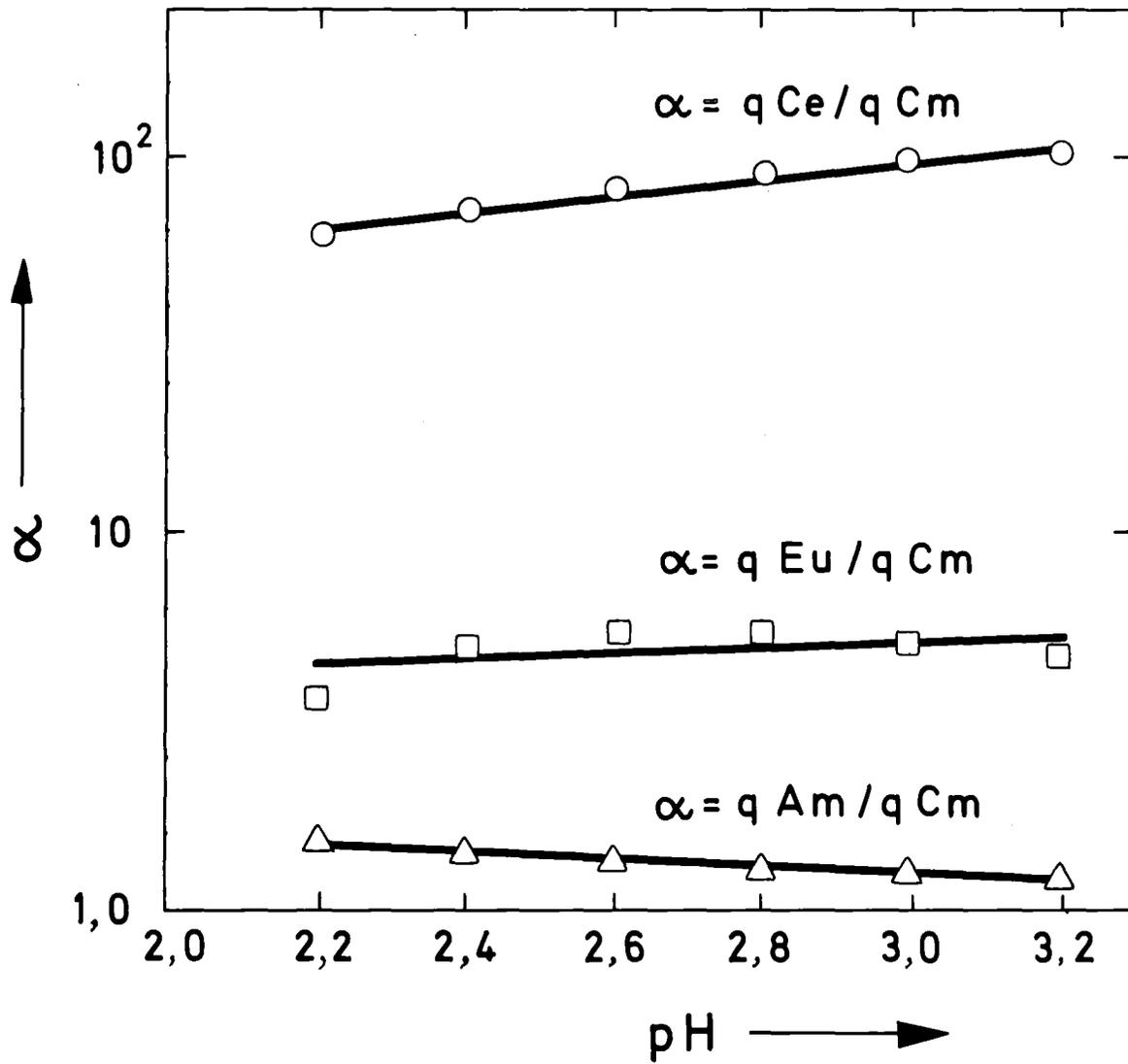


Abbildung 12: Abhängigkeit der Trennfaktoren  $\alpha = q_{\text{Ce(III)}}/q_{\text{Cm(III)}}$ ,  $q_{\text{Eu(III)}}/q_{\text{Cm(III)}}$  und  $q_{\text{Am(III)}}/q_{\text{Cm(III)}}$  an Dowex-Al vom pH-Wert in  $10^{-3}$  molarer Lösung von DTPA

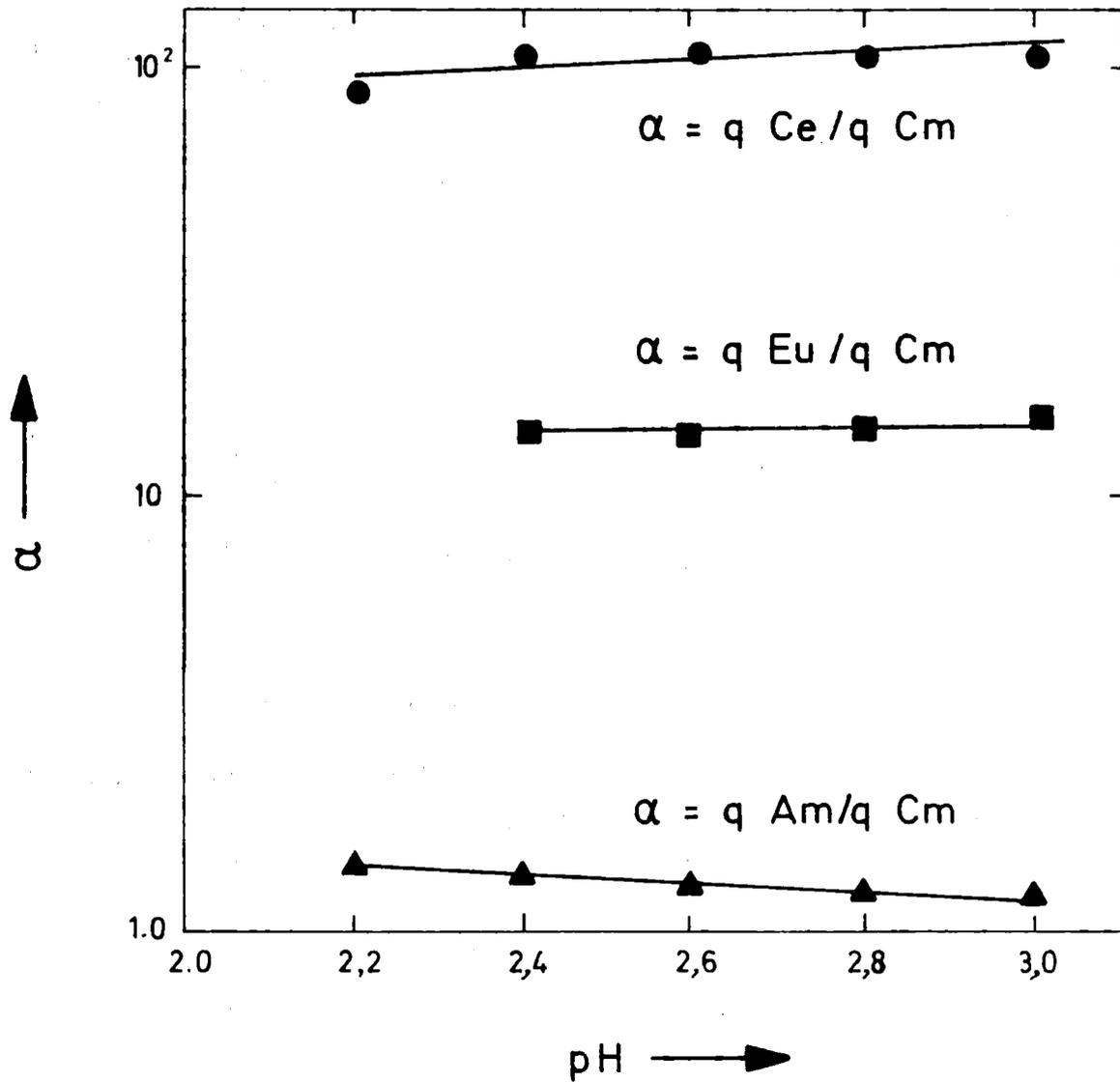


Abbildung 13: Abhängigkeit der Trennfaktoren  $\alpha = q \text{ Ce(III)}/q \text{ Cm(III)}$ ,  $q \text{ Eu(III)}/q \text{ Cm(III)}$  und  $q \text{ Am(III)}/q \text{ Cm(III)}$  an Dowex-Al vom pH-Wert in  $10^{-3}$  molarer DTPA- und 1,0 molarer Milchsäurelösung

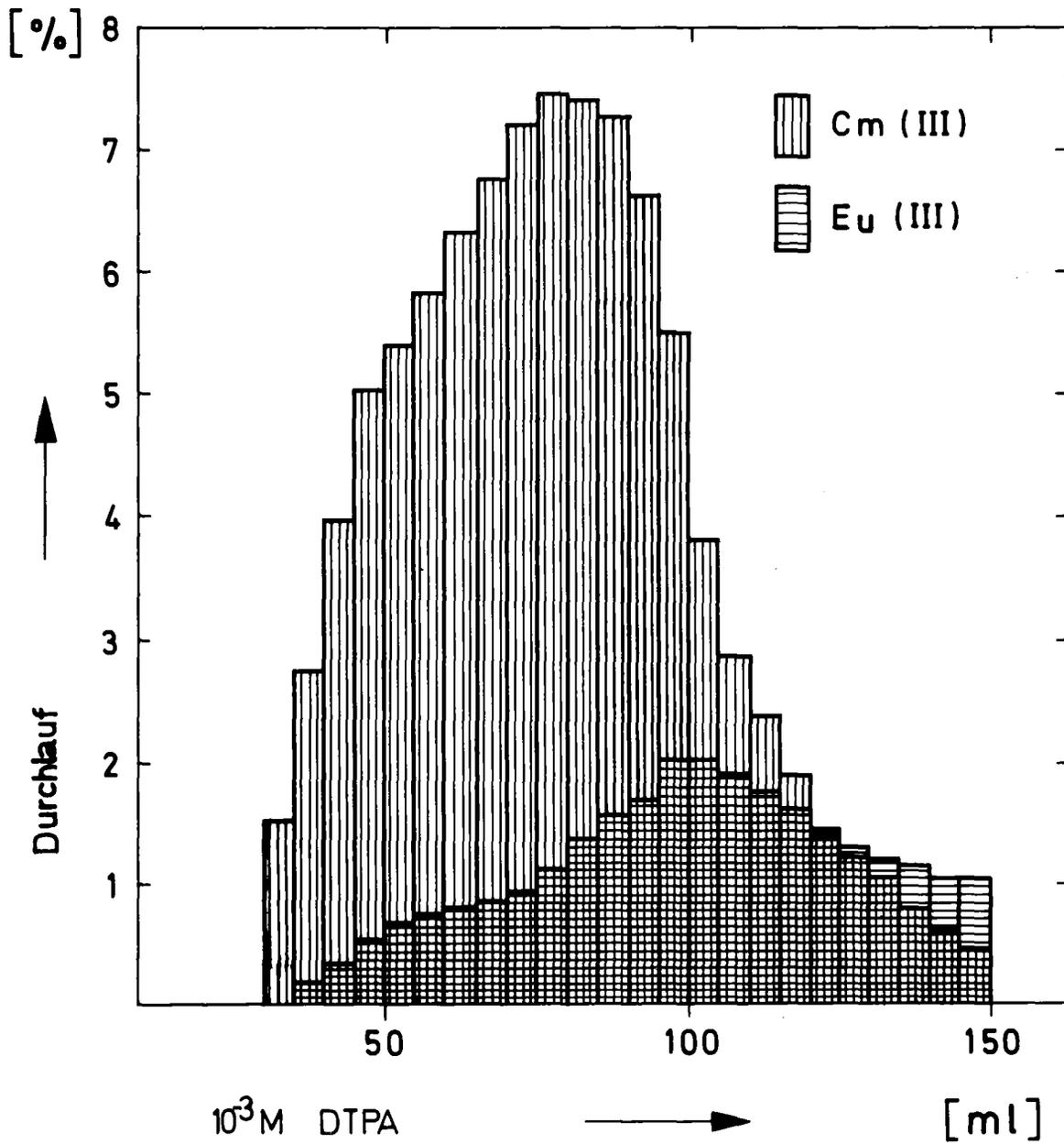


Abbildung 14: Abhängigkeit der eluierten Menge (%) von Eu(III) und Cm(III) aus einer Dowex-Al-Säule vom Volumen der Elutionslösung ( $10^{-3}$  M DTPA)

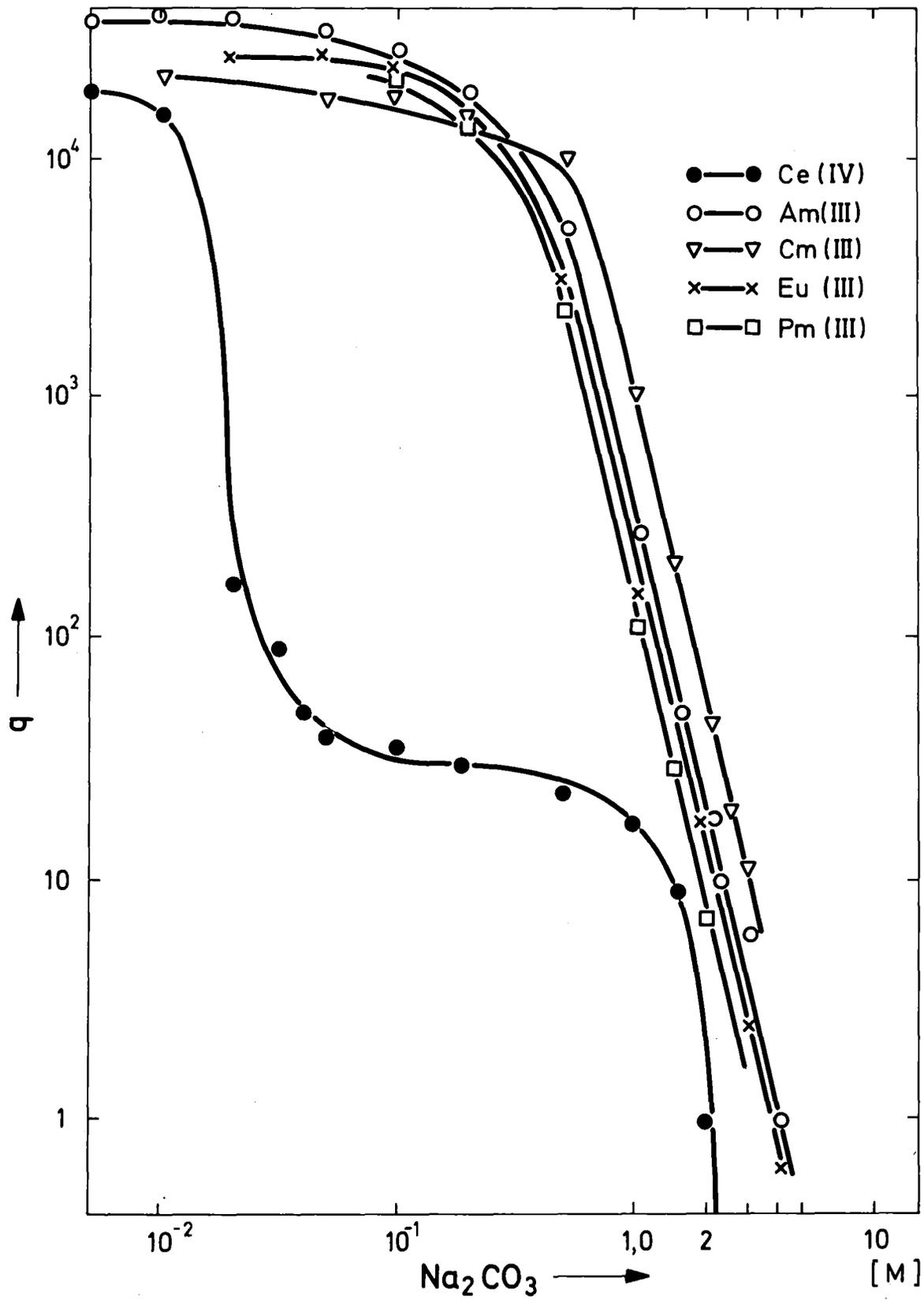


Abbildung 15: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Ce(IV), Pm(III), Eu(III), Am(III) und Cm(III) an Dowex-Al von der Natriumkarbonatkonzentration

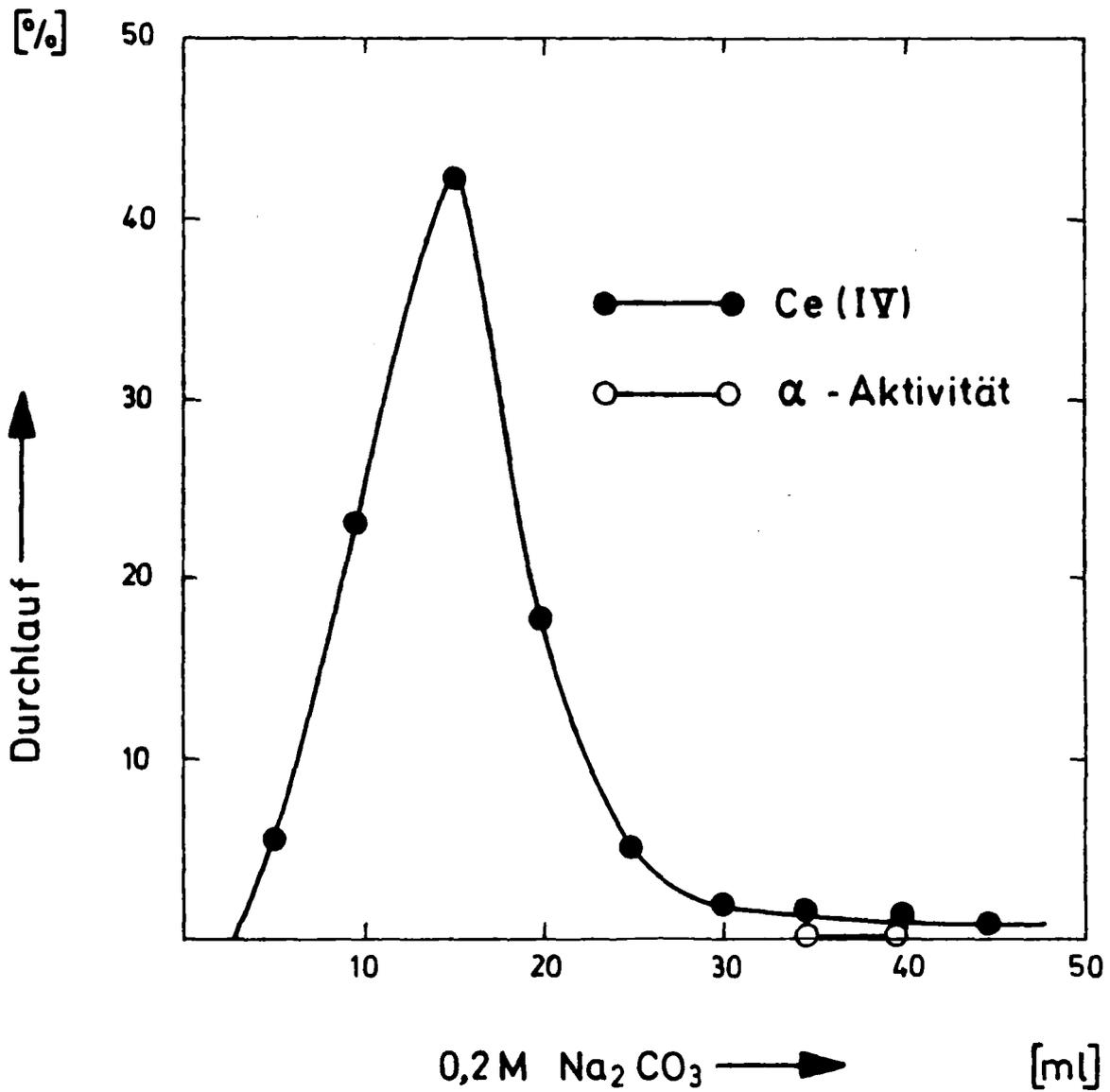


Abbildung 16: Abhängigkeit der Eluierten Menge (%) von Ce(IV) aus einer Dowex-Al Säule vom Volumen der Elutionslösung (0,2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

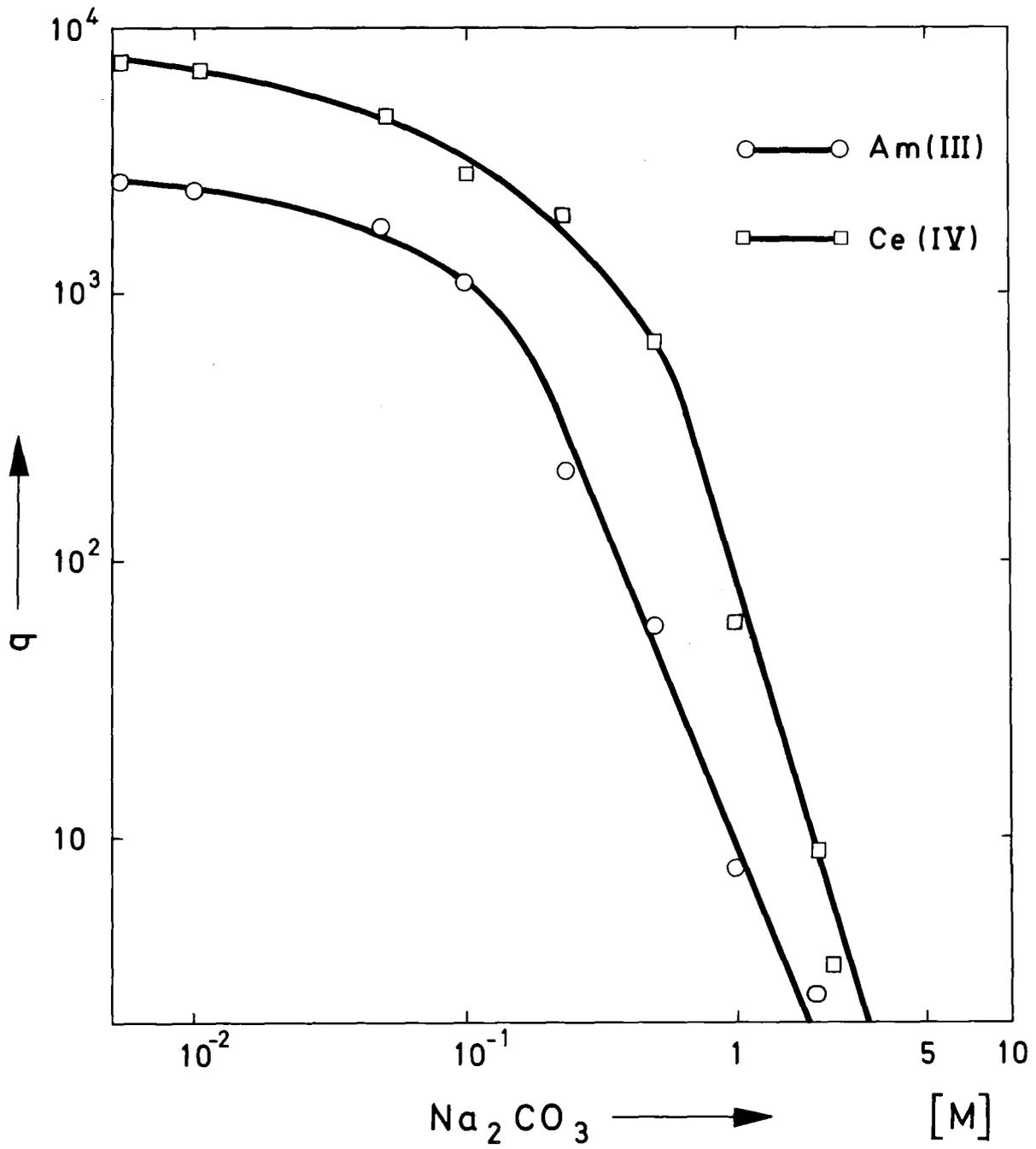


Abbildung 17: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Ce(IV) und Am(III) an Dowex-1 von der Natriumkarbonatkonzentration

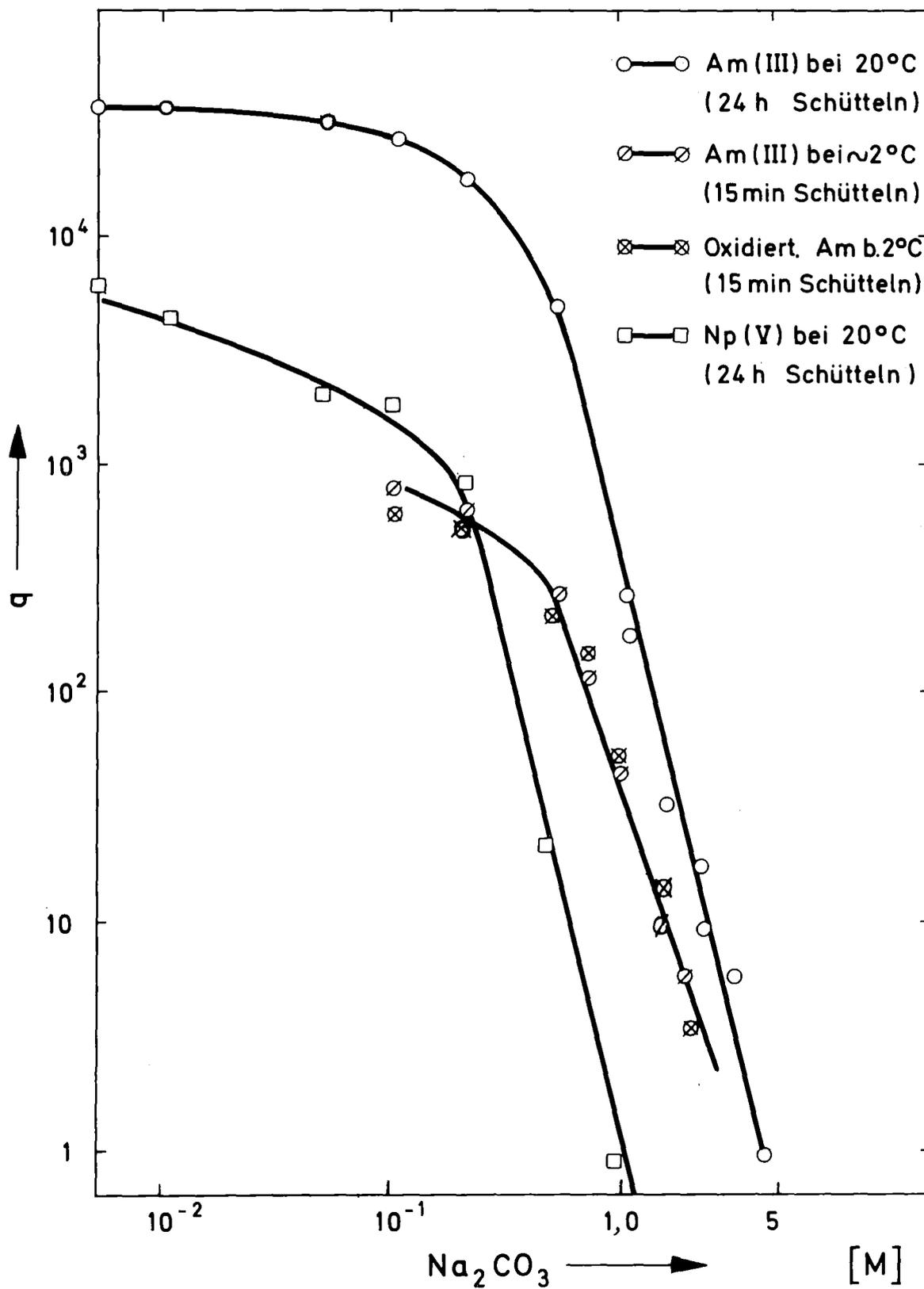


Abbildung 18: Abhängigkeit der q-Werte für Np(V), Am(III) bei Zimmertemperatur und für Am(III) und oxidiertes Americium bei Eiskühlung an Dowex-Al von der Natriumkarbonatkonzentration

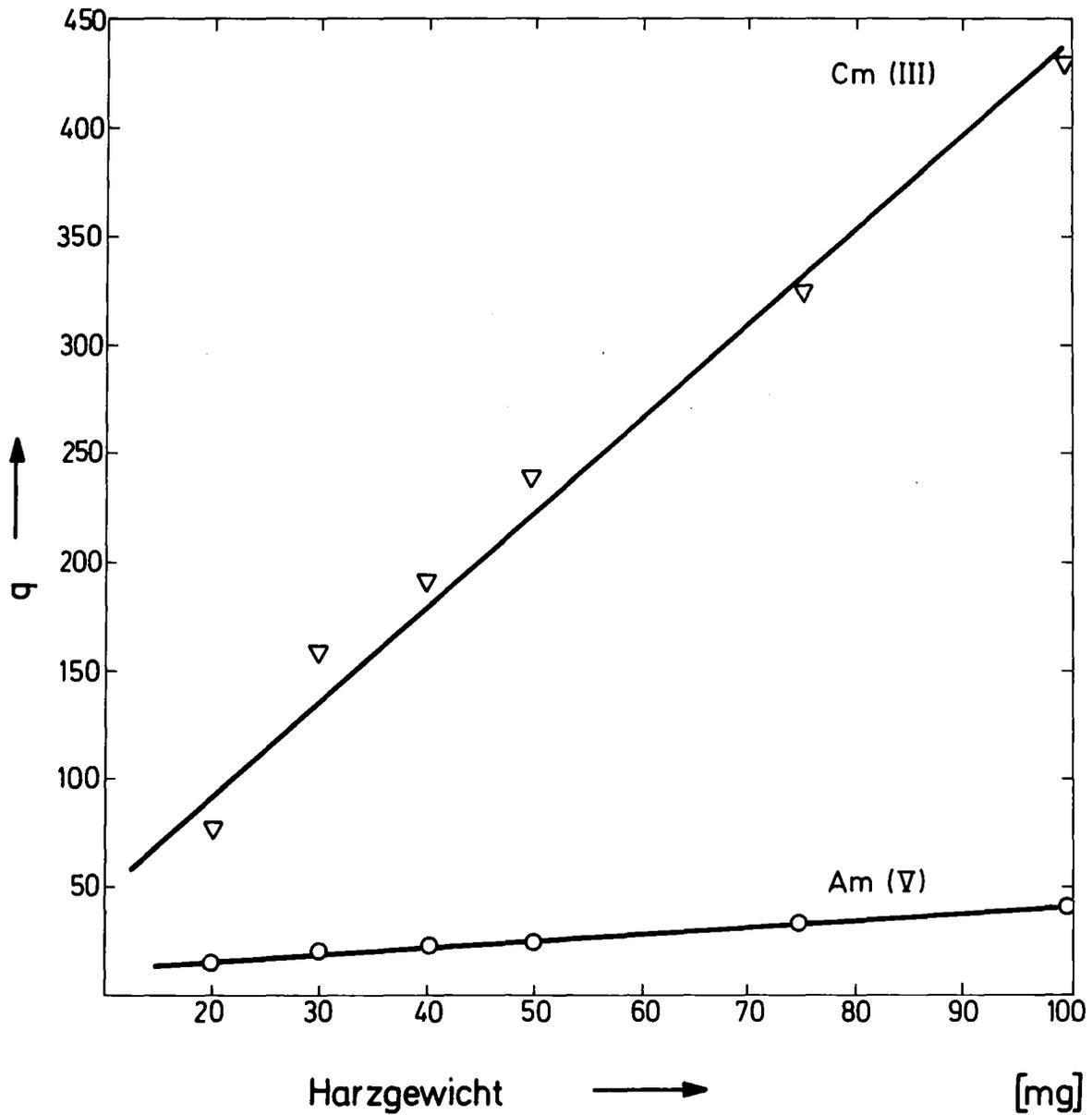


Abbildung 19: Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten für Am(V) und Cm(III) von der Dowex-Al-Harzmenge in verdünnter Salpetersäure bei pH 2.7-2.8 unter Eiskühlung ( $\sim 2^{\circ}\text{C}$ )

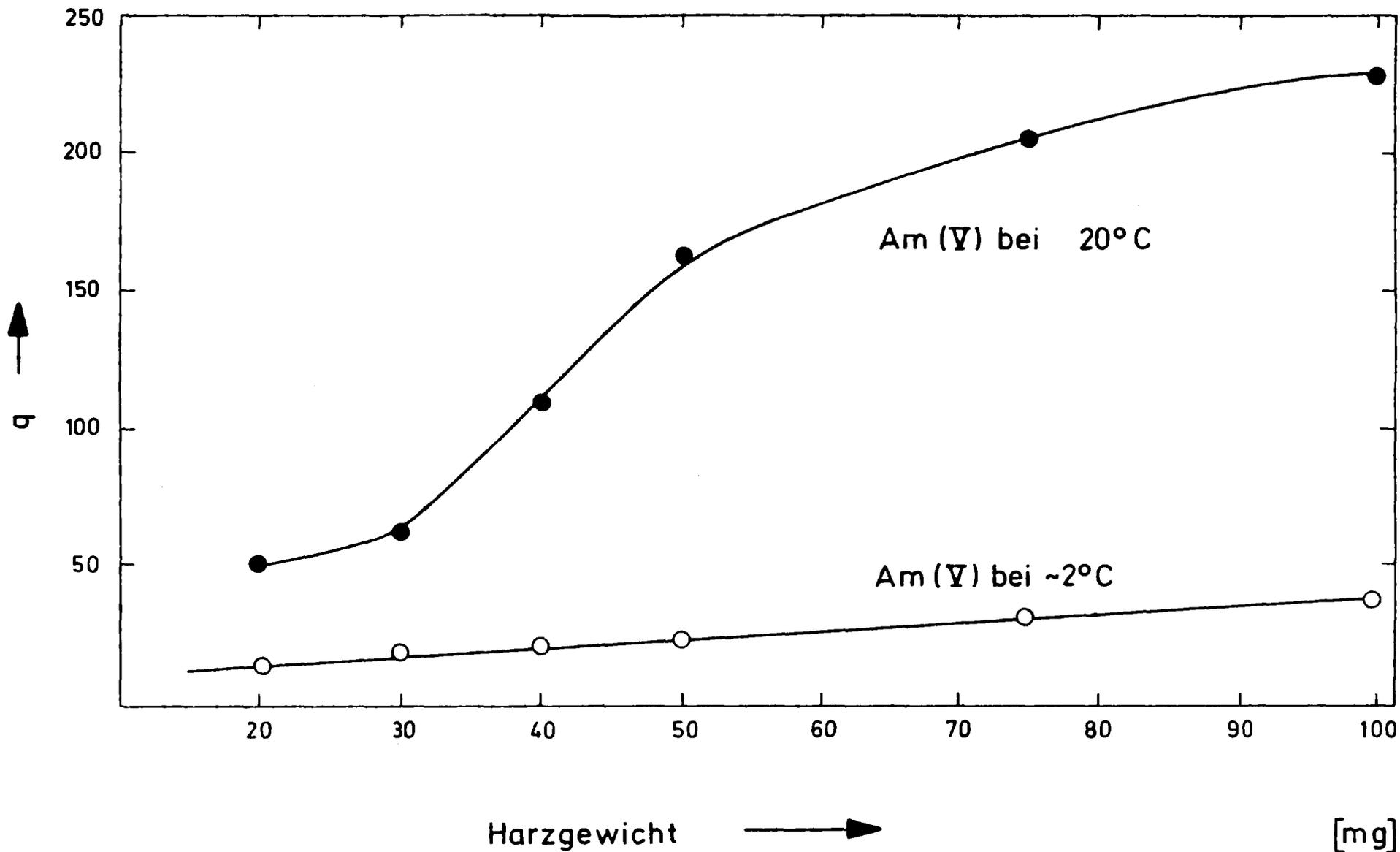


Abbildung 20: Abhängigkeit des Am(V)- $q$ -Wertes von der Dowex-Al-Menge in verdünnter Salpetersäure bei pH 2,7 bis 2,8, Eiskühlung ( $\sim 2^{\circ}\text{C}$ ) und Zimmertemperatur ( $20^{\circ}\text{C}$ )

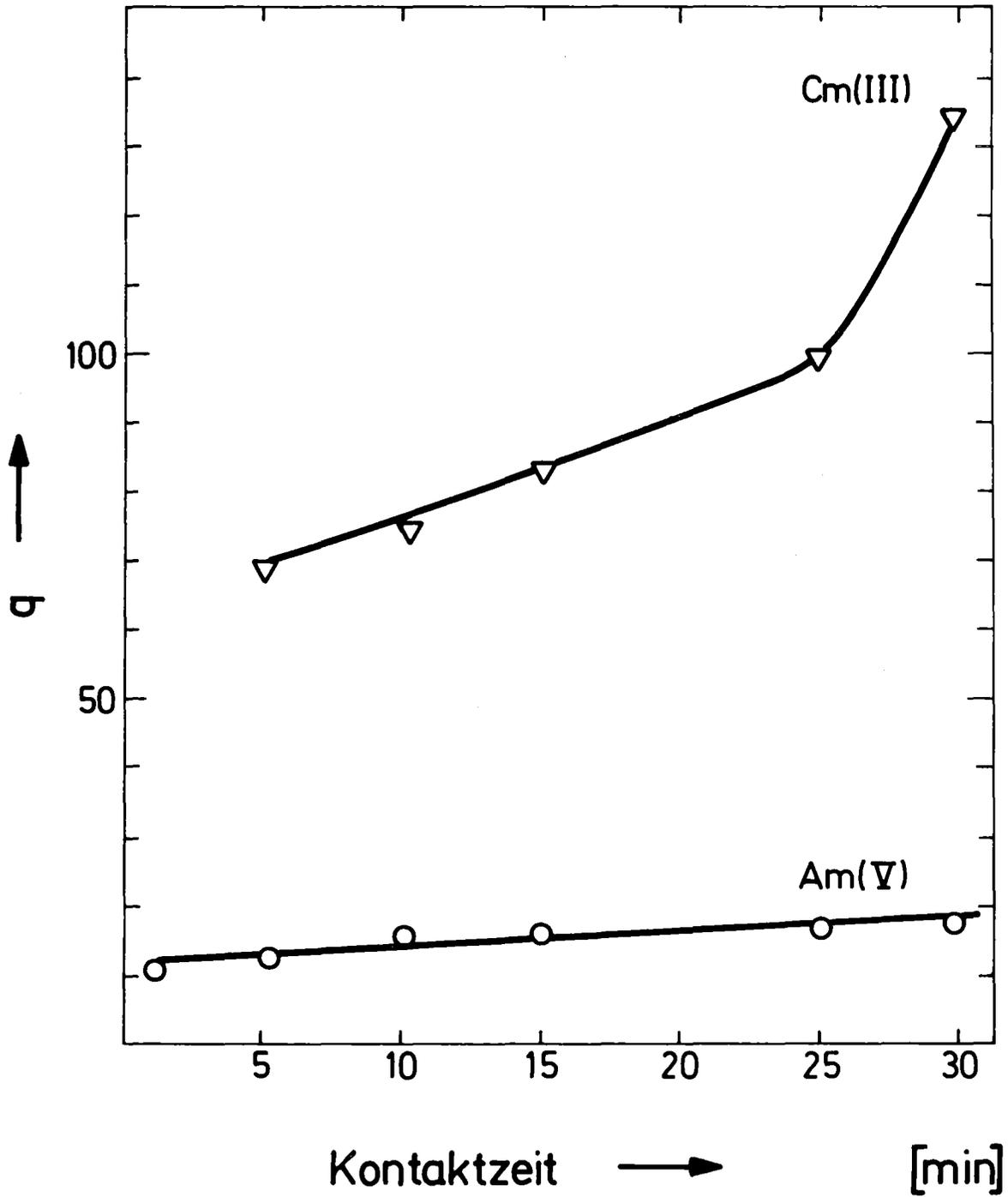


Abbildung 21: Abhängigkeit der Am(V)- und Cm(III)-q-Werte an Dowex-A1 von der Kontaktzeit in verdünnter Salpetersäure bei pH 2,7 und Eiskühlung ( $\sim 2^{\circ}\text{C}$ )

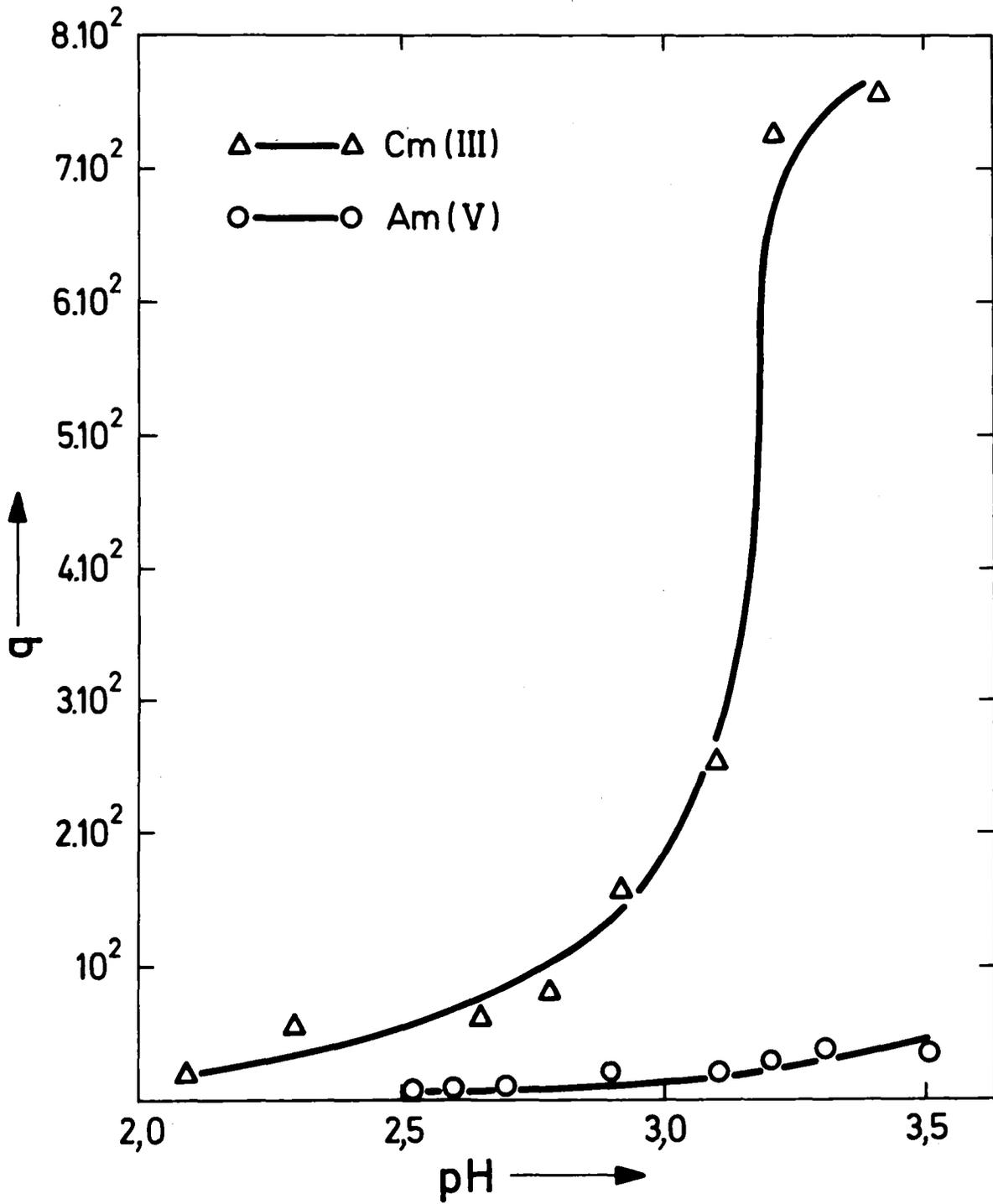


Abbildung 22: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Am(V) und Cm(III) an Dowex-Al vom pH-Wert bei Eiskühlung ( $\sim 2^\circ\text{C}$ )

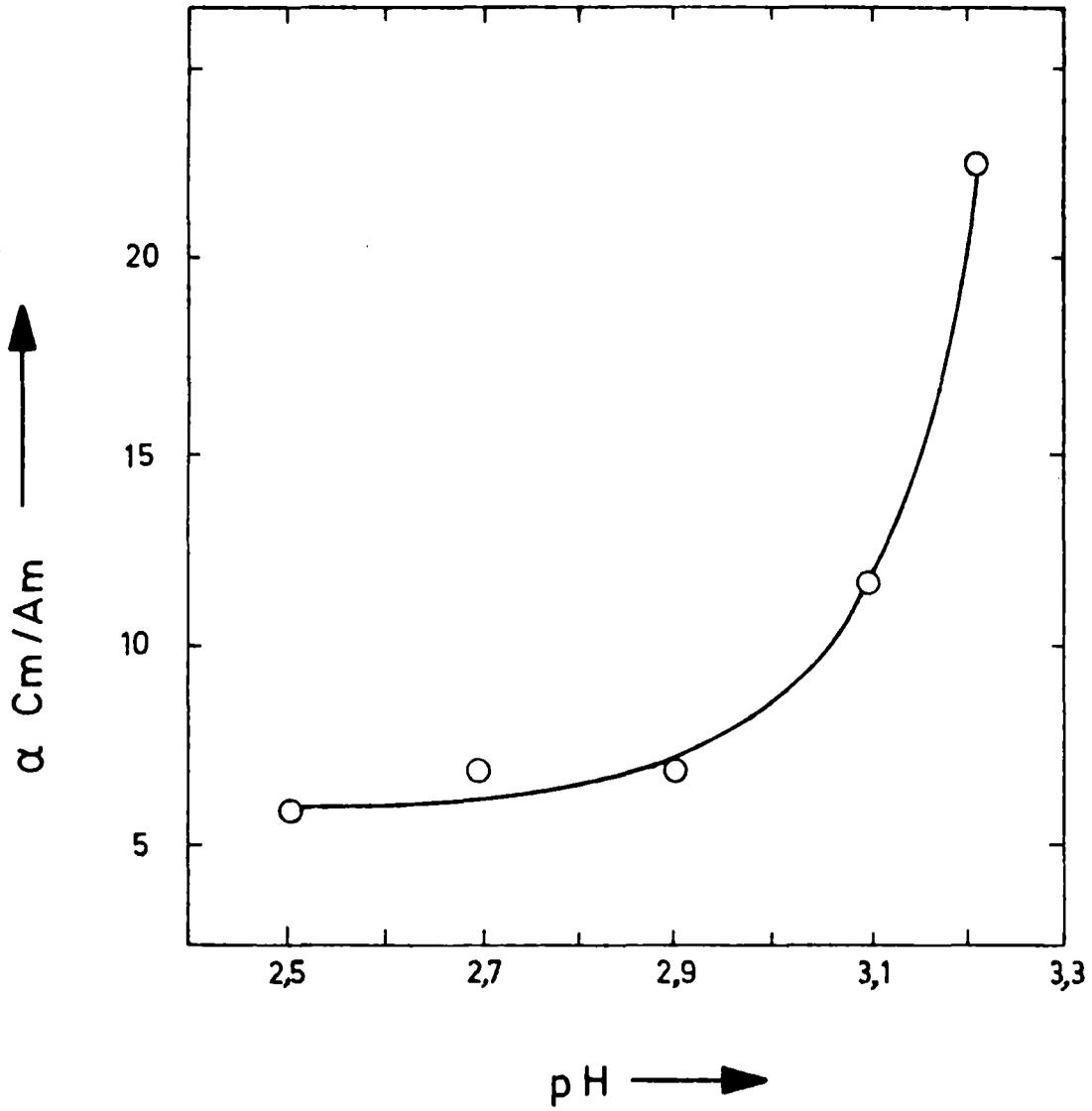


Abbildung 23: Abhängigkeit des Trennfaktors  $\alpha = q_{\text{Cm(III)}}/q_{\text{Am(V)}}$  an Dowex-Al vom pH-Wert bei Eiskühlung ( $\sim 2^{\circ}\text{C}$ )

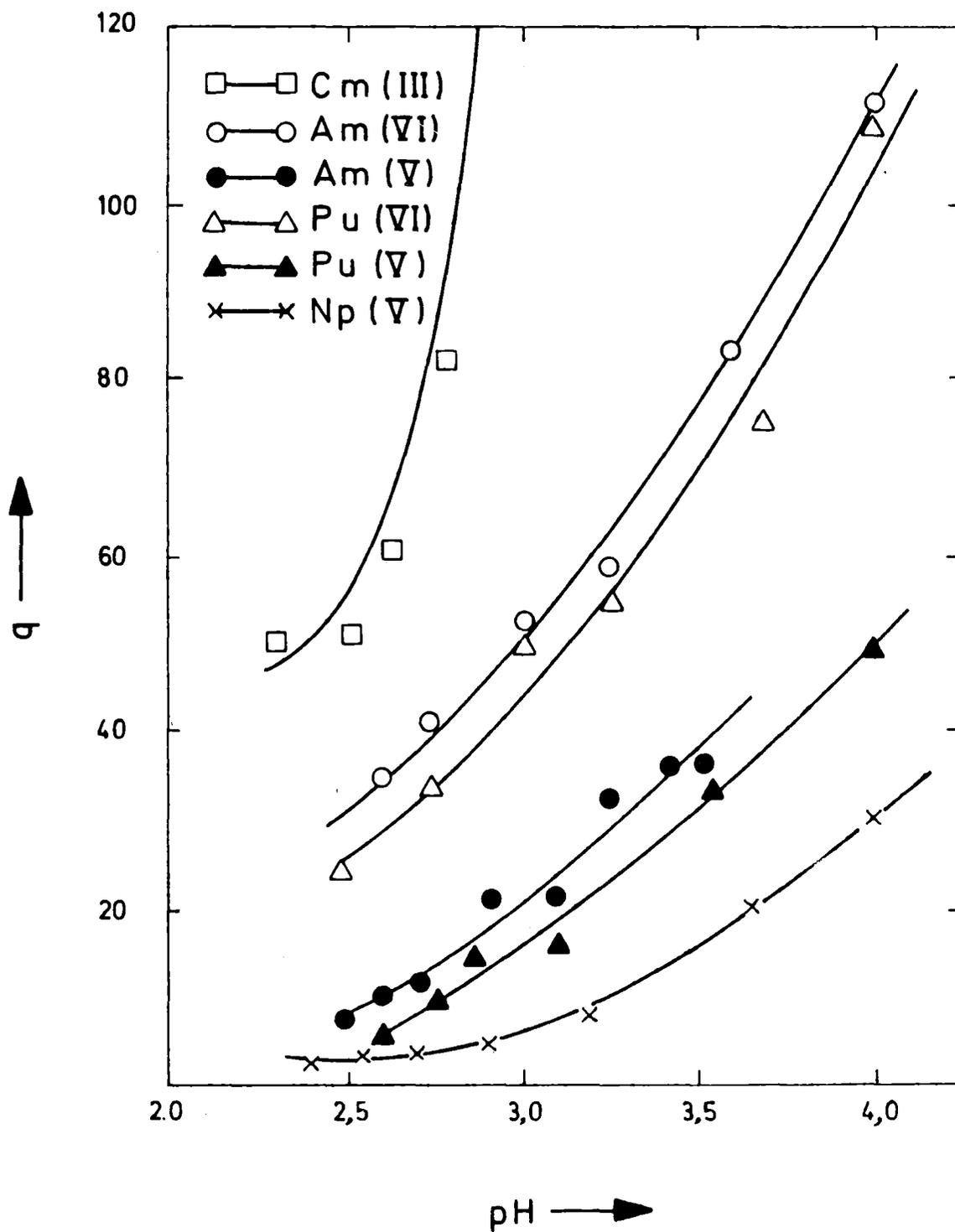


Abbildung 24: Abhängigkeit der  $q$ -Werte für Np(V), Pu(V) und (VI), Am(V) und (VI) und Cm(III) an Dowex-Al vom pH-Wert bei Eiskühlung ( $\sim 2^\circ\text{C}$ )

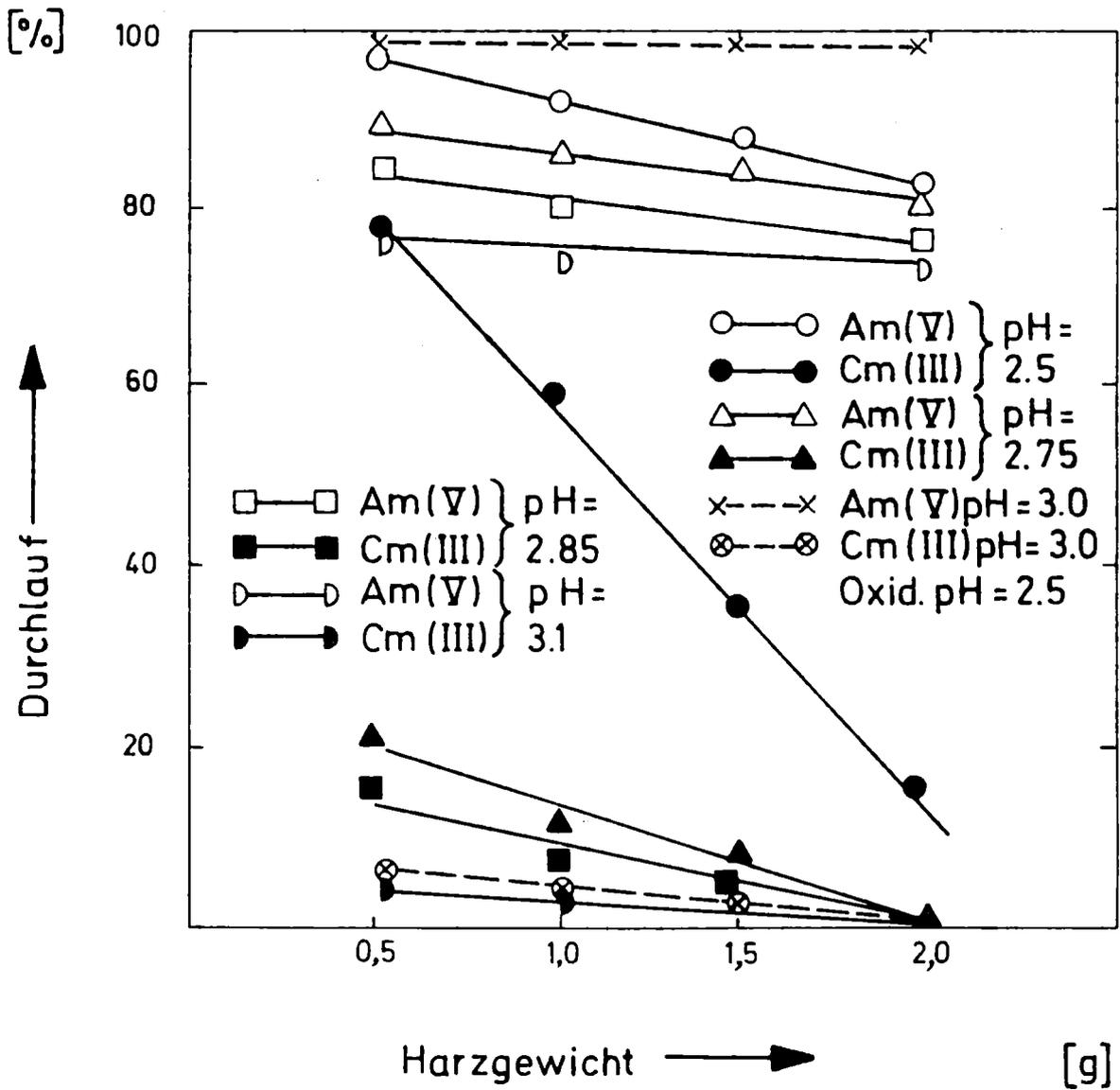


Abbildung 25: Durchlauf von Am(V) und Cm(III) durch Säulen mit verschiedenen Mengen an Dowex-Al und bei verschiedenen pH-Werten

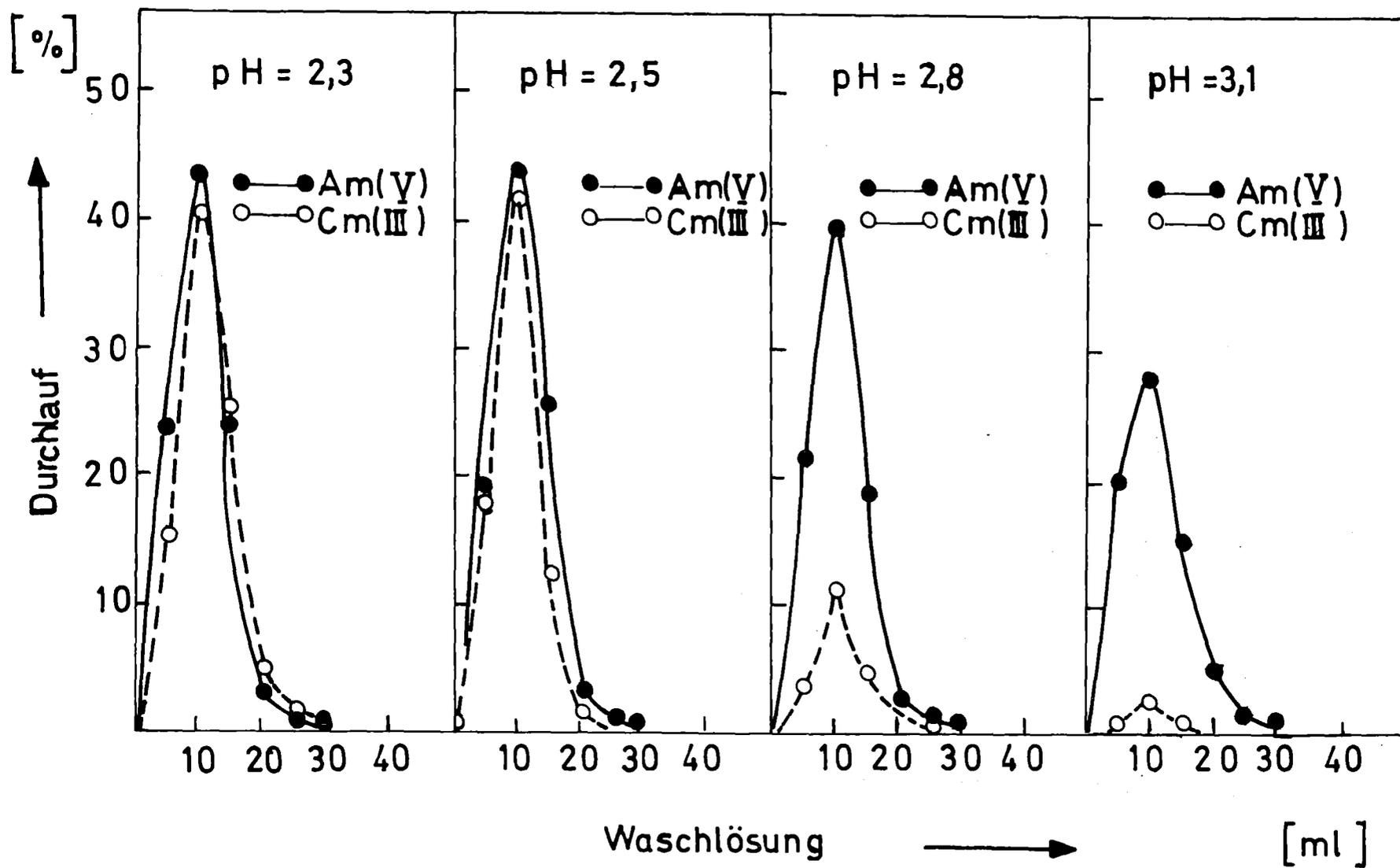


Abbildung 26: Abhängigkeit des Durchlaufs von Am(V) und Cm(III) (%) an einer Dowex-Al-Säule (5 cm lang und ein Querschnitt von  $1,54 \text{ cm}^2$ ) vom pH-Wert unter Eiskühlung ( $\sim 2^\circ\text{C}$ )

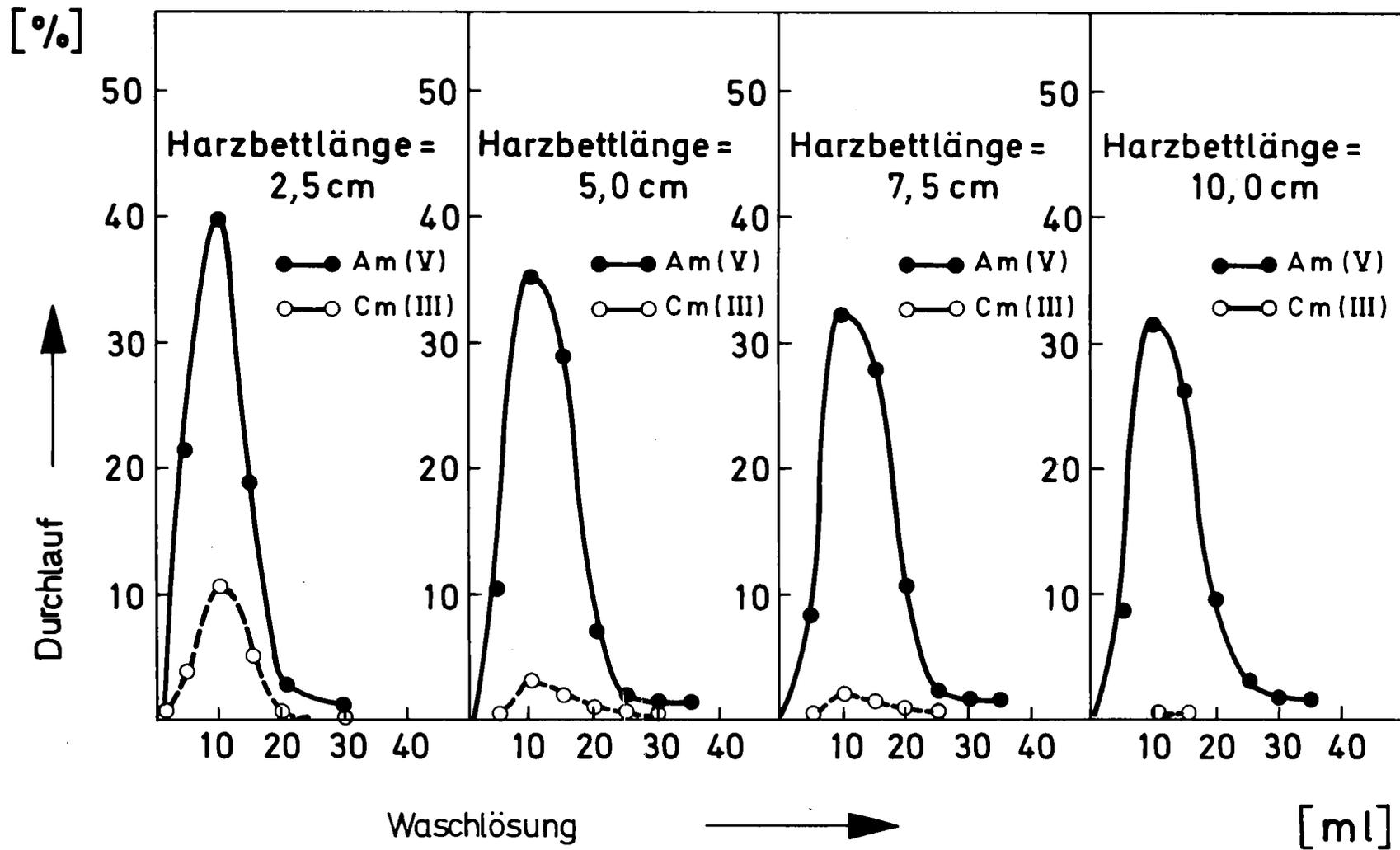


Abbildung 27: Durchlauf von Am(V) und Cm(III) [%] an Dowex-Al-Säulen mit verschiedenen Harzmengen und gleichen Säulendurchmessern bei einem pH-Wert von 2,75 unter Eiskühlung ( $\sim 2^{\circ}\text{C}$ )

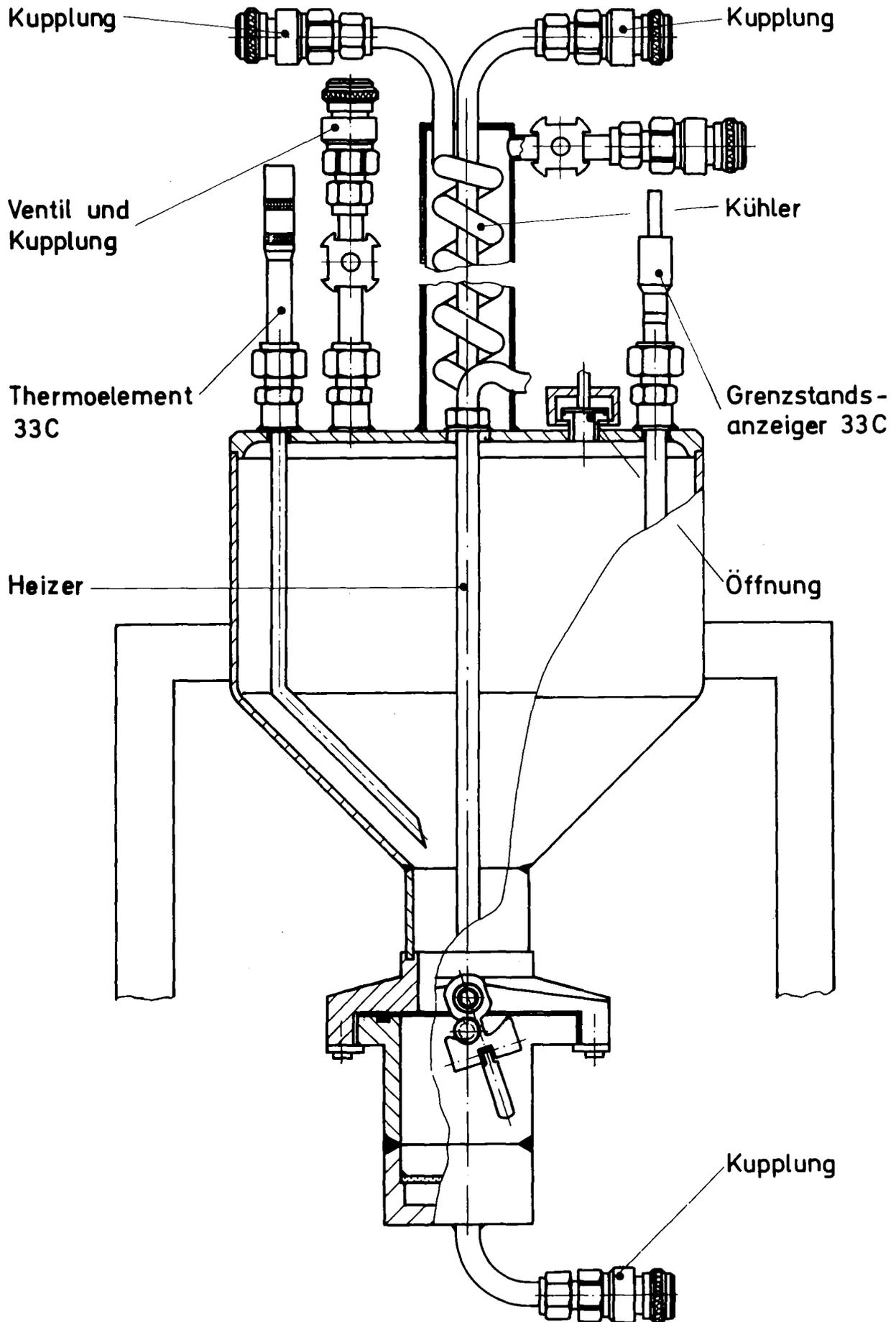
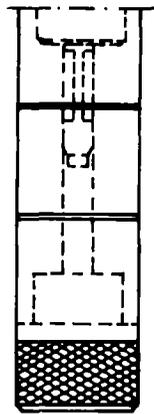


Abbildung 28: Filtrations- und Lösebehälter

Einzelheit „X“



— HF - Steckverbindung

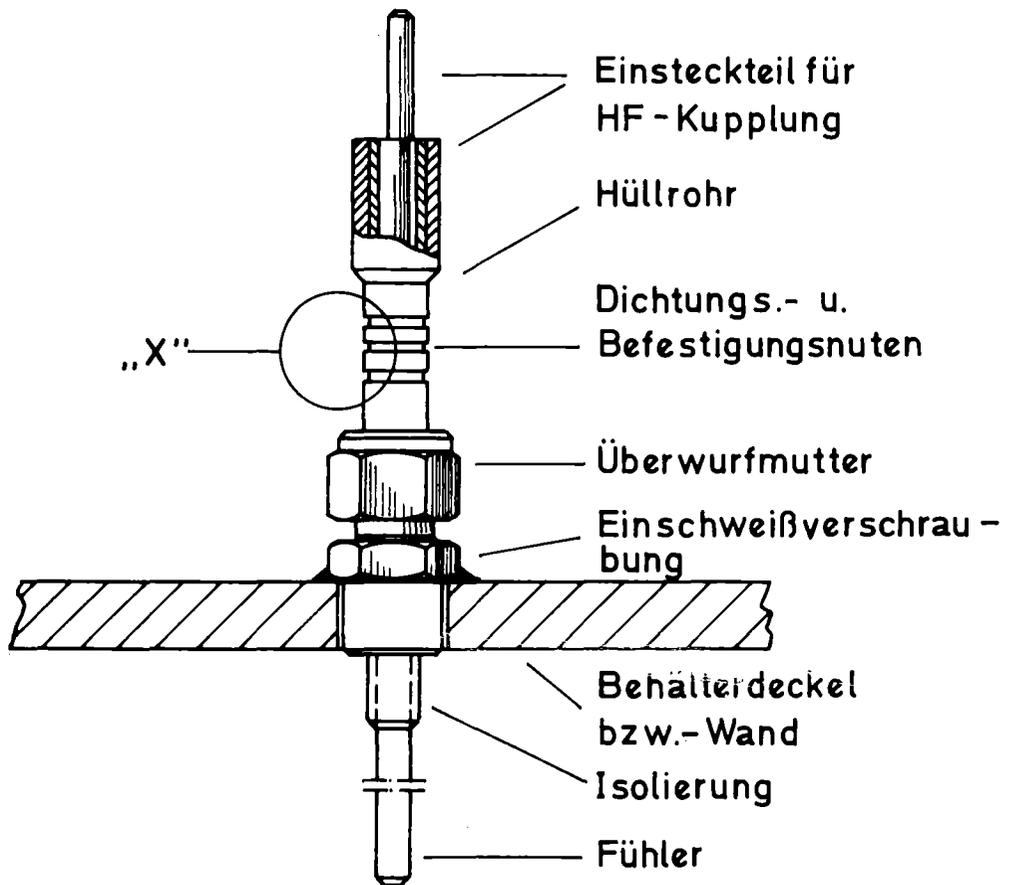


Abbildung 29: Flüssigkeitsniveaumanzeiger

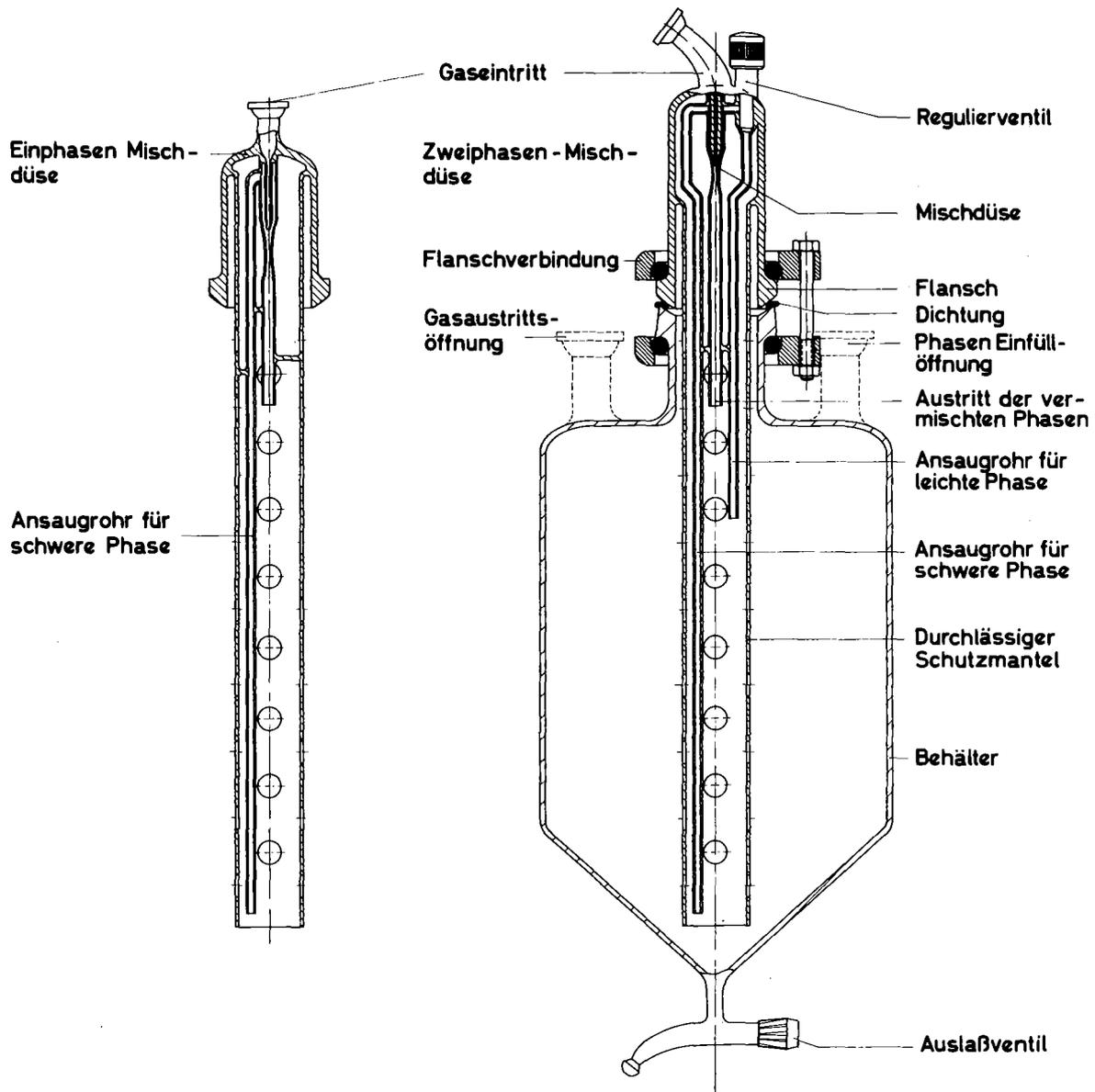
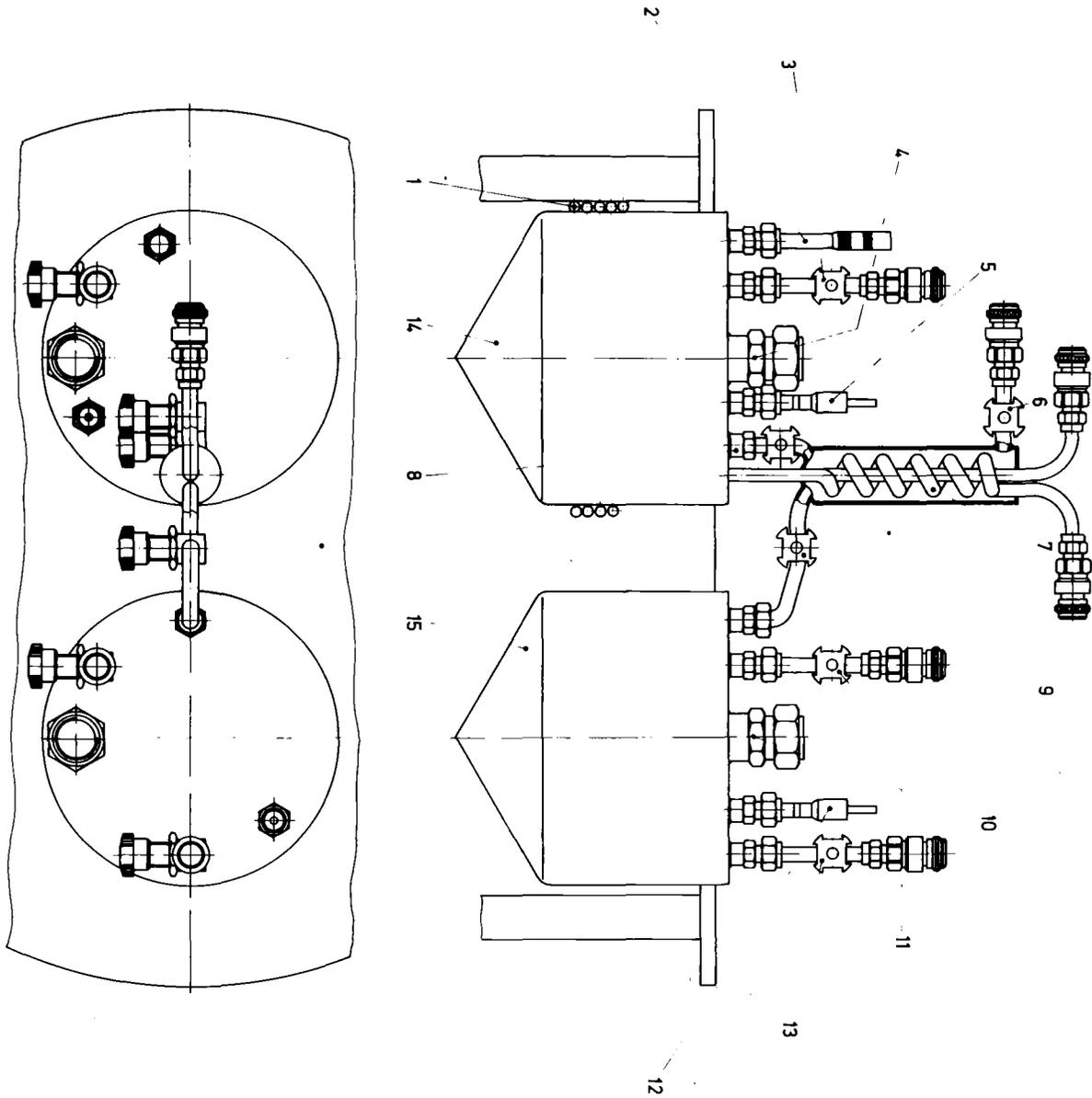


Abbildung 30: Umlauf-Düsen-Extraktor



- |                           |                               |
|---------------------------|-------------------------------|
| 1 Heizung                 | 9 Destillatzulaufventil       |
| 2 Thermoelement           | 10 Kondensatzulauf            |
| 3 Zulauf                  | 11 Einfüllöffnung             |
| 4 Einfüllöffnung          | 12 Grenzstandsanzeiger        |
| 5 Grenzstandsanzeiger     | 13 Entnahmeleitung            |
| 6 Entlüftung              | 14 Destillationsbehälter      |
| 7 Kühler                  | 15 Destillat -Auffangbehälter |
| 8 Kondensatrücklaufventil |                               |

Abbildung 31: Rückfluß- und Destillationsapparatur

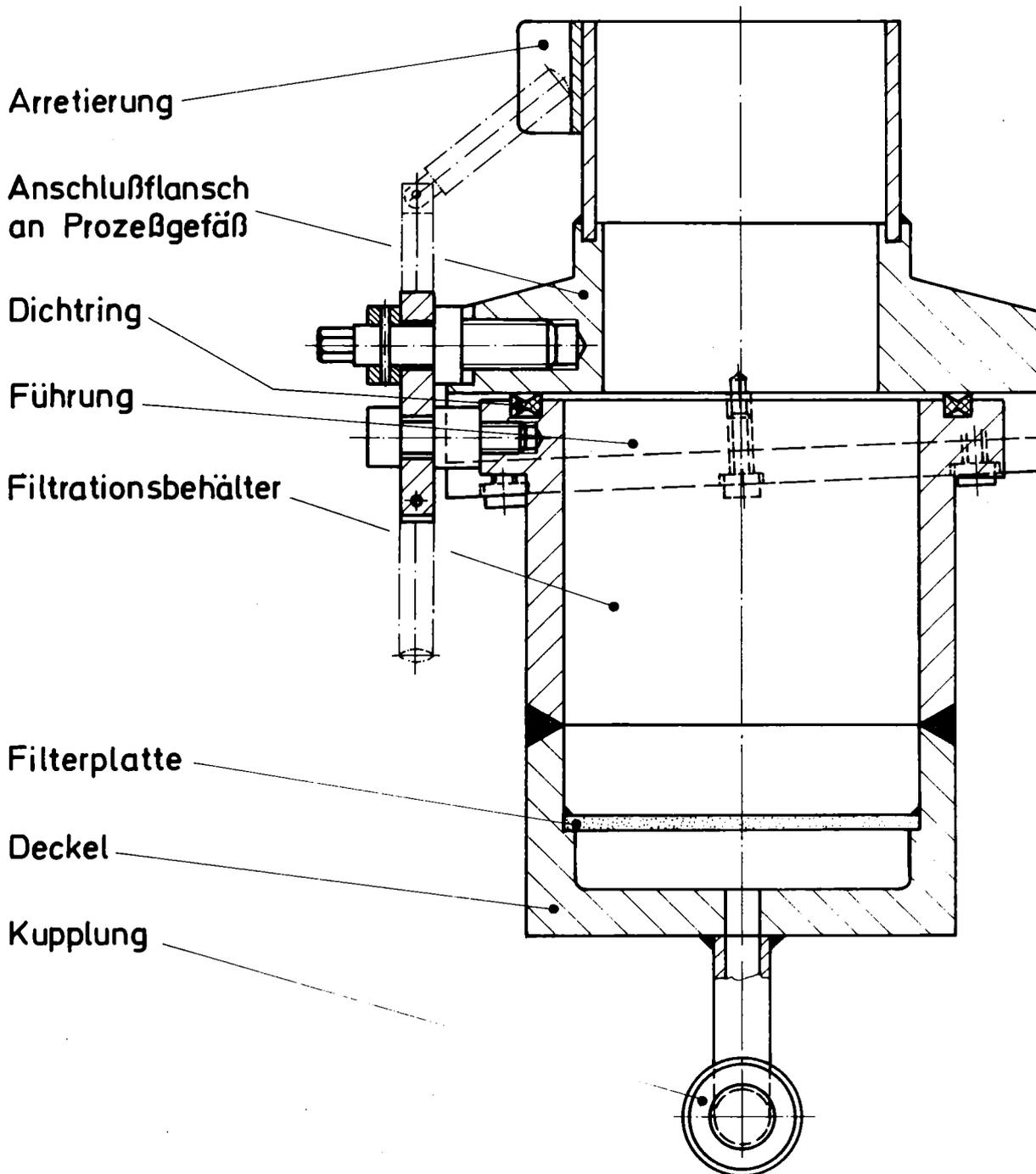


Abbildung 32: Filtrationsvorrichtung (Seitenansicht/Vollschnitt)

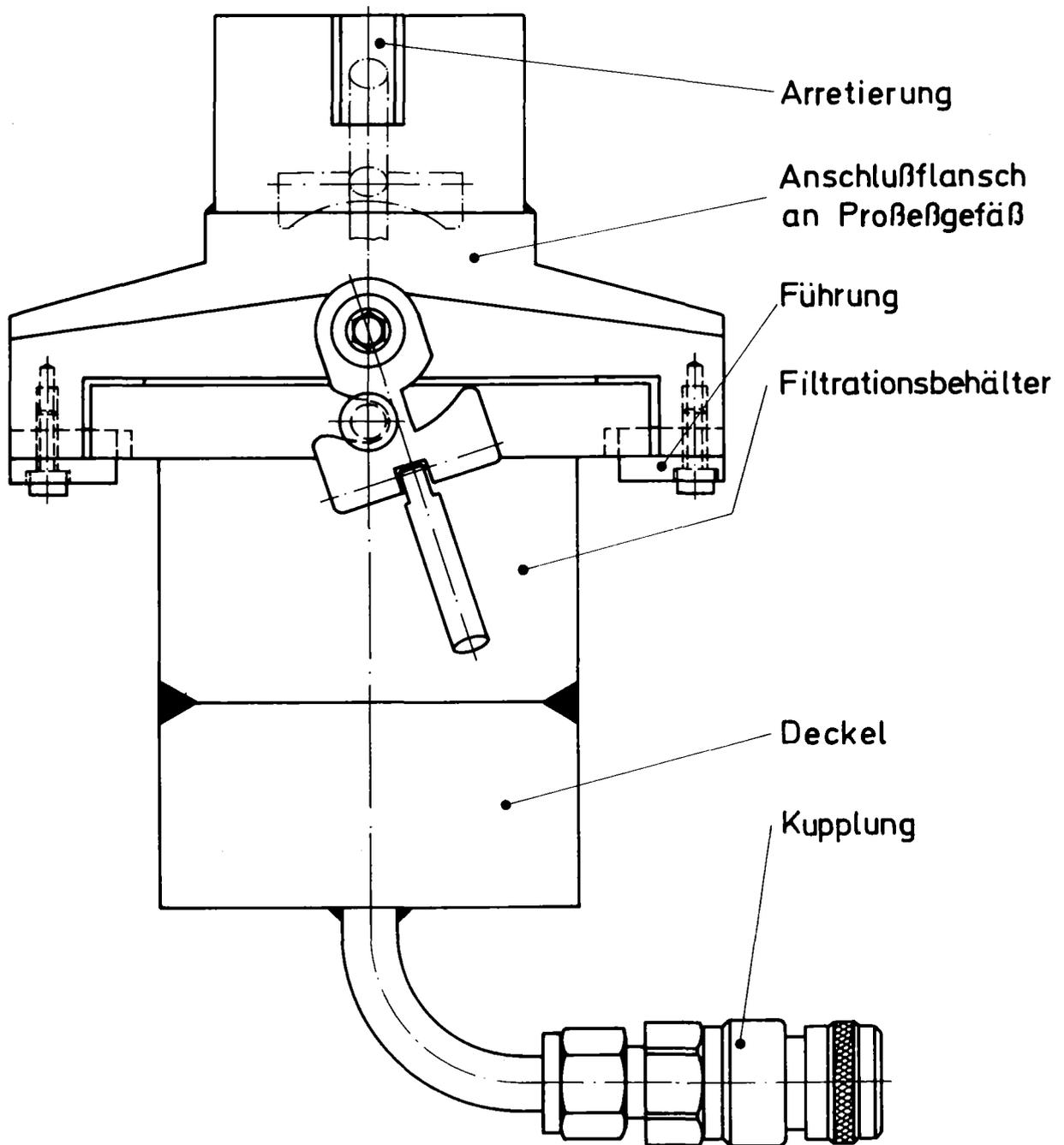


Abbildung 33: Filtrationsvorrichtung (Vorderansicht)

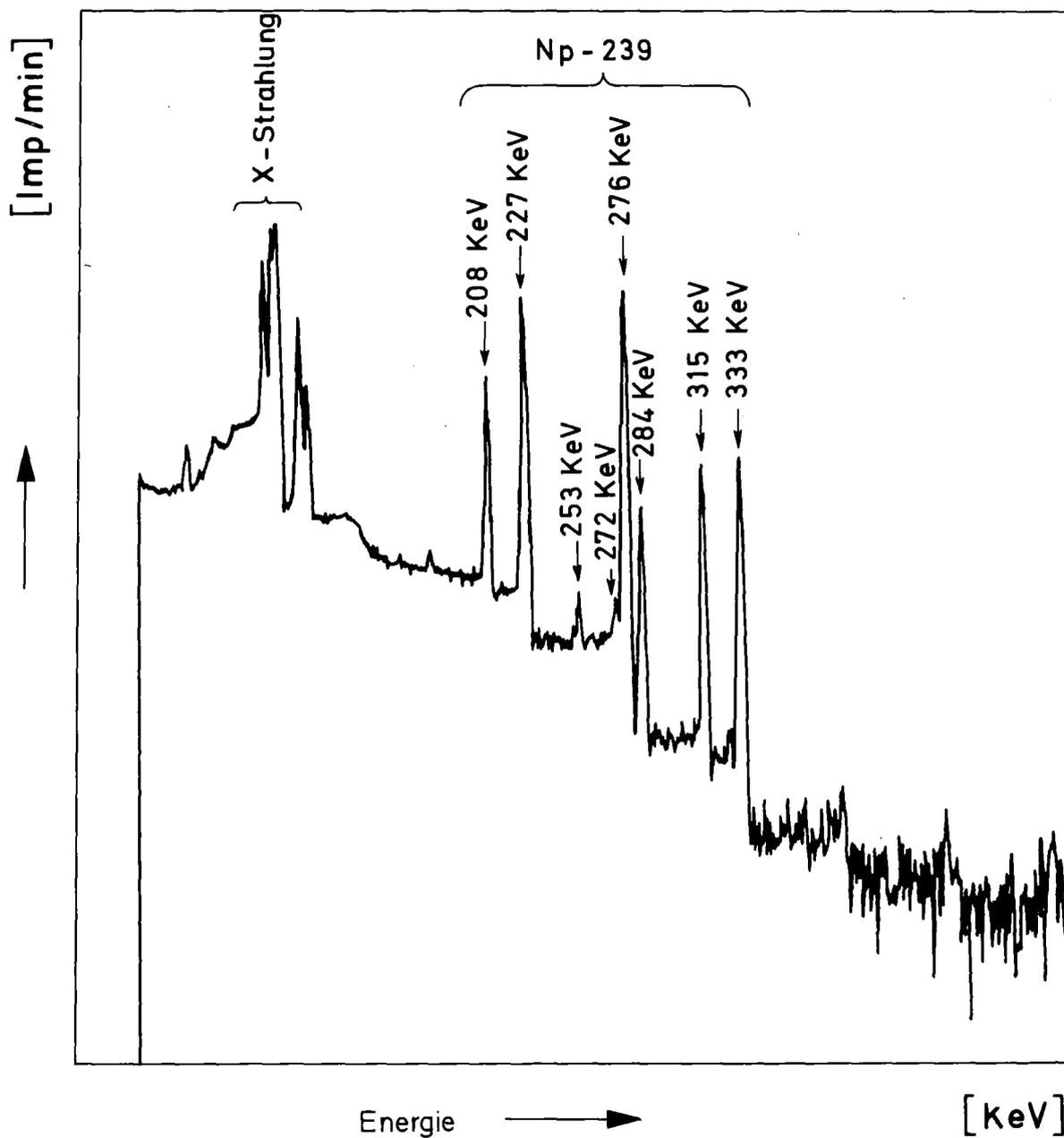


Abbildung 34:  $^{239}\text{Np}$ - $\gamma$ -Spektrum

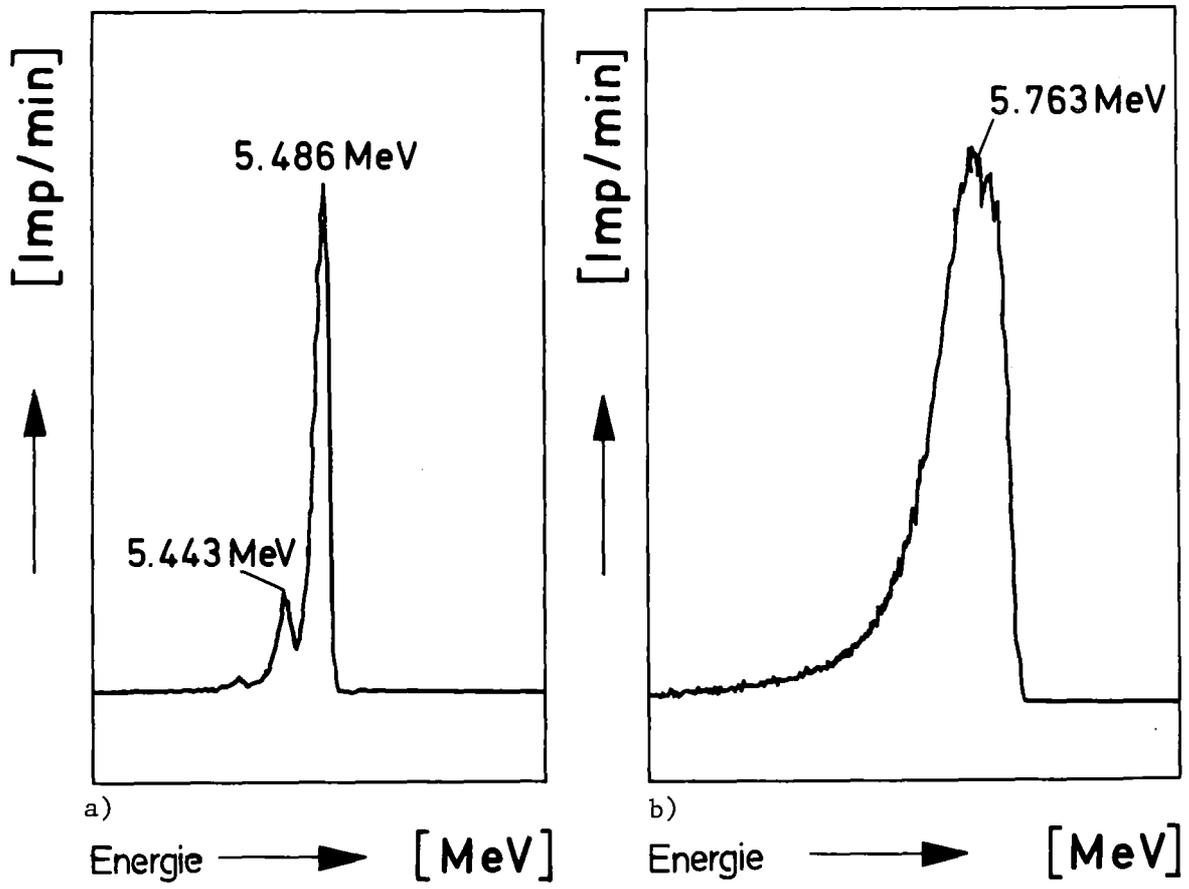


Abbildung 35:  $\alpha$ -Spektrum des a)  $^{241}\text{Am}$  und b)  $^{244}\text{Cm}$

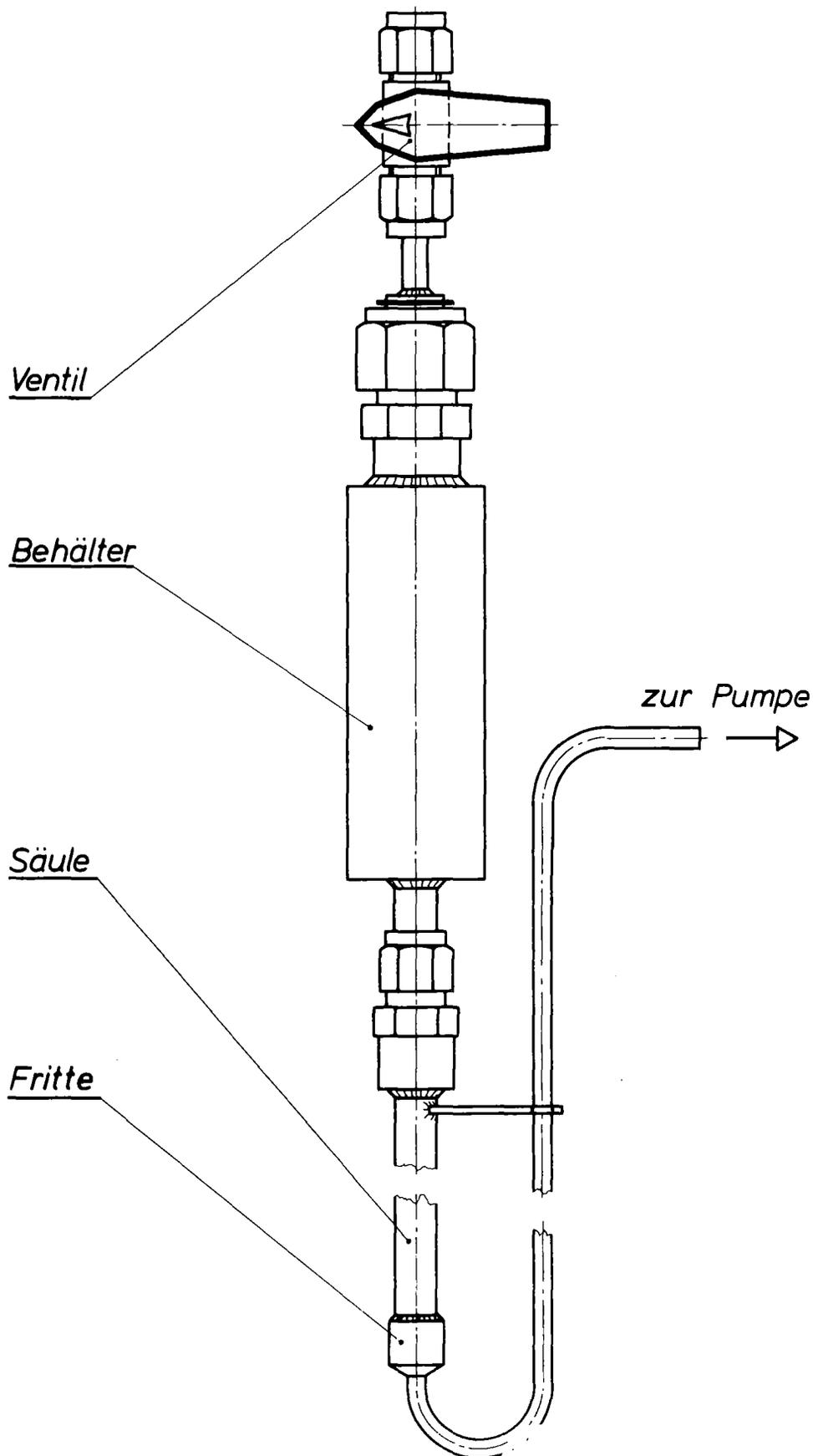


Abbildung 36: Edstahlsäule