

KfK 4568
Juni 1989

**Isolierung der Edelmetalle
Ruthenium und Palladium aus
komplexbildnerhaltigen
salpetersauren Prozeßströmen der
Kernbrennstoffwiederaufarbeitung**

H. Ghafourian
Institut für Radiochemie

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

KfK 4568

Isolierung der Edelmetalle Ruthenium und Palladium aus
komplexbildnerhaltigen salpetersauren Prozeßströmen der
Kernbrennstoffwiederaufarbeitung⁺

Hossein Ghafourian

⁺Von der Fakultät für Chemie der Universität(TH) Karlsruhe
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Es wurden zwei extraktionschromatographische Verfahren entwickelt. Die quantitative Abtrennung von Ruthenium aus salpetersaurer Lösung läßt sich nur nach Aufhebung der in diesem Medium vorhandenen Spezies- und Ladungsvielfalt sowie durch Bildung gleichartiger extrahierbarer Verbindungen durchführen.

Als geeignetes Reagenz erwies sich N,N'-Diethylthioharnstoff, das mit Ruthenium Komplexe bildet, die an dem Kationenaustauscher AG50W-X2 quantitativ festgehalten werden. Mit Hilfe der Elektrophorese konnte festgestellt werden, daß lediglich zwei kationische Spezies vorliegen, nämlich je ein zwei- und ein dreifach positiv geladener Komplex. Die Struktur dieser Komplexe konnte mit Hilfe von Elektrophorese, Ionenaustauscherexperimenten und Infrarotspektroskopie aufgeklärt werden. Im Hinblick auf die angestrebte Anwendung des entwickelten Verfahrens zur Rutheniumgewinnung aus den Löserückständen der Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitung wurden vergleichende Untersuchungen an den begleitenden, aus Spaltprodukten und Kernbrennstoffen bestehenden Nukliden durchgeführt. Es zeigte sich, daß Palladium mit Diethylthioharnstoff einen unlöslichen Komplex der Zusammensetzung $[\text{Pd}(\text{DETH})_4]^{2+}$ bildet und über diesen Weg quantitativ abgetrennt werden kann. Die Spaltprodukte Zirkonium, Molybdän und Cer bilden ebenso wie die Aktinide Uran, Plutonium und Americium keine Komplexe mit Diethylthioharnstoff. Sie durchwandern die AG50W-X2-Kolonne und werden durch 1M HNO_3 wirksam herausgewaschen. Technetium, das in der Lösung als Pertechnetat vorliegt, wird zu $\text{Tc}(\text{IV})$ reduziert und am Kationenaustauscher gemeinsam mit Ruthenium zurückgehalten. Die Elution des Technetiums erfolgt mit H_2O_2 - haltiger 1M HNO_3 . Ruthenium wird anschließend mit 6 M HNO_3 eluiert. Die Eignung dieses Verfahrens wurde mit Feedklär-

schlamm-simulat-lösungen demonstriert . Die erzielten Dekontaminationsfaktoren im Produkt lagen je nach Nuklid zwischen 10^2 bis 10^6 .

Eine interessante Feststellung war, daß Diethylthioharnstoff in TBP-extrahiertes vierwertiges Plutonium sofort zu nicht extrahierbarem dreiwertigem Plutonium reduzieren kann . Diese Tatsache führte zur Entwicklung einer neuartigen Uran - Plutonium Separationsmöglichkeit, bei der das Reduktionsmittel laufend rezykliert werden kann.

Abstract

Separation of the noble metals ruthenium and palladium from nitric acid solution of the nuclear fuel reprocessing containing complexing agents

Two extraction chromatographic techniques have been developed. The quantitative separation of ruthenium from nitric acid solution can be performed only after elimination of the variety of its species and charges present in that medium and after formation of compounds capable of extraction.

N,N diethylthiourea (DETU) , which forms complexes with ruthenium that can be retained on an AG50W-X2 ion exchanger, has proved to be a suitable reagent. It has been found out by means of paper-electrophoretic separation that only the two cationic species with double and triple positive charges are present. The structures of these complexes were elucidated by electrophoresis, ion exchange and IR spectroscopy.

Under the same conditions Pd forms an insoluble DETU-complex of the formula $[Pd(DETU)_4]^{2+}$, which allows the separation of this metal quantitatively. With regard to the application of the developed technique for recovery of the mentioned noble metals from dissolver residues of the nuclear fuel reprocessing, comparative studies were carried out for accompanying fission product nuclides and actinides such as Mo , Tc , Zr , Ce , U and Pu . It was found out that no complex between diethylthiourea and the fission products zirconium, molybdenum and cerium and the actinides uranium, plutonium and americium were formed. They passed through an AG50W-X2 column and were effectively washed out with 1 M HNO_3 . Technetium, which was originally present as pertechnetate, is reduced to Tc(IV)

and retained on the cation exchanger together with ruthenium.

Technetium was eluted with H_2O_2 containing 1 M HNO_3 . Ruthenium was eluted with 6 M HNO_3 . The efficiency of the developed process has been demonstrated with simulated solutions. The achieved decontamination factors ranged from 10^2 to 10^6 depending on the nuclide.

An interesting effect was that diethylthiourea is able to reduce Pu(IV) extracted in tributylphosphate to non-extractable Pu(III). The reduction was carried out immediately. This fact gave rise to novel development in the uranium/plutonium separation process with the advantage of a simple decontamination and recycling of the reductant by extraction in chloroform.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Allgemeine Problematik	1
1.2. Aufgabenstellung	5
2. Theoretischer Teil	6
2.1. Allgemeine Betrachtung zur Chemie des Ru , Pd , Tc , Mo , Zr , Ce , U , Pu und des Am in salpetersaurem Medium in salpetersaurem Medium	6
2.2. Ionenaustausch	14
3. Experimenteller Teil	16
3.1. Reagenzien und Ionenaustauscher	16
3.2. Herstellung der Ausgangsverbindungen	17
3.3. Durchführung der Austauschexperimente	20
3.4. Analytik	21
3.4.1. Aktivitätsmessung	21
3.4.2. UV-Vis-Spektroskopie	23
3.4.3. Infrarotspektroskopie	23
3.5. Trennverfahren	26
3.5.1. Kurzer Überblick über die Theorie der Elektrophorese	26
3.6. Fehlerbetrachtung	30
4. Versuchsergebnisse und Diskussion	33
4.1. Verhalten von Ruthenium in salpetersauren Lösungen	33
4.2. Untersuchungen zum Gleichgewichtsverhalten der Rutheniumnitrosylnitratokomplexe	37
4.3. Austauschverhalten der kationischen Rutheniumnitrosylnitratospezies	46

4.4.	Herstellung der Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoffkomplexe	50
4.5.	Statische Versuche zur Sorption der Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoffkomplexe an Kationenaustauschern	57
4.6.	Aufklärung der Struktur von Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoffkomplexen	60
4.6.1.	Stöchiometrische Bestimmung der Ru-DETH-Komplexe	60
4.6.2.	Elektrophoretische Aufspaltung der Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoffspezies	62
4.6.3.	Abtrennung der Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoffkomplexe durch die abgestufte Elution	62
4.6.4.	Untersuchungen der Metall-Ligand Verbindungen durch IR-Spektroskopie	65
4.7.	Verhalten der im Feedklärschlamm vorliegenden Actinoide und Spaltprodukte im HNO ₃ /DETH-System	70
4.8.	Dynamisches Sorptions- bzw. Desorptionsverhalten von Ru, Tc, Zr, Ce, U, Pu und Am am Kationenaustauscher AG50W-X2	78
4.9.	Demonstration des entwickelten Verfahrens mit simulierten Feedklärschlamm Lösungen	88
4.10.	Diethylthioharnstoff als neues Reagenz bei der Kernbrennstoffseparation	94
5.	Schlußbetrachtung	96
6.	Literaturverzeichnis	98
7.	Tabellenanhang	105

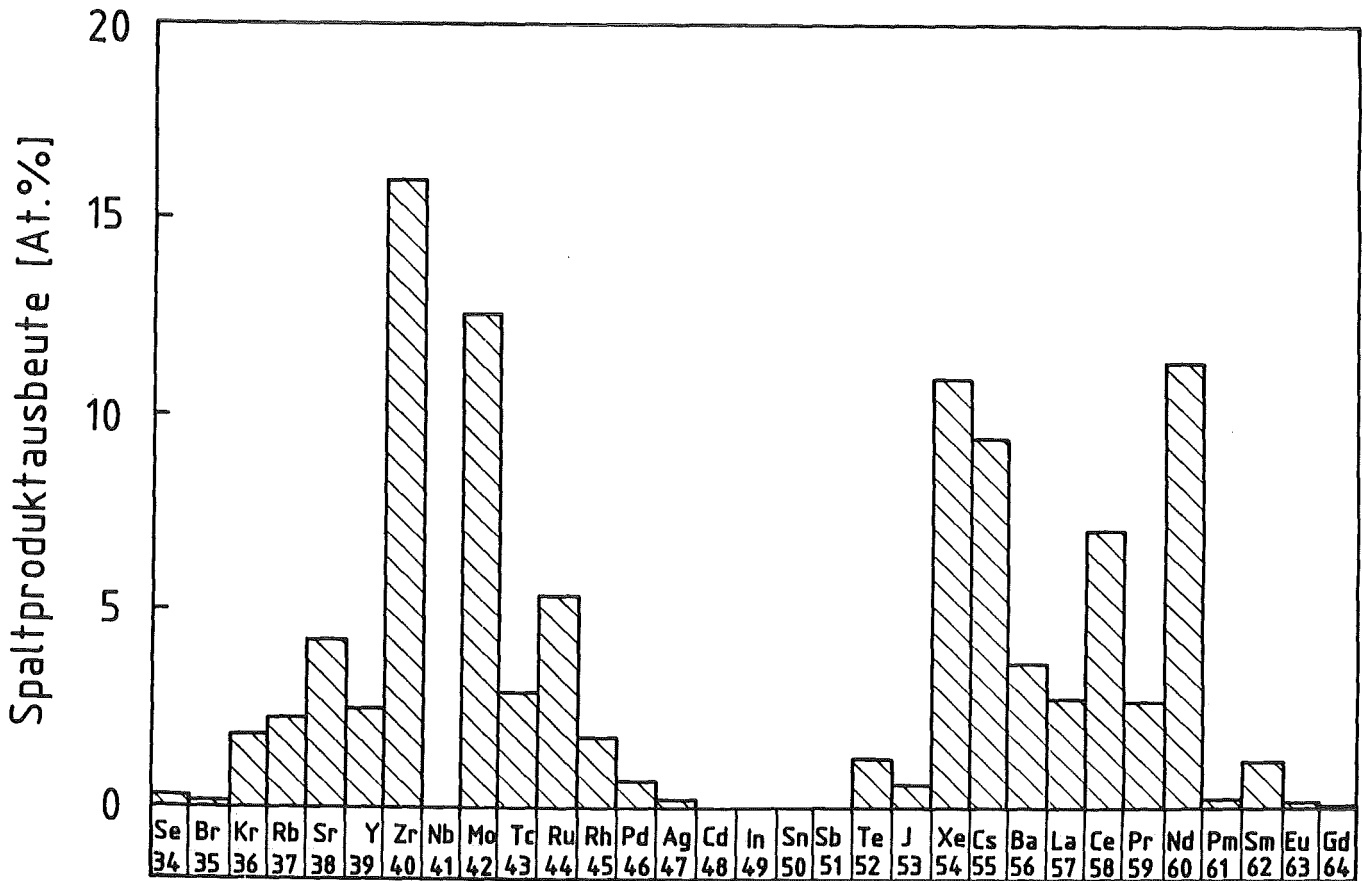
1. Einleitung

1.1. Allgemeine Problematik

Der weltweit ansteigende Bedarf an Katalysatoren in der chemischen Industrie und im Fahrzeugbau bewirkt die ständige Suche nach kostengünstigen Erschließungsmöglichkeiten für die benötigten Edelmetalle, insbesondere für Platin/1/. Die Bemühungen, den hier aufgetretenen Kostendruck zumindest durch partiellen Ersatz des Platins durch Legieren mit anderen Edelmetallen zu mindern, versprechen auf Grund zunehmender Erfolge sowie intensiver Entwicklungsarbeiten eine gewisse Entschärfung dieser Problematik und führen aus naheliegenden Gründen zu spürbarer Werterhöhung der anderen, dann besser verwertbaren Edelmetalle. Diesen Erwägungen rechnungstragend gewinnt die Abtrennung eines bei der kommerziellen Kernbrennstoffwiederaufarbeitung anfallenden Edelmetalls, des Rutheniums, an Aktualität. Ruthenium entsteht bei der in Reaktoren stattfindenden Kernspaltung vor allem von Uran-235 und Plutonium-239 mit einer Gesamtisotopenausbeute von 7.44 %.

Die Isotopenzusammensetzung des entsprechenden Gemisches beträgt jeweils 5.19 , 4.34 , 3.03 , 1.93 und 0.40 Atomprozent für Ru-101, Ru-102, Ru-103, Ru-104 und Ru-106. Die angeführten Isotope sind, bis auf Ru-103 mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2}=39.35$ Tagen und Ru-106 mit $t_{1/2}=368$ Tagen, stabil. Die radioaktiven Isotope 103 und 106 stellen jedoch auf Grund ihrer relativ kurzen Halbwertszeiten und mit Rücksicht auf die z.Z. üblichen Abklingzeiten für abgebrannte Brennelemente von 7 Jahren kein größeres Problem dar. Sie könnten nach einer weiteren, 25 Jahre andauernden Lagerung des abgetrennten Rutheniums auf völlig unbedenkliche Gehalte gebracht werden; nach dieser Zeit beträgt die Aktivität des längerlebigen Ru-106 2.9×10^4 Bq/g, während die Freigrenze bei 3.7×10^4 Bq liegt.

Wesentlich ungünstiger liegt die Situation bei den ebenfalls, wenn auch mit geringerem Anteil, mitgebildeten Edelmetallen Rhodium und Palladium. Die in Abbildung 1 dargestellte Graphik veranschaulicht die jeweiligen Elementanteile in einem 7 Jahre lang abgekühlten Brennelement. Sowohl Rhodium als auch Palladium können auf Grund der im jeweiligen Gemisch vorliegenden langlebigen radioaktiven Isotope Rh-102 ($t_{1/2}=206$ Tage), Rh-102 ($t_{1/2}=2.9$ Jahre), Rh-101 ($t_{1/2}=3.3$ Jahre) bzw. Pd-107 ($t_{1/2}=6.5 \times 10^6$ Jahre) keiner Anwendung zugeführt werden.



stabile oder langlebige Spaltprodukte

Abbildung 1 : Spaltproduktanteile in Atomprozent aus der Spaltung von U-235 durch thermische Neutronen nach einer Abklingzeit von 7 Jahren

Allen Edelmetallen gemeinsam ist die Tatsache, daß sie zu ca. 90 % in den Rückständen der Kernbrennstoffauflösung bzw. in den bei längerem Stehen dieser Lösungen ausfallenden, zum Teil kolloidalen Bestandteilen, vorliegen /2-5/. Die möglichst kurz vor der Aufnahme der Kernbrennstoffextraktion, siehe schematische Darstellung des Wiederaufarbeitungsprozesses in Abbildung 2, zu erfolgende Klärung der Einspeiselösung, häufig als " Feedklärung " bezeichnet, wird durch Zentrifugieren erreicht.

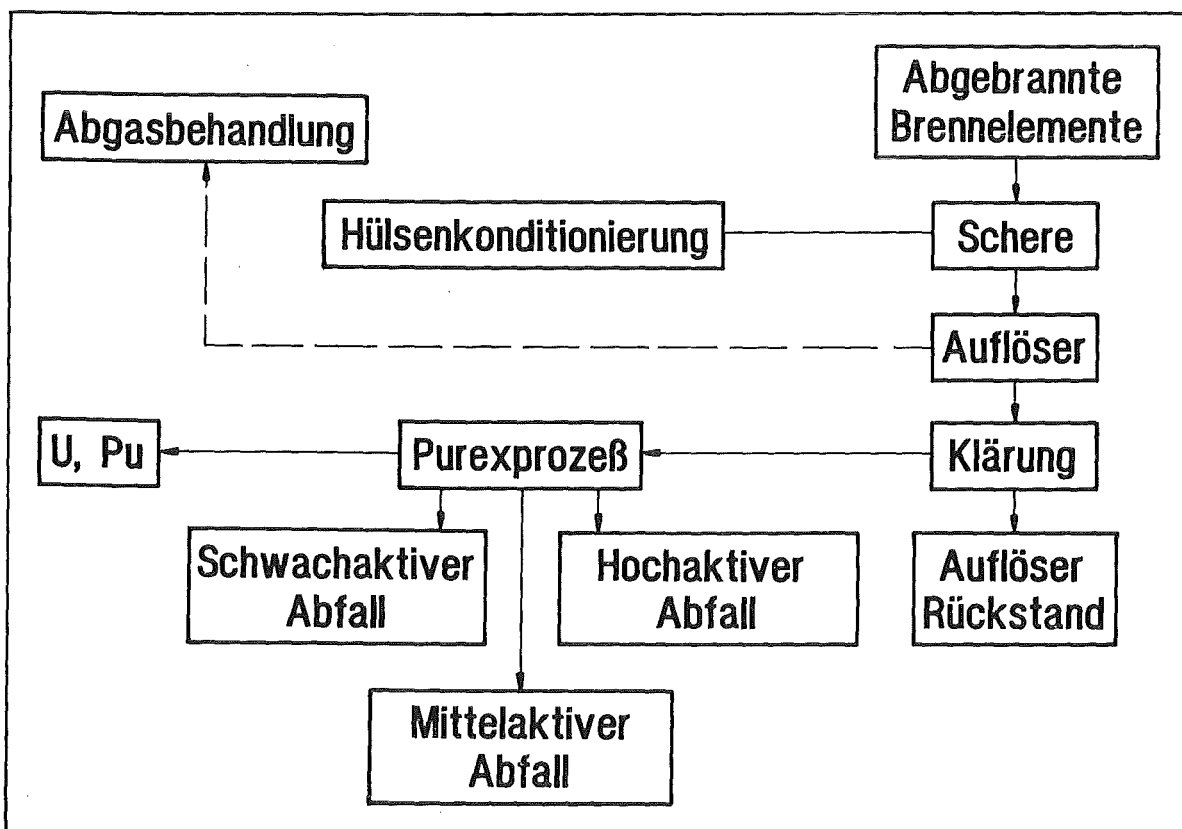


Abbildung 2 : Vereinfachte Darstellung der Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe

Lichtoptische und rasterelektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen der Löserückstände zeigten zwei Phasen, eine dunkle und eine hellgraue /2/.

Wie aus nachfolgenden analytischen Untersuchungen hervorging, besteht die erste aus unvollständig gelösten plutoniumreichen Mischoxidpartikeln mit darin eingeschlossenen Spaltproduktoxiden. Entsprechende Untersuchungen zur Zusammensetzung der hellgrauen Phase ergaben, daß es sich hier um oxidierte Spaltprodukte handelt, die sich während oder nach dem Auflösungsprozeß des bestrahlten Brennstoffes in Form von Oxiden bzw. Oxidhydraten wieder ausgeschieden haben ; ihre Zusammensetzung und die jeweiligen Elementanteile konnten mit Hilfe verschiedener oberflächenanalytischer Meßmethoden nachgewiesen werden /6/ . Hier konnte gezeigt werden, daß Ruthenium entsprechend seiner Entstehungsausbeute in diesen Rückständen enthalten ist.

Die Aktualität der Rutheniumseparation aus entsprechenden Lösungen schlug sich in einigen neueren Arbeiten nieder, bei denen jedoch wichtige Aspekte, wie die Auswahl eines nichtkorrosiven Mediums und die gezielte Abtrennung des Rutheniums von relevanten Begleitnukliden im Feedklärschlamm wie Actinoide, Lanthanoide und die zu erheblichen Anteilen vorliegenden Molybdän- und Technetiumspezies keine Berücksichtigung fanden.

1.2. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Durchführung von Untersuchungen zur chromatographischen Rutheniumabtrennung aus salpetersauren komplexbildnerhaltigen Lösungen .

Das auszuwählende Reagenz mußte die Zahl der in HNO_3 vorliegenden Spezies und deren Ladungsvielfalt auf gleichartig geladene ionogene Komplexe möglichst hoher spezifischer Ladung einschränken. Die entstehenden Verbindungen sollten wesentlich bessere Extraktionseigenschaften vorweisen als die nur sehr aufwendig abzutrennenden Rutheniumnitrosylnitratokomplexe. Nach Aufklärung der vorliegenden Rutheniumverbindungen sollte der Austauschmechanismus untersucht werden.

Die Einsetzbarkeit des zu entwickelnden Separationsverfahrens war auf seine Eignung hin zu überprüfen, Ruthenium von den in Auflöserrückständen vorliegenden Spaltprodukten und Aktiniden abzutrennen.

Abschließend war der entwickelte Prozeß mit einer Feedklärschlammssimulatrlösung zu demonstrieren und an Hand der ermittelten Dekontaminationsfaktoren zu bewerten.

2. Theoretischer Teil

2.1. Allgemeine Betrachtung zur Chemie des Ru, Pd, Tc, Mo, Zr, Ce, U, Pu und des Am in salpetersaurem Medium

Als Element der achten Nebengruppe (Elektronenkonfiguration $4d^75s$) vermag das Ruthenium in allen Oxidationsstufen von Null bis Acht aufzutreten und mit fast allen Anionen Komplexe zu bilden.

Aus diesem Grunde stellt eine Lösung von Ruthenium ein Gemisch mehrerer Komplexverbindungen dar, die schwer zu trennen und zu identifizieren sind /7,8/.

Mit NO bildet Ruthenium Komplexe von besonders hoher Stabilität, die selbst die Einwirkung von siedender 8 M HNO_3 -Lösung oder konzentrierter Alkalihydroxidlösung überstehen /9/. Die Gruppe RuNO (III) kommt sowohl in anionischen als auch in kationischen Komplexen vor. Die allgemeine Formel der RuNO (III) Spezies ist vom Typ RuNOL_5 /10,11/.

Die Stickstoff - Sauerstoff - Verbindung besitzt ein Elektron mehr als N_2 . Nach der MO - Theorie muß es einen antibindenden Zustand besetzen. Das hat zur Folge, daß dieses Elektron leicht abtrennbar ist /11/. In den RuNO -Komplexen liegt ein starker trans -Effekt der RuNO -Gruppe vor. Er bewirkt eine Schwächung der Bindung bzw. Stärkung der Reaktionsfähigkeit des in trans-Stellung zur NO - Gruppe befindlichen Liganden /12,13/. In salpetersaurer Lösung stehen für die Komplexbildung in der Regel die Liganden NO_3^- und H_2O zur Verfügung. Wird der Säurecharakter abgestumpft, kommt noch OH^- hinzu. Daraus lassen sich im Prinzip verschiedene Konfigurationen aufstellen wie nachfolgend dargestellt.

$[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3]$	/14/
$[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{3-x}(\text{H}_2\text{O})_2]$	/15/
$[\text{RuNO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$	/16,17/
$[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{5-n}]^{3-n}$	/16,18/
$[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_{3-x}(\text{H}_2\text{O})_2]$	/19/
$\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$	/20-24/

Bei Berücksichtigung der verhältnismäßig leichten Protonenabspaltung wie z.B.



existieren im salpetersauren Medium zahlreiche kationische, neutrale und anionische Ru-Spezies; sie sind in Tabelle 1 zusammengestellt /25/.

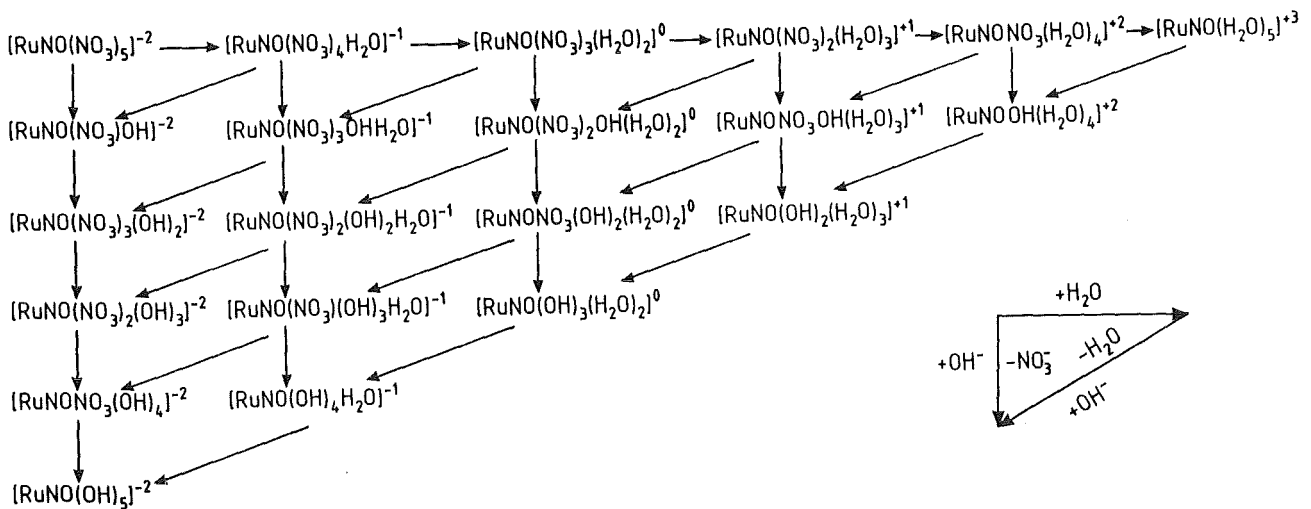
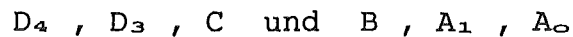


Tabelle 1 : Zusammensetzung aller einkernigen Ruthenium-nitrosylnitratokomplexe in HNO_3 -Medium /25/

Die Kenntnis der Ladung und des Anteils einzelner Rutheniumspezies ist für die Entwicklung eines geeigneten Separationsverfahrens von Bedeutung.

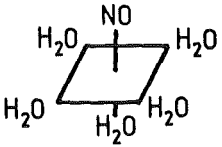
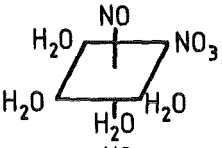
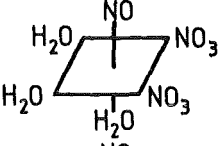
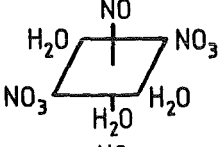
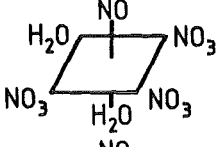
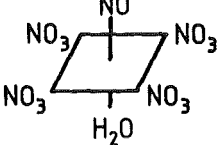
Scargill, Lyon, Large und Fletcher veröffentlichten 1965 die Identifizierung von insgesamt sechs Rutheniumnitrosylnitratokomplexen /16/. Sie benutzten zur Trennung und Aufklärung der Zusammensetzung die Technik des Kationenaustausches, der Papierchromatographie und der Extraktion mit tertiären Aminen; dabei fanden sie den in Abbildung 3 dargestellten Zusammenhang zwischen den einzelnen miteinander im Gleichgewicht stehenden Komplexen heraus. Ein schneller Wechsel zwischen H_2O und NO_3^- -Ionen bei der Besetzung von Position 6 ist wegen des von der NO-Gruppe ausgehenden trans-Effektes möglich. Die Wahrscheinlichkeit des Nitrationen-Ersatzes nimmt in der Reihe



zu.

Mit steigender Salpetersäurekonzentration nimmt der Anteil der Spezies mit höherem Nitratgehalt zu /16/; in Abbildung 4 sind die molaren Fraktionen der Rutheniumnitrosylnitratokomplexe in Abhängigkeit von der Azidität aufgetragen.

Die Gleichgewichtseinstellung zwischen den verschiedenen Komplexen verläuft bei Zimmertemperatur sehr langsam, sie dauert ca. 50 Tage. In Abbildung 5 sind die Anteile der jeweiligen Spezies in Abhängigkeit von der Standzeit einer 0.01 molaren Rutheniumnitrosylnitratokomplexlösung in 0.01 M Salpetersäure bei Raumtemperatur dargestellt /25/.

Gruppe	Pos. der Nitratgruppe	Ladung
A ₀		+3
A ₁	 2	+2
B	 2,3 (cis)	+1
C	 2,4 (trans)	+1
D ₃	 2,3,4	0
D ₄	 2,3,4,5	-1

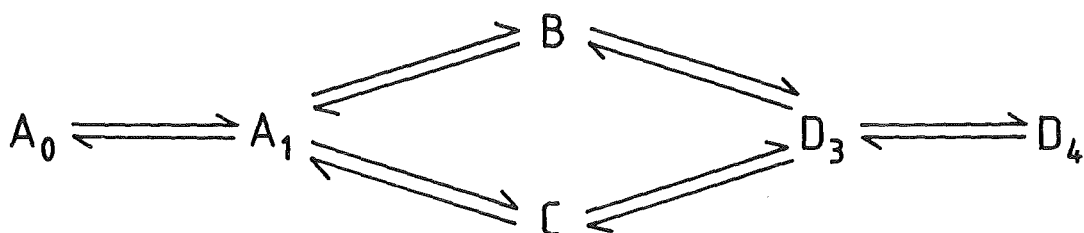


Abbildung 3: Zusammensetzung der im Gleichgewicht stehenden Rutheniumnitrosyl-Komplexe in salpetersaurem Medium /16/

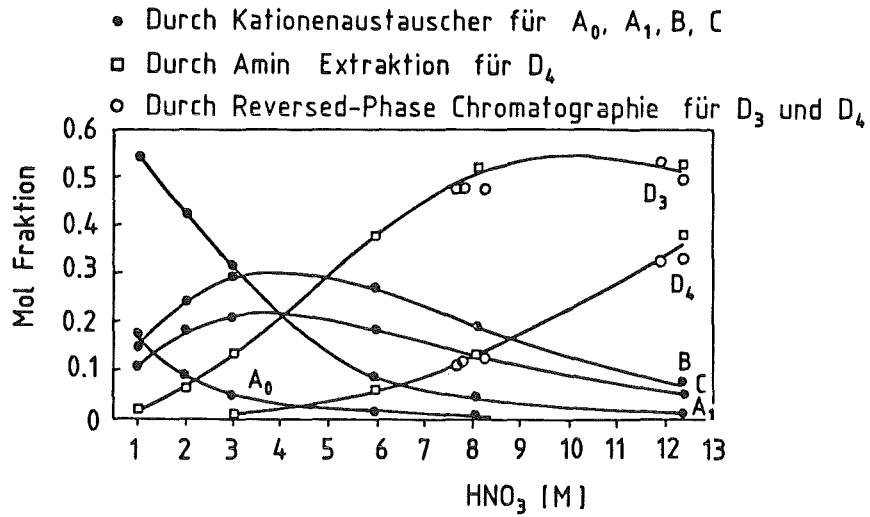


Abbildung 4: Molare Fraktionen der verschiedenen Ruthenium-nitrosylnitratokomplexe bei 20 °C in Salpetersäure /16/

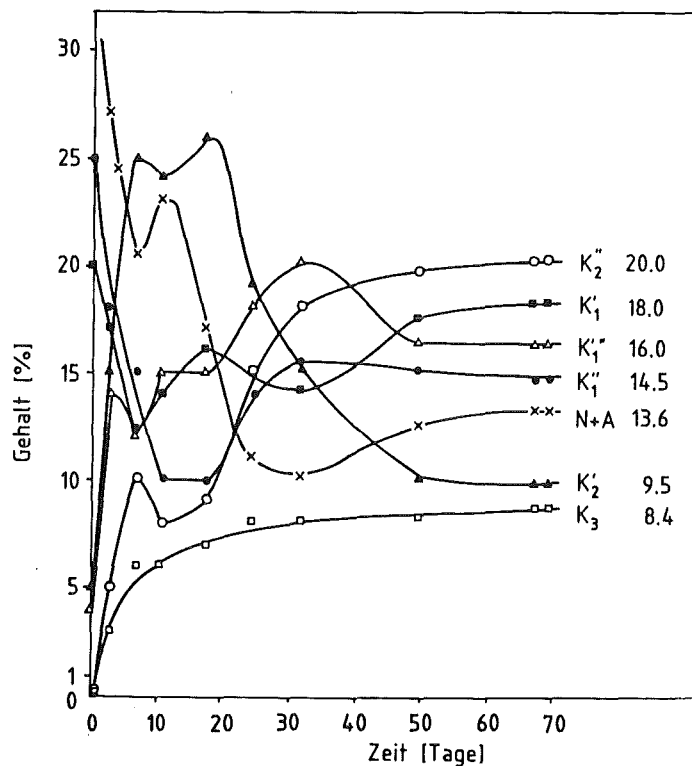
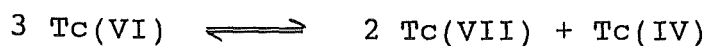


Abb. 5 : Gleichgewichtseinstellung von Rutheniumnitrosylnitratokomplexen bei Zimmertemperatur in 0.01 M HNO_3 /25/ mit A= anionische, N= neutrale und K= kationische Spezies

Palladium liegt in salpetersaurem Medium ausschließlich in der zweiten Oxidationsstufe vor. Es bildet in diesen Lösungen mit abnehmender Azidität die kationischen Spezies $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^{1+}$ und $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Bei höheren Säurekonzentrationen überwiegt der neutrale $\text{Pd}[(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Komplex /26/.

Technetium liegt in Salpetersäure als Pertechnetatanion TcO_4^- vor. Charakteristisch für diese Oxidationsstufe ist die tetraedrische Koordination des Technetiums, während für die Wertigkeiten +5 und +4 die oktaedrische Anordnung bevorzugt wird /11/. In wässrigem Medium stellt Tc(IV) die zweitstabilste Oxidationsstufe dar. Während niedrigere Wertigkeitsstufen leicht zu Tc(IV) und Tc(VII) oxidiert werden, disproportionieren Tc(V) und Tc(VI) zu vier- und siebenwertigem Technetium /27-31/.



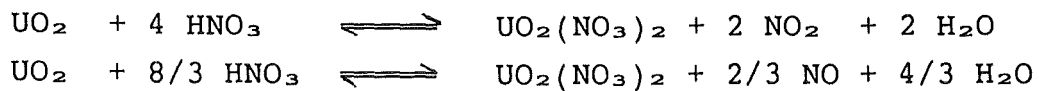
Molybdän liegt in Salpetersäure bei Konzentrationsbereichen zwischen 0.5-3.0 M sowohl monomer als $[\text{Mo}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^+$ als auch als dimere Spezies vor, die sich von einem HMo_2O_6^+ -Kation ableiten /32-36/. Die verschiedenen Komplexe des Molybdäns stehen im Gleichgewicht miteinander, wobei je nach Azidität und Mo-Konzentration die eine oder andere dominiert /37/.

Zirkonium zeichnet sich durch seine Neigung aus, in salpetersaurer Lösung zahlreiche Komplexe, Polymere und kolloidale Spezies zu bilden /38/. Es vermag in nitrathaltiger Lösung verschiedene Liganden wie OH^- , H_2O oder NO_3^- zu koordinieren. In den polymeren Aggregaten sind die Zr-Ionen an Oxoanionen gebunden bzw. über OH^- -Brücken miteinander verknüpft. Sie können positiv, neutral oder anionisch auftreten /39/ und werden bereits in 1×10^{-4} molarer Zirkoniumlösung beobachtet /38/. Mit zunehmender Salpetersäurekonzentration nimmt der Anteil der monomeren Spezies zu. So liegt das Zirkonium in 0.5 molarer HNO_3 überwiegend als ZrOH^{3+} vor, während in 3.5 molarer Salpetersäure die Zr^{4+} -Ionen vorherrschen /40/.

Cer liegt in HNO_3 -haltiger Lösung als Ce^{3+} vor, und bildet Nitratokomplexe der allgemeinen Form $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_n]^{3-n}$ /41/. Die Nitratligandenanzahl innerhalb der neunfach koordinierten Ce^{3+} -Spezies hängt von der Azidität und der Nitratkonzentration des Mediums ab. In verdünnten Lösungen entsteht durch aufeinanderfolgenden Ersatz des Nitratliganden durch H_2O der Aquakomplex $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_8\text{NO}_3]^{2+}$. Bei zunehmender Nitratkonzentration steigt n bis zu Werten von 7 an /42,43/.

Aus elektrischen Wanderungs- und Ionenaustauschuntersuchungen geht hervor, daß Cer je nach Salpetersäurekonzentration in Form kationischer, neutraler und anionischer Komplexe vorliegt. So herrschen in 1-1.5 M HNO_3 kationische Nitratkomplexe vor. Bei höherer Azidität überwiegen dagegen die anionischen Spezies. Den Übergang bilden neutrale Komplexe, die bei 3-4 M HNO_3 den Hauptanteil stellen /44/.

Bei der Auflösung von UO_2 in HNO_3 entstehen neben Uranyl-nitrat und Wasser die Stickoxide NO_2 und NO als Reduktionsprodukte der Salpetersäure /45-47/.



Sechswertiges Uran stellt die stabilste Oxidationsstufe dar, in salpetersaurer Lösung kann es nur mit starken Reduktionsmitteln wie U(III) , Cr(II) oder V(II) reduziert werden /48,49/.

Plutonium tritt in wäßriger salpetersaurer Lösung in den Oxidationsstufen $3+$, $4+$, $5+$ und $6+$ auf /48,50,51/, die unter Umständen gleichzeitig nebeneinander existieren können. Die Umwandlung der Paare $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$ und $\text{Pu}^{5+}/\text{Pu}^{6+}$ verläuft schnell und reversibel /52/.

Vierwertiges Plutonium stellt in einem HNO_3 - Konzentrationsbereich zwischen 0.1-8 M die bei weitem stabilste Oxidationsstufe dar. Die Aufbewahrung von Pu(IV) - Lösung hat auf Grund deren ausgeprägten Neigung zur Bildung von Pu(OH)_4 - Kolloiden /53/ in > 8 molarer HNO_3 zu erfolgen. Die Kolloidbildung wurde in detaillierten spektralphotometrischen Untersuchungen bis zu Pu - Gehalten von ca. 90 g/l von Brunstad /54/ nachgewiesen.

Dreiwertiges Americium stellt in allen salpetersauren Konzentrationsbereichen die stabilste Oxidationsstufe dar. Unbeständig sind dagegen Lösungen des fünf- und sechswertigen Americiums; letzteres hat ein mit Ce(IV) vergleichbares Oxidationspotential /55,56/. Lösungen von Am(V) und Am(VI) werden durch die Alphastrahlung, wahrscheinlich über intermediär gebildetes H_2O_2 , zu dreiwertigem Americium autoreduziert.

2.2. Ionenaustausch

Feste, wasserunlösliche und quellbare Substanzen mit variablem Gehalt an funktionellen Gruppen, die Ionen aus Lösungen aufzunehmen vermögen und dabei eine äquivalente Menge an anderen Ionen gleichen Ladungsvorzeichens an die Lösung abgeben, werden als Ionenaustauscher bezeichnet. Häufig werden zu den Ionenaustauschern auch flüssige Verbindungen gerechnet, mit denen man Austauschreaktionen zwischen zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen durchführt. Die Affinität des Austauschers zu den jeweiligen Ionen hängt vom Harztyp sowie von Ladungsdichte und Ionenladung der auszutauschenden Nuklide ab /57-59/.

Ionenaustauscher neigen häufig zur Hydratation, die darauf zurückzuführende Quellung nimmt mit steigender Ionenstärke der Lösung zu. Eine wichtige Kenngröße im Sorptionsverhalten von Ionenaustauschern stellt die Vernetzung der Matrix dar. Sie bestimmt die Durchlässigkeit und die Aufnahmefähigkeit für Ionen verschiedener Größe im Inneren des Gerüsts /60/. Ein weiterer, für die Auslegung von Prozeßkolonnen relevanter Aspekt, ist die bei Austauschern niedriger Vernetzung auftretende Volumenveränderung in den Säulenpackungen bei Medien stark abweichender Azidität ; während gering vernetzte Austauscher eine ausgeprägte Neigung zur Volumenzunahme und Kontraktion in unterschiedlichen Medien zeigen, erweisen sich Austauscher kleiner Porengröße auf Grund ihrer höheren mechanischen Festigkeit als weitgehend unempfindlich. Das Konzentrationsverhältnis der adsorbierten Ionen am Austauscher und in der Lösung, hier ausgedrückt durch das Verhältnis ihrer (Radio-)Aktivitäten, wird durch den Verteilungskoeffizienten K_D beschrieben /61/:

$$K_D = (A_1 \cdot V) / (A_2 \cdot G) \quad [\text{ml/g}] \quad 2.1.$$

mit A_1 = Aktivität am Harz
 A_2 = Aktivität in der flüssigen Phase
 V = Volumen der flüssigen Phase
 G = Gewicht des Harzes

Da sich der am Austauscher gebundene Anteil nur recht schwer messen läßt, wird die Aktivität der flüssigen Phase vor und nach dem Austauschexperiment bestimmt. Der Verteilungskoeffizient ergibt sich dann nach /62/ :

$$K_D = [(A_v - A_n) \cdot V] / [A_n \cdot M] \quad 2.2.$$

mit A_v , A_n = Aktivität der flüssigen Phase vor bzw.nach dem Ionenaustausch
 V = Volumen der flüssigen Phase
 M = Gewicht des getrockneten Austauschers

Eine weitere wichtige Kenngröße ist die Rückhaltung R . Sie gibt an, welcher Anteil eines auszutauschenden Nuklids am Austauscherharz sorbiert wird und berechnet sich für statische und dynamische Experimente wie folgt :

$$\text{statisch : } R = (1 - A_n/A_v) \cdot 100 \quad [\%] \quad 2.3.$$

$$\text{dynamisch: } R = [(1 - (\sum A_{n,i} \cdot V_i / \sum A_{v,i} \cdot V_i))] \cdot 100 \quad [\%] \quad 2.4.$$

mit $A_{n,i}$ = Aktivität im i-ten Kolonnendurchlauf
 $A_{v,i}$ = Aktivität in der i-ten Aufgabelösung
 V_i = Volumen der i-ten Fraktion
 i = Fraktionsnummer

Bei säulenchromatographischen Trennoperationen ist vor allem die Durchbruchskapazität D von Bedeutung. Sie gibt die maximale Nuklidbeladung an, bei der eine quantitative Rückhaltung des auszutauschenden Ions noch möglich ist.

3. Experimenteller Teil

3.1. Reagenzien und Ionenaustauscher

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Merck, Fluka und Aldrich in p.A. Qualität bezogen ; auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet. Als flüssiger Anionenaustauscher wurde Tricaprylylmethylammoniumchlorid (Aliquat-336) mit einem Alkylrest-Gemisch von C8-C10 verwendet, wobei der C8- Anteil vorherrschend war. Als flüssiger Kationenaustauscher wurden Phosphorsäure-bis-(2 ethylhexylester) mit 98% Reinheit von der Firma ALDRICH - CHEMIE bzw. ein Gemisch aus 45 % (2-Ethylhexyl)-Phosphat und 55 % Di (2- Ethylhexylphosphat) von MERCK eingesetzt. Für die Herstellung von Tricaprylylmethylammoniumnitrat wurde das Chlorid je drei Mal mit dem gleichen Volumen an 3 M HNO₃ und ein Mal mit 1 M Salpetersäure gewaschen. Die quantitative Entfernung der Chloridionen wurde mit AgNO₃-Lösung nachgewiesen.

Der verwendete Kationenaustauscher AG50W ist ein Produkt der Firma Bio-Rad der Qualitätsstufe " Analytical Grade" und wurde in der H⁺- Form geliefert. Es handelt sich hier um ein stark saures Kationenaustauscherharz, mit funktionellen an Styrol - Divinylbenzol - Copolymermatrix gebundenen Sulfonsäuregruppen .

Den Elementen Ruthenium, Molybdän, Zirkonium und Cer wurden zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten radioaktive Indikatorenmengen von Ru-103, Mo-99, Zr-95 und Ce-144 zugegeben.

3. 2. Herstellung der Ausgangsverbindungen

Ausgangsverbindung der Rutheniumextraktions- und Austauschexperimente war eine salpetersaure Lösung von Ruthenium (III)nitrosylnitrat, $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$, die mit Ru-103 als radioaktiven Indikator versetzt war. Vor Aufnahme der Experimente mußte auf Grund vorliegender Ergebnisse /25/ die Gleichgewichtseinstellung zwischen den im Gemisch vorliegenden Rutheniumspezies sichergestellt werden. Untersuchungen zum Gleichgewichtsverhalten in solchen Gemischen zeigten, daß die Gleichgewichtseinstellung bei Zimmertemperatur erst nach 50 Tagen erreicht wird. Erwartungsgemäß lassen sich diese Zeiten bei Einhaltung höherer Temperaturen deutlich verkürzen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte mit Hilfe spektralphotometrischer Untersuchungen gezeigt werden, daß bei einer Temperatur von 80 °C das Gleichgewicht innerhalb von 4 Tagen erreicht wird. Der Verlauf der Gleichgewichtseinstellung in 1 M HNO_3 ist in den Abbildungen 6 und 7 bei 80 °C dargestellt. Die Gleichgewichtseinstellung kann an der zeitlich fortschreitenden Übereinstimmung der Spektren abgelesen werden. Nach Erreichen des Endgleichgewichtes ändert sich die Form des Spektrums nicht mehr, wie an den Spektren nach 4 bzw. 5 Tagen in Abbildung 7 zu ersehen ist. Das Gleichgewicht bleibt in verdünnter Salpetersäure unter Ausschluß von Licht und Sauerstoff über einen Zeitraum von mehreren Monaten stabil. In Gegenwart von Sauerstoff tritt eine langsame Oxidation zum vierwertigen Ruthenium und Bildung von Polymeren ein, eine Veränderung, die ebenfalls in Fluorwasserstoff, Perchlor- und Salpetersäure an Hand spektralphotometrischer Absorptionsmessungen beobachtet wurde /15/.

Die Herstellung der inaktiven Molybdat(VI)-Trägerlösung erfolgte in einem 250 ml-Meßkolben durch Auflösen von MoO_3 in

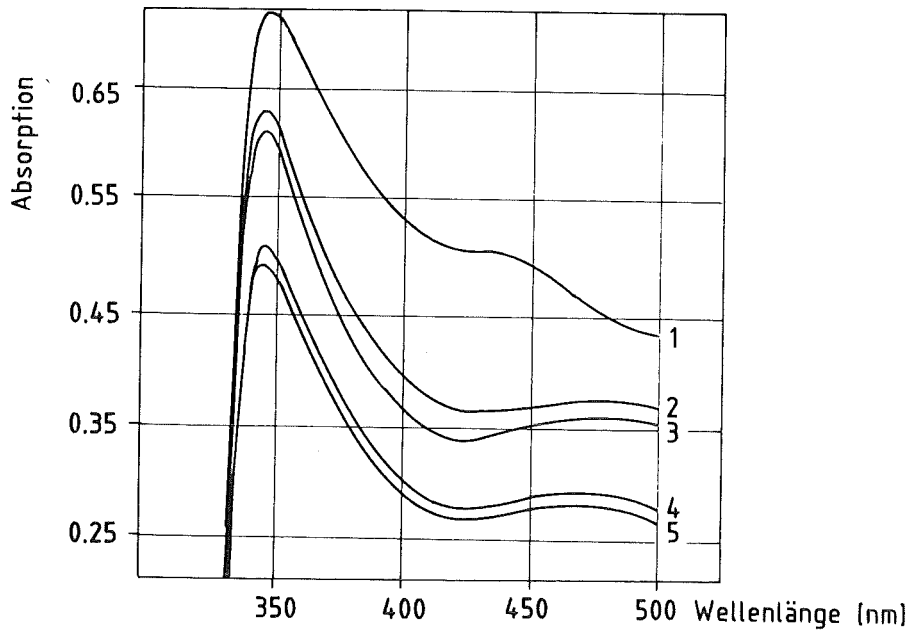


Abb. 6 : UV - Vis Spektren der Rutheniumnitrosylnitrato-
komplexe in Abhängigkeit von der Herstellungszeit
(1): Unmittelbar nach Herstellung , (2): 60 min,
(3): 180 min , (4): 21 h , (5): 22 h

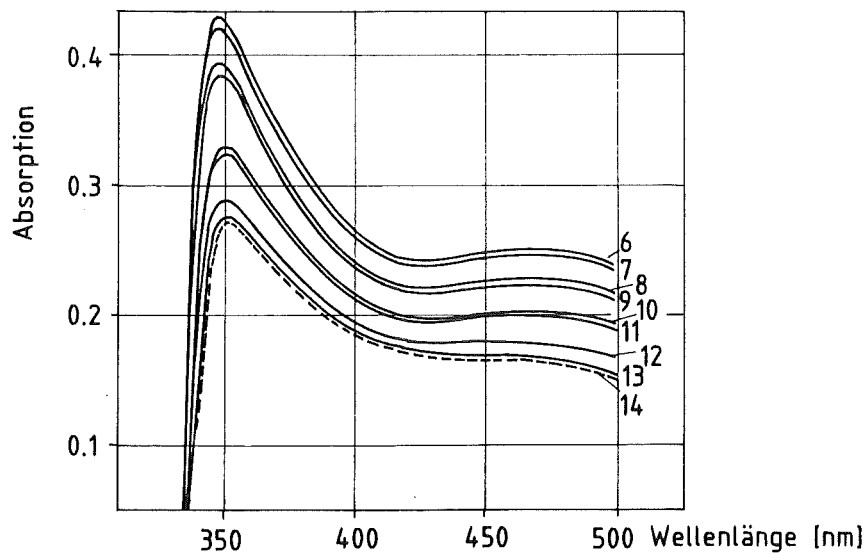


Abb. 7 : (6): 23 h, (7): 24 h, (8): 28 h, (9): 29 h, (10): 45 h,
(11): 48 h , (12): 72 h , (13): 96 h , (14): 120 h

siedendem 1M NH_4OH . Nach Eindampfen der Lösung bis zur Trockene wurde der Rückstand mit Salpetersäure der gewünschten Azidität aufgenommen.

Die Trägerlösungen von Zirkonium und Cer wurden aus $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ bzw. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt.

Die verwendeten Uranstammlösungen wurden durch Auflösen von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Salpetersäure zubereitet.

Americium - 241 ($t_{1/2} = 432.6 \text{ a}$) entsteht beim β -Zerfall von Plutonium - 241 ($t_{1/2} = 14.4 \text{ a}$) durch folgende Zerfallsgleichung :



Das in der Arbeit verwendete Americium - 241 wurde aus einer älteren PuO_2 -Probe eines Plutonium - 241 haltigen Isotopengemisches wie folgt isoliert /14,63/:

Die in konzentrierter Salpetersäure aufgelöste Probe wurde mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und durch eine mit Tributylphosphat beladene Festbettkolonne geleitet . Dabei wurde das Plutonium als $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ -Komplex auf der Säule zurückgehalten. Das im Durchlauf befindliche Americium konnte nach Überprüfung seiner Reinheit durch Alpha- und Gamma-Spektroskopie ohne weitere Behandlung eingesetzt werden.

Technetium wurde als Ammoniumpertechnetat, NH_4TcO_4 von der Firma AMERSHAM / U.K. bezogen. Für die Herstellung der Pertechnetiumsäure, HTcO_4 , wurde eine wässrige Ammoniumpertechnetatlösung verwendet, bei der vorher durch Zugabe von H_2O_2 die quantitative Umwandlung aller $\text{Tc}(\text{IV})$ -Spuren zu $\text{Tc}(\text{VII})$ sichergestellt wurde. Die so behandelte Lösung wurde langsam auf eine H^+ - beladene Kationenaustauschersäule gegeben. Die Säule wurde mit bidestilliertem Wasser nachgespült.

3.3. Durchführung der Austauschexperimente

In statischen Experimenten wurden von den bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Austauscherharzen die gewünschten Mengen in Polyäthylenfläschchen genau eingewogen. Nach Zugabe einer berechneten und abgemessenen Menge der wässrigen Phase wurde in der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur über entsprechende Zeiten innig gemischt. Die Aktivität der wässrigen Phase wurde anschließend nach Entnahme von jeweils zwei Proben bestimmt.

Zur Durchführung der dynamischen Experimente wurden eingewogene Mengen des in H^+ -Form voräquilibrierten Austauscherharzes in Wasser zum Quellen gebracht und danach in die entsprechenden Glaskolonnen überführt.

Für die Ionenaustausch-Chromatographie gelten dieselben Überlegungen wie für die anderen Säulenverfahren. Bei hohen Fließgeschwindigkeiten der mobilen Phasen stellen sich die Gleichgewichte nicht vollständig ein, bei sehr niedrigen Durchströmungsgeschwindigkeiten leidet die Trennwirkung durch Verbreiterung der Banden infolge von Diffusionsvorgängen in der flüssigen Phase. Ein weiterer Nachteil der langsamen Beaufschlagung ist der zur Durchführung von Trennoperationen benötigte erhebliche Zeitaufwand. Die praktikabelsten Versuchsbedingungen liegen erwartungsgemäß im Bereich von mittleren Fließgeschwindigkeiten zwischen 0.1- 1 ml /min cm^2 .

3.4. Analytik

3.4.1. Aktivitätsmessung

Die Aktivitätsmessung der verwendeten Radionuklide erfolgte bei gammaquantenfreien Zerfallsarten im Flüssigkeit-szintillationszähler. Hierzu diente ein Gerät der Firma PACKARD INSTRUMENT COMPANY, TYP Tri- Carb- Scintillations-Spectrometer 3255 . Die Messungen wurden an 0.1-0.2 ml Probenaliquoten durchgeführt, wobei die Szintillationslösung aus 10 Teilen INSTA - Gel (Szintillationscocktail der Firma PACKARD), 6 Teilen Toluol und 0.5 Teilen Methanol bestand.

Die Gamma-Aktivitätsmessung an einzelnen Radioisotopen wurde mit einem automatischen Gammazählsystem der Firma W+W ELECTRONIC INC. MR 1032 AUTOMATIC GAMMA COUNTING SYSTEM, MODEL 2-2 B, in einem Bohrlochkristall vorgenommen. Seine Anordnung bietet im Vergleich zu den flachgearbeiteten Szintillationskristallen auf Grund der günstigeren Geometrie den Vorteil hoher Zählausbeuten. Die Messung und Identifizierung von Radionuklidmischungen erfolgte durch Gammasspektroskopie mittels eines abgeschirmten Reinstgermaniumdetektors mit nachgeschaltetem Vielkanalanalysator der Firma CANBERRA. Der verwendete Detektor hat eine relative Nachweiswahrscheinlichkeit von 14.3 % bezogen auf einen 3"x 3" NaI(Tl)-Kristall, wobei die Auflösung des Systems bei der vollen Halbwertsbreite 1.9 keV für die 1332 keV Co-60- Linie beträgt.

Ruthenium, Molybdän, Zirkonium, Cer, Technetium-99m, Plutonium, Uran-237 und Americium wurden mit Hilfe der Gammasspektrometrie bzw. Gammazählung bestimmt . Die Natururan- und ^{99m}Tc-Aktivitäten wurden im Flüssigkeit-szintillationszähler gemessen. Die Feedklärschlammsimulat-lösung wurde aus einem Gemisch der genannten Nuklide und ihrer entsprechenden radioaktiven Indikatoren zusammengesetzt ; Abbildung 8 zeigt das Gammaspektrum der hergestellten Feedklärschlammlösung.

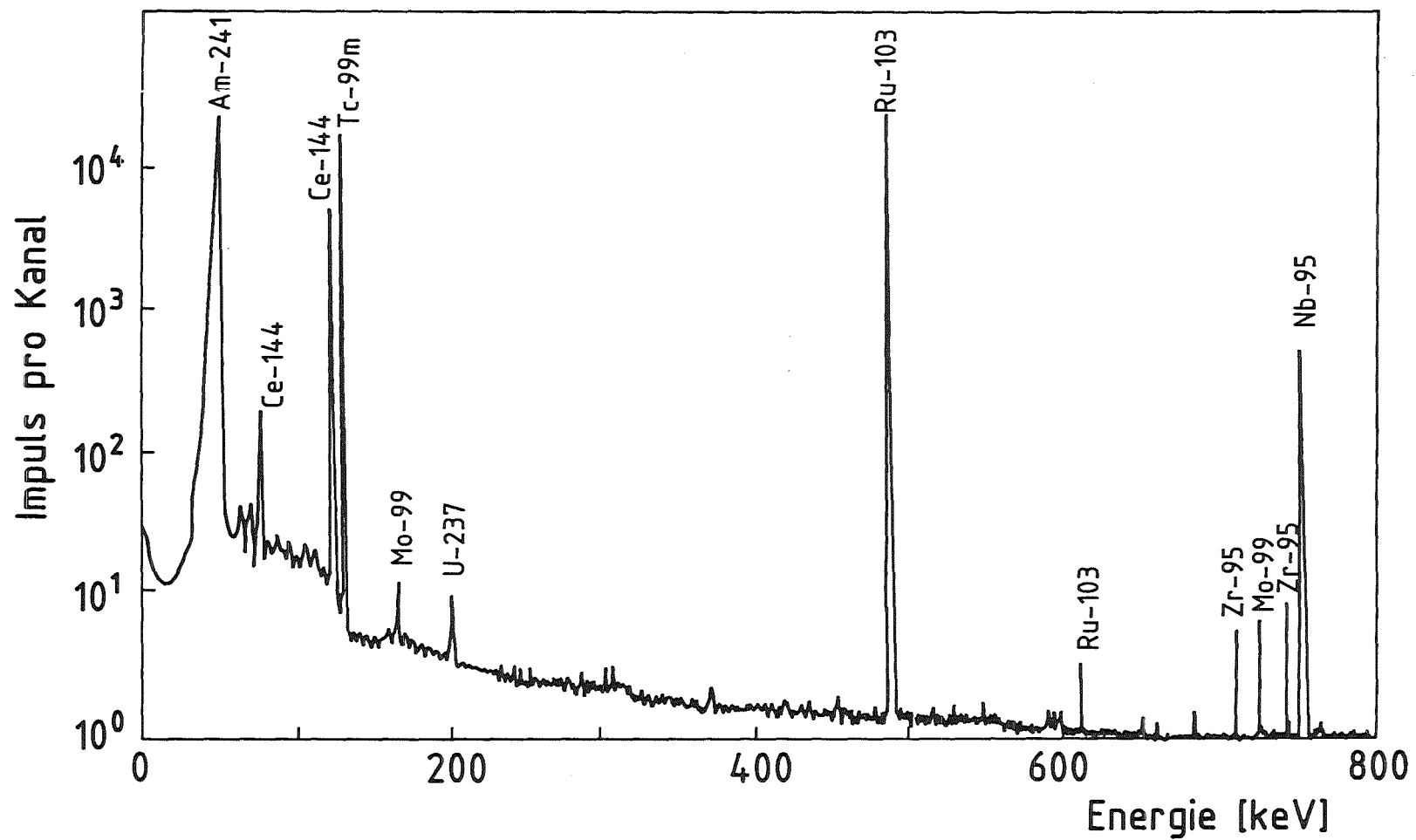


Abbildung 8 : Gammasktrum der Feedklärschlammsimulatlösung

3.4.2. UV - Vis - Spektroskopie

Alle in dieser Arbeit untersuchten Elemente zeigen sowohl in reiner Salpetersäure als auch in den eingesetzten komplexbildenden Lösungen im UV bzw. sichtbaren Bereich charakteristische Absorptionsbanden, die u.a. zur Bestimmung ihres Gehalts bzw. ihrer Reinheit und Komplexstruktur herangezogen werden können. Die spektralphotometrischen Messungen wurden mit einem Gerät der Firma BECKMAN TYP UV 5270 durchgeführt. Die zu untersuchenden Lösungen wurden in Glasküvetten bei einer Schichtdicke von 1 bis 10 mm gemessen. Die UV/Vis Spektren von Ruthenium, Uran und TcO^{2+} sind in den Abbildungen 9, 10, 11 und 12 dargestellt.

3.4.3. Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren der zu untersuchenden Ruthenium- und Palladiumsalze wurden im Wellenzahlenbereich von 500 bis 4000 cm^{-1} mit einem IR - Spektrometer der Firma PERKIN ELMER, Typ PE 599, aufgenommen. Hierzu wurden die getrockneten Proben mit wasserfreiem Kaliumbromid im Verhältnis von etwa 1:20 im Achatmörser fein verrieben und dünne Tabletten von ca. 0.5 mm Dicke gepreßt. Diese wurden im Spektrometer gegen Luft unter Verwendung eines Vergleichsstrahlabschwächers gemessen.

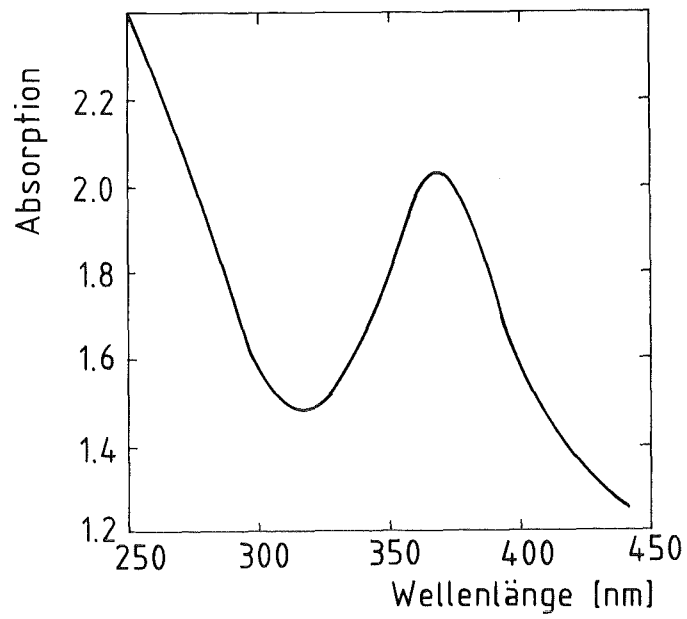


Abbildung 9 : UV-VIS Spektrum von Ru(III)chlorid in 1 M HCl

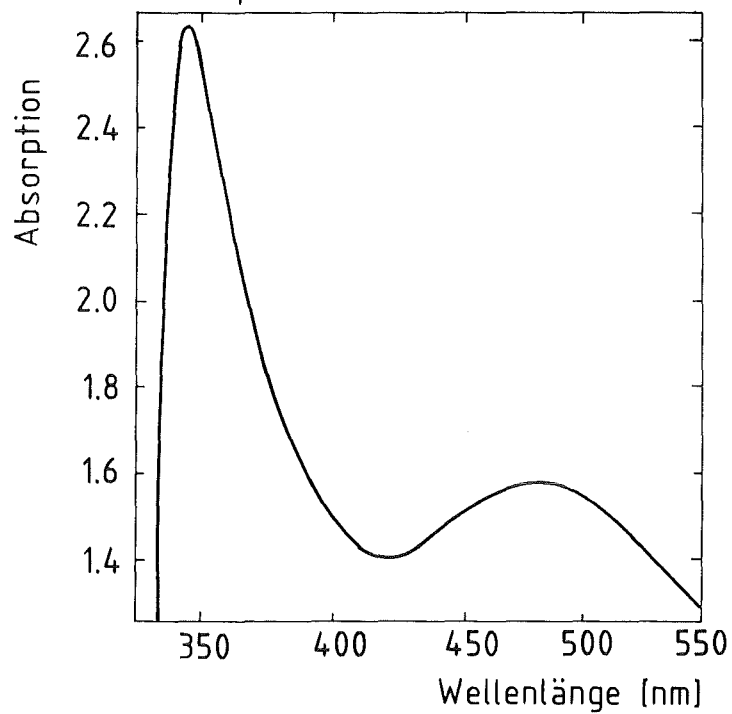


Abbildung 10 : UV-VIS-Spektrum der Rutheniumnitrosyl-nitratokomplexe in 1 M HNO₃

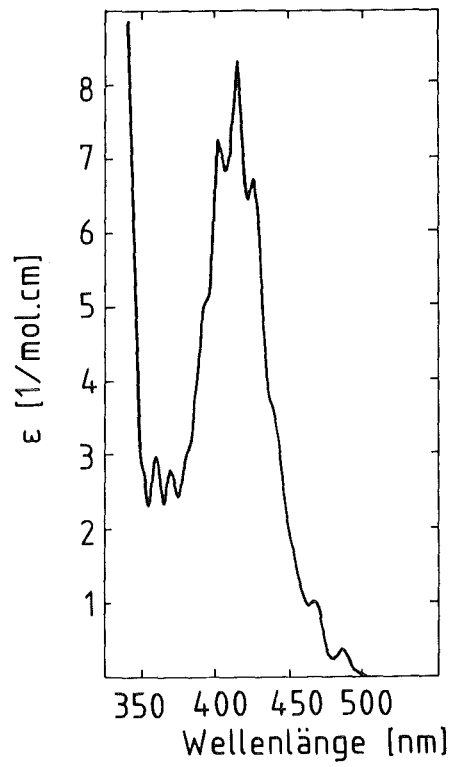


Abbildung 11 : Absorptionsspektrum des Uranylnitrates
in 3 M HNO_3

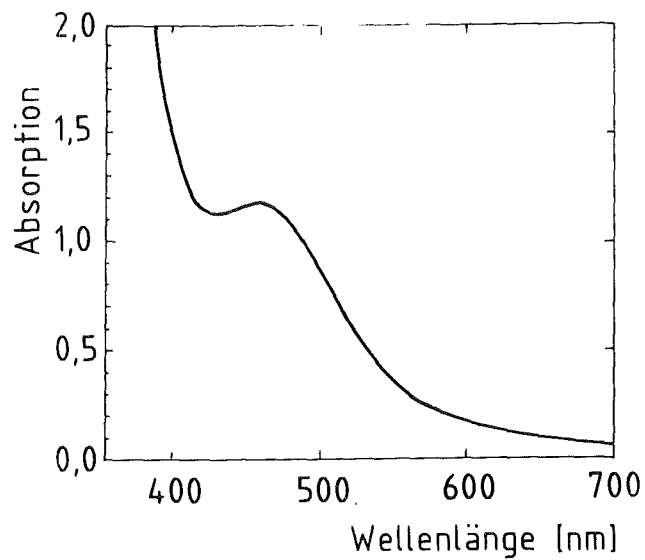


Abbildung 12 : UV-VIS-Absorptionsspektrum des TcO^{2+}

3.5. Trennverfahren

3.5.1. Kurzer Überblick über die Theorie der Elektrophorese

Die Wanderung von geladenen Teilchen in Lösungen beim Anlegen eines elektrischen Feldes wird als "Elektrophorese" bezeichnet. Handelt es sich bei den geladenen Teilchen um kleine Ionen, so spricht man auch von "Ionophorese". Im wesentlichen sind drei Ansätze zur Berechnung der Wanderungstrecke eines Ions im elektrischen Feld gemacht worden /64/.

-Die Radienbeziehung

In sehr verdünnten Lösungen lassen sich die Gesetze der klassischen Physik auf die Ionenwanderung im elektrischen Feld anwenden /65/. Die Wanderungstrecke S eines Teilchen mit der Ladung e im elektrischen Feld mit der Feldstärke E beträgt

$$S = (e \cdot E \cdot t) / R \quad (1)$$

R ist dabei eine für das Teilchen charakteristische Reibungskonstante. Bei Annahme kugelförmiger Gebilde berechnet sie sich nach STOKES

$$R = 6 \pi \mu r, \quad (2)$$

wobei μ die Zähigkeit des umgebenden Elektrolyten und r der Radius des wandernden Teilchens ist. Die Laufstrecke ergibt sich dann aus :

$$S = (e \cdot E \cdot t) / (6 \pi \mu r) \quad (3)$$

Nach Gleichung (3) sollen sich Ionen trennen lassen, wenn

die Bedingung

$$(e_1/r_1) < \text{ bzw. } > \text{ als } (e_2/r_2)$$

erfüllt ist . Für den Radius eines Ions ist der effektive , d.h. der des solvatisierten Ions, einzusetzen. In konzentrierten Lösungen umgibt sich das Ion nach der DEBYE - Hückel - Theorie mit einer Wolke von Ionen entgegengesetzter Ladung, die sicherlich die Beweglichkeit beeinflusst .

- Die Massenbeziehung

Aus Ansätzen der kinetischen Gastheorie konnte KLEMM /66/ eine ältere Anschauung von LINDEMANN /67/ theoretisch begründen. Sie besagt, daß die Ionenbeweglichkeit eine Funktion der Ionenmasse sei. Die Wanderungstrecken sind damit umgekehrt proportional zu den Wurzeln aus den Teilchenmassen :

$$(S_1/S_2)/(m_2/m_1)^{1/2}$$

Die Anwendbarkeit dieser Beziehung wurde experimentell von Blasius und Neumann bestätigt /68/.

- Die JOKL - Beziehung

Aus einer großen Zahl von Versuchen leitete JOKL /69,70/ für die Ionenbeweglichkeit die empirische Beziehung

$$V/e = (a/m) + b$$

ab , wobei V die Geschwindigkeit, e die Ladung und m die Masse des Ions ist ; a und b sind Konstanten, die empirisch zu bestimmen sind. Aus der JOKL-Beziehung ergibt sich für die Wanderungstrecke :

$$S = (a/m + b) \cdot e \cdot t$$

Alle oben angegebenen Beziehungen sind Näherungsglei-

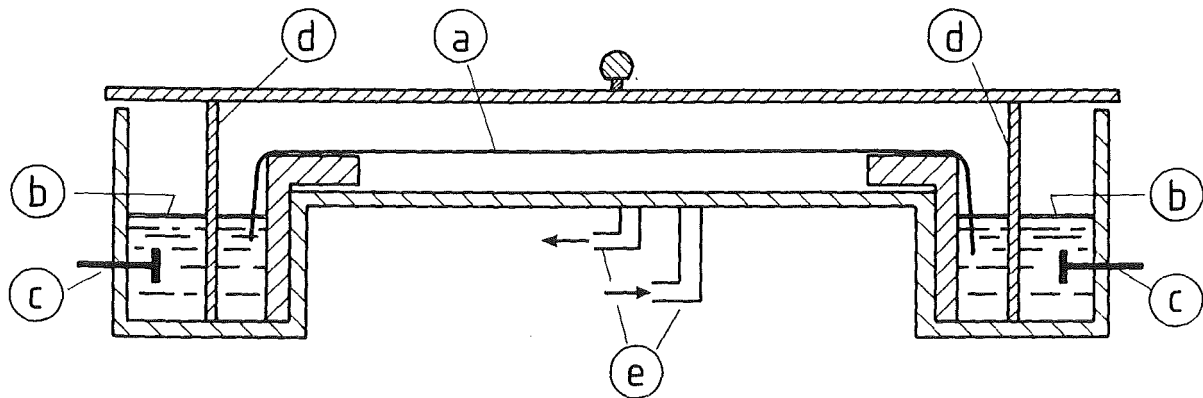
chungen. Die wirklichen Vorgänge beim Verlauf der Elektrophorese hängen von zahlreichen Variablen ab, wie u.a. von den Eigenschaften des Ions, des elektrischen Feldes und der Elektrolytlösung. Ein weiteres Problem der Ionophorese ist die Wärmeentwicklung. Um die Dauer einer Trennung kurz zu halten, ist es sinnvoll, Trennungen bei möglichst hohen Feldstärken durchzuführen.

Nach dem Ohm 'schen Gesetz steigt mit der Spannung auch die Stromstärke. Die Leistung jedoch nimmt mit dem Quadrat der Stromstärke zu :

$$Q = R \cdot I^2$$

Mit der Erhöhung der Spannung nimmt die Entwicklung der JOULE 'schen Wärme also quadratisch zu und muß durch intensives Kühlen abgeführt werden. Unzureichendes Kühlen bringt durch örtliche Überhitzungen Änderungen der Viskosität und der Papierfeuchte sowie Inhomogenität in der Ionenwanderung mit sich, so daß die Trennschärfe beeinträchtigt wird. Ein weiterer Nachteil der Temperaturerhöhung ist die Beeinträchtigung kinetisch kontrollierter Umwandlungen, wie sie in verstärktem Maße bei den Nitrosylnitratokomplexen des Rutheniums vorherrschen.

Die papierelektrophoretischen Untersuchungen wurden mit dem horizontalen Elektrophoresegerät, DESAPHOR - HE 400 , mit einer maximalen Spannung von 2000 Volt und einem Kühlmitelddruck von 0.5 bar mit dem Netzgerät, DESATRONIC 2000/300 der Firma DESAGA, ausgeführt. Das Chromatographiepapier 2043 b Mgl wurde von der Firma SCHLEICHER und SCHÜLL bezogen . Die Wanderungsrichtung verlief parallel zur Hauptfaserrichtung . Abbildung 13 zeigt eine schematische Darstellung der benutzten Vorrichtung.



a) Papierstreifen

d) Poröse Trennwände

b) Pufferlösung

e) Eintritt und Austritt
des Kühlmittels

c) Elektroden

Abbildung 13 : Papierelektrophoresekommer

3.6. Fehlerbetrachtung

Die Fehler der ermittelten Verteilungskoeffizienten bzw. Rückhaltungen am Austauscher wurden nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz errechnet /71/.

Bei photometrischen Analysen ist zu beachten, daß der relative Meßfehler von Photometern grundsätzlich sowohl bei kleinen als auch bei großen Extinktionswerten steil ansteigt /72/, siehe Abbildung 14. Der flache Verlauf der Fehlerkurve zeigt die Breite des in der Nähe des Minimums für genaue Bestimmungen zur Verfügung stehenden Bereiches an. Zwischen den Extinktionswerten 0.3 - 1.2 liegt ein Fehlerminimum, die Meßgenauigkeit beträgt hier ca. 1 %

.

- Zählstatistik bei der Aktivitätsmessung

Durch die Poisson - Verteilung erhält man die Standardabweichung

$$S_n = (N)^{1/2} ,$$

wobei N die Impulsanzahl einer konstanten Strahlung ist /72/. Die relative Standardabweichung S_{rel} der Impulsanzahl N ergibt sich demnach zu

$$S_{rel} = S/N = (N)^{1/2}/N = 1/(N)^{1/2}$$

bzw . in Prozent zu

$$S_{rel} = 100/(N)^{1/2}$$

Durch Verlängerung der Zählzeit kann man die Streuung verringern oder die statistische Sicherheit erhöhen /72/. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der statistischen

Sicherheit ist die Auswahl des Detektors . Steht nur die Aktivitätsmessung im Vordergrund, so erweisen sich die Szintillationszähler wegen ihrer hohen Quantenausbeute als die leistungsfähigsten ; Abbildung 15 zeigt eine vergleichende Darstellung der Quantenausbeuten verschiedener Detektoren in Abhängigkeit von der Strahlungsenergie.

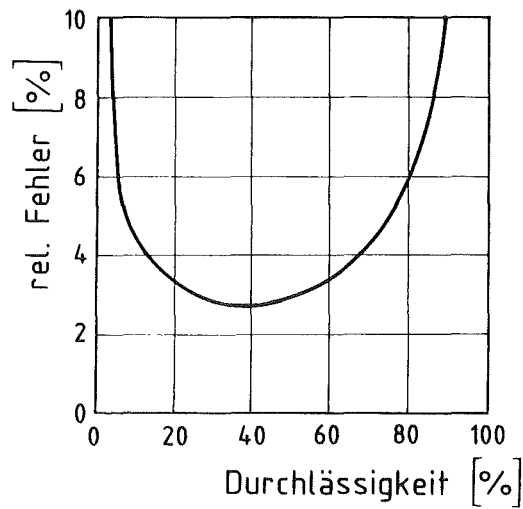


Abbildung 14 : Fehlerkurven von Photometern /72/

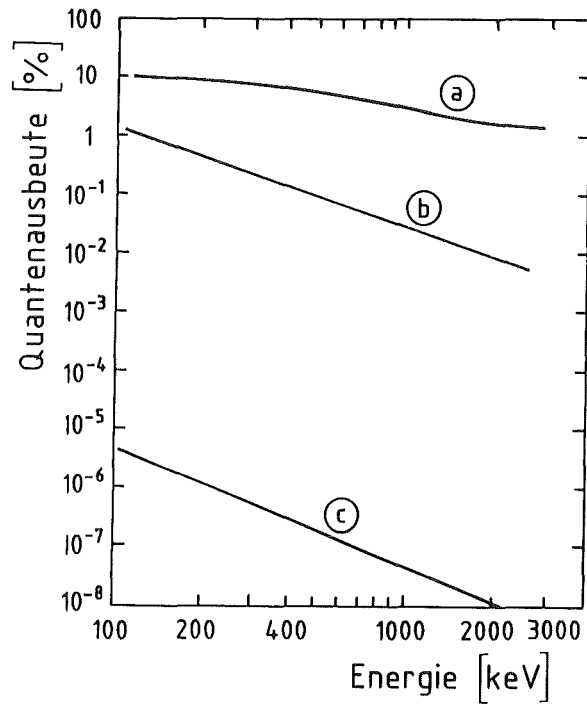


Abbildung 15: Vergleich der Quantenausbeute von Szintillationszähler, Ge(Li)-Detektoren und Kristalldispersionspektrometern bei verschiedenen Strahlungsenergien a) Na(Tl)-Szintillationszähler, b) Ge(Li)-Detektor, c) Kristallspektrometer /72/

4. Versuchsergebnisse und Diskussion

4.1. Verhalten von Ruthenium in salpetersauren Lösungen

Um das Extraktionsverhalten von Ruthenium näher untersuchen zu können, ist es sinnvoll, die im Komplexbereich vorliegenden Spezies weitestgehend voneinander abzutrennen und das jeweilige Extraktions- und Austauschverhalten zu ermitteln.

Das praktikabelste Verfahren zur Abtrennung der vorliegenden Komplexe stellt die Elektrophorese dar. Die separierten Spezies können an Hand des zugesetzten radioaktiven Indikators problemlos auf dem Papier lokalisiert, herausgeschnitten und der jeweilige Anteil durch Aktivitätsmessung ermittelt werden.

Die ersten Experimente dienten der Optimierung der Elektrophoresevorrichtung mit dem Ziel, die Abtrennzeiten im Hinblick auf die laufende Gleichgewichtseinstellung zu minimieren. Dazu wurde der Einfluß verschiedener Elektrolytkonzentrationen auf den Verlauf der Stromstärke und der Spannungskurven untersucht. In Abbildung 16 sind die ermittelten Daten in Abhängigkeit von der jeweils gemessenen Leitfähigkeit in Perchlorsäure verschiedener Molarität aufgetragen. Es zeigte sich, daß in 0.04 M HClO_4 , das entspricht einer Leitfähigkeit von 14.2 mSi/cm, die optimale Arbeitsspannung von 1710 Volt eine Stromstärke von 60 mA bedingt.

Die Auswahl von Perchlorsäure als Elektrolyten erfolgte auf Grund der Tatsache, daß sie keine komplexierende, das laufende Gleichgewicht störende, Wirkung hat.

Um die Gleichgewichtsverschiebung innerhalb des Nitrosyl-nitratsystems weitestgehend zu unterdrücken, wurde die Elektrophorese bei Temperaturen zwischen 1-5 °C vorgenommen.

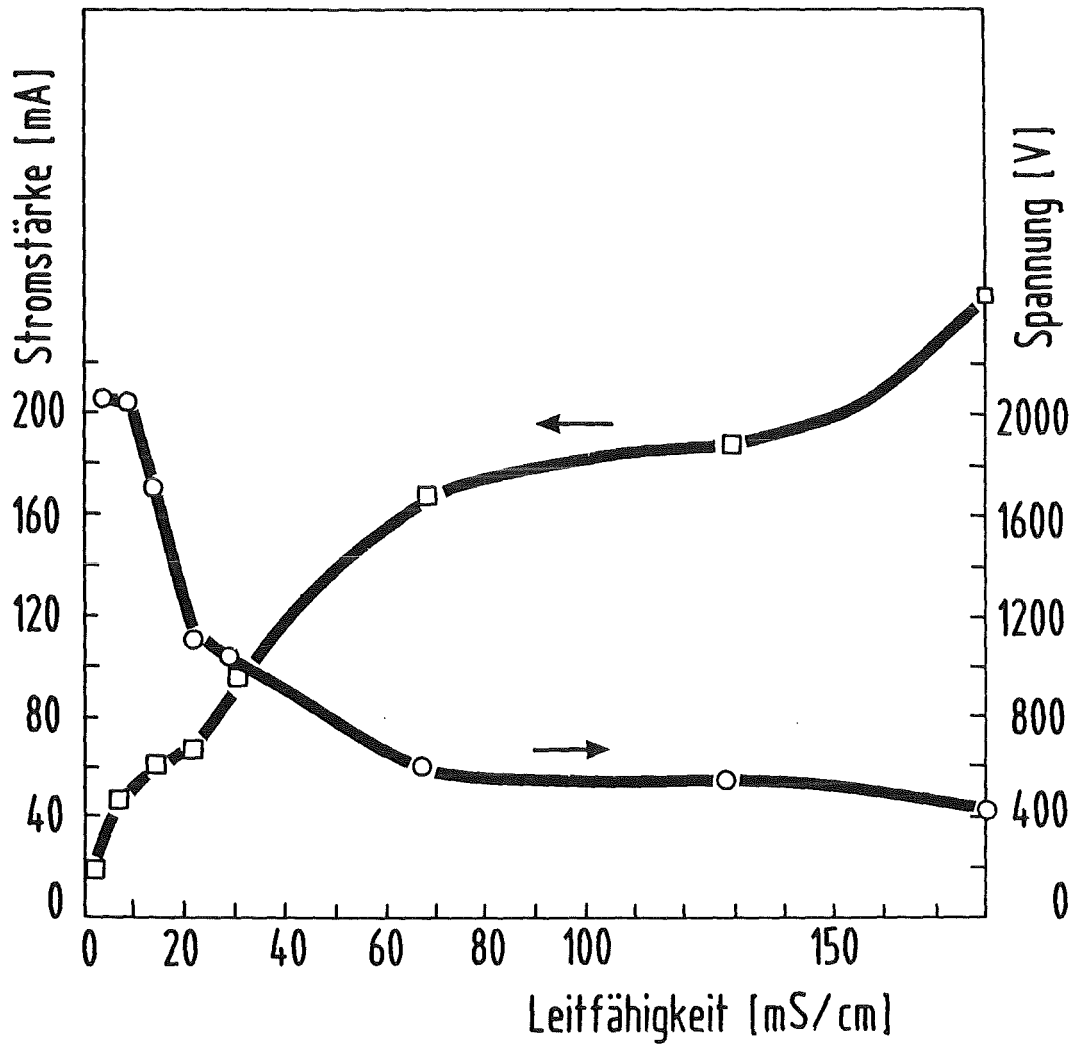


Abbildung 16: Abhängigkeit der Spannung und der Stromstärke von der Leitfähigkeit

Elektrolyt : HClO_4 (HClO_4 von 0.01 bis 0.6 Mol/l)

Papier : S & S 2043 Mgl

Temperatur : 22 ± 1 °C

Zur Gewährleistung reproduzierbarer Wanderungsbedingungen der zu trennenden Spezies wurde auf gleichmässige Befeuchtung des Papiers geachtet, Abbildung 17 zeigt ein Pherogramm der Rutheniumnitrosylnitratokomplexe .

Die Bezeichnungen N, K1, K2 und K3 gelten jeweils für neutrale, einfach positiv, zweifach positiv und dreifach positiv geladene Spezies ; auftretende Feinaufspaltungen mit zunehmender Laufstrecke werden mit K'_x , K''_x , K'''_x bezeichnet.

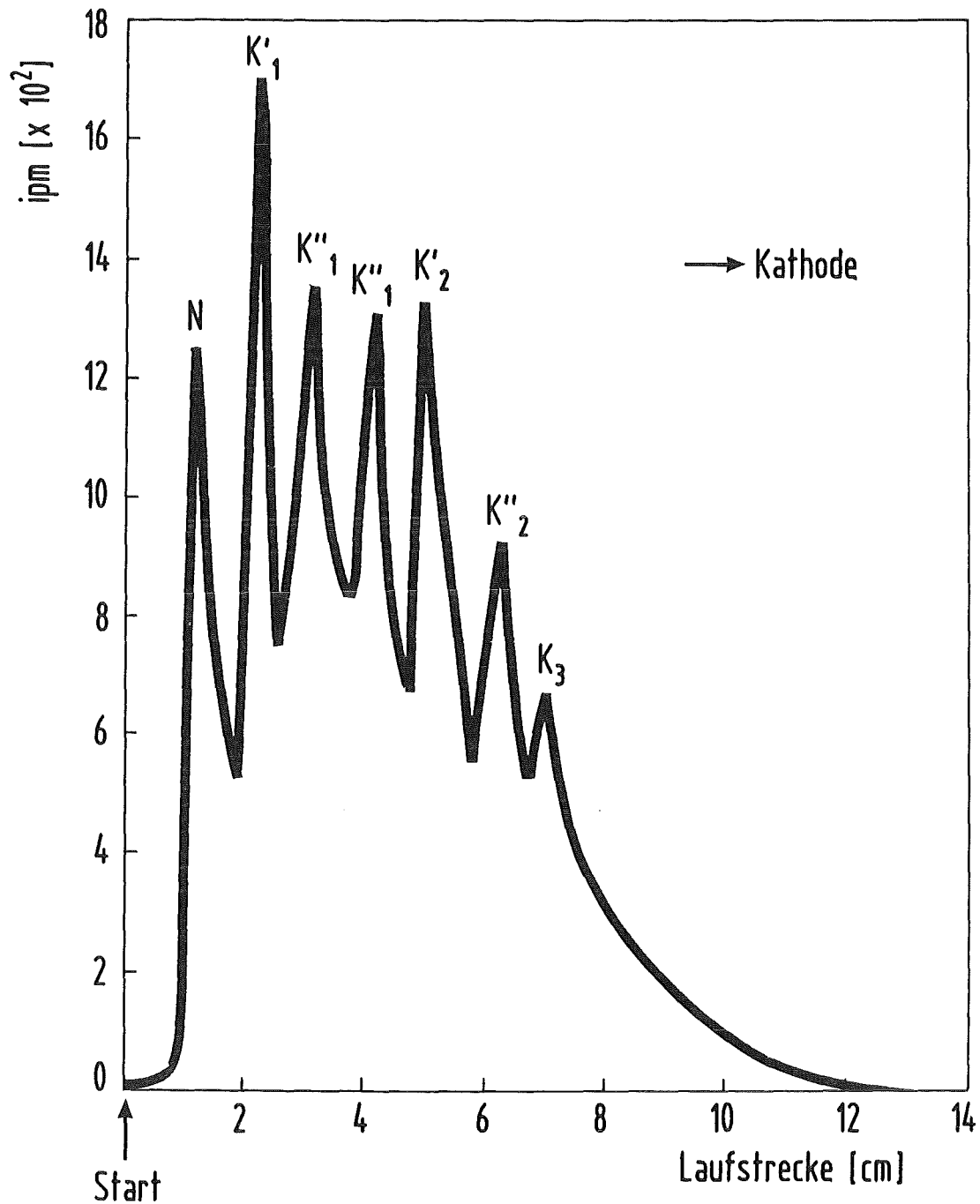


Abbildung 17: Papierelektrophoretische Aufspaltung der Rutheniumnitrosylnitratokomplexe in 1 M HNO₃

Spannung	: 1000 V	Temperatur	: 3-4 °C
Stromstärke	: 44 -45 mA	Probenvolumen	: 10 µl
Trennzeit	: 30 Minuten	Grundelektrolyt	: 0.04 M HClO ₄
Papier	: S & S 2043 Mgl		

4.2. Untersuchungen zum Gleichgewichtsverhalten der Rutheniumnitrosylnitratokomplexe

Die Entwicklung optimaler Separationsbedingungen setzt sowohl eine genaue Kenntnis der vorliegenden Komplexe als auch der nach ihrer Entfernung aus dem im Gleichgewicht befindlichen System notwendigen Wiedereinstellungszeiten voraus. Die Abtrennung der anionischen Spezies wurde durch Extraktion mit 30 Volumen % Tricaprylylmethylammoniumchlorid bzw. Nitrat in Xylol durchgeführt. Die Voräquilibrierung mit Nitrationen erfolgte durch Schütteln mit Salpetersäure. Es zeigte sich, daß die Extraktionsausbeute der mit Nitrat äquilibrierten organischen Phase deutlich geringer ist als mit dem chloridhaltigen Extraktionsmittel. In Abbildung 18 sind die erzielten Rutheniumextraktionsausbeuten bei verschiedenen Kontaktzeiten aufgetragen. Der nahezu parallele Verlauf der beiden Extraktionskurven läßt auf vergleichbare Geschwindigkeiten bei der Gleichgewichtseinstellung schließen. Aus der Abbildung geht weiterhin hervor, daß die Gegenwart von Chloridionen zur Bildung besser extrahierbarer Rutheniumnitrosylchloro- bzw. chloronitratokomplexe führt. Diese Annahme wird durch Extraktionsexperimente mit RuCl_3 in Salpetersäure bestätigt. Es zeigte sich, siehe Abbildung 19, daß in Gegenwart eines geringen Cl^- -Ionenüberschusses eine sofortige quantitative Rutheniumextraktion erzielt wird. Eine Abnahme der Cl^- -Überstöchiometrie, die durch Austausch des Halogenids gegen NO_3^- -Ionen erreicht wurde, führt zu spürbarem Rückgang der Extraktionsausbeute, sie bleibt aber trotzdem erkennbar höher als im reinem NO_3^- -System. In Kenntnis des Einflusses der Chloridverunreinigungen im Extraktionsmittel wurde mit Rücksicht auf die bevorstehenden Untersuchungen im nicht korrosiven HNO_3 -System dafür Sorge getragen, daß diese durch entsprechende Vorbehandlung

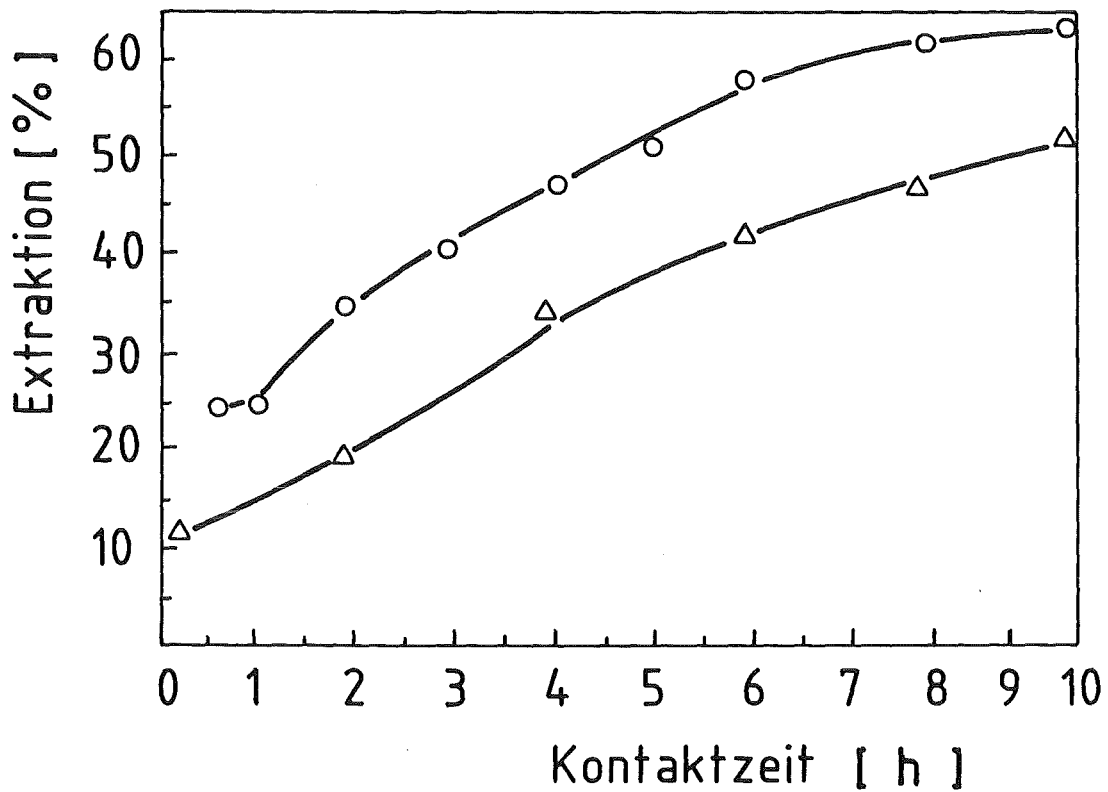


Abbildung 18 : Einfluß der Nitratvoräquilibrierung von Aliquat-336 auf die Extrahierbarkeit der Rutheniumnitrosylnitratokomplexe in Abhängigkeit von der Kontaktzeit

Ru-Konzentration : 5×10^{-3} M
HNO₃ - " : 1 M
organische Phase : Aliquat-336 (30 % in Xylol)
untere Kurve in NO₃⁻-Form
obere " Cl⁻-Form
Temperatur : 22 ± 1 °C

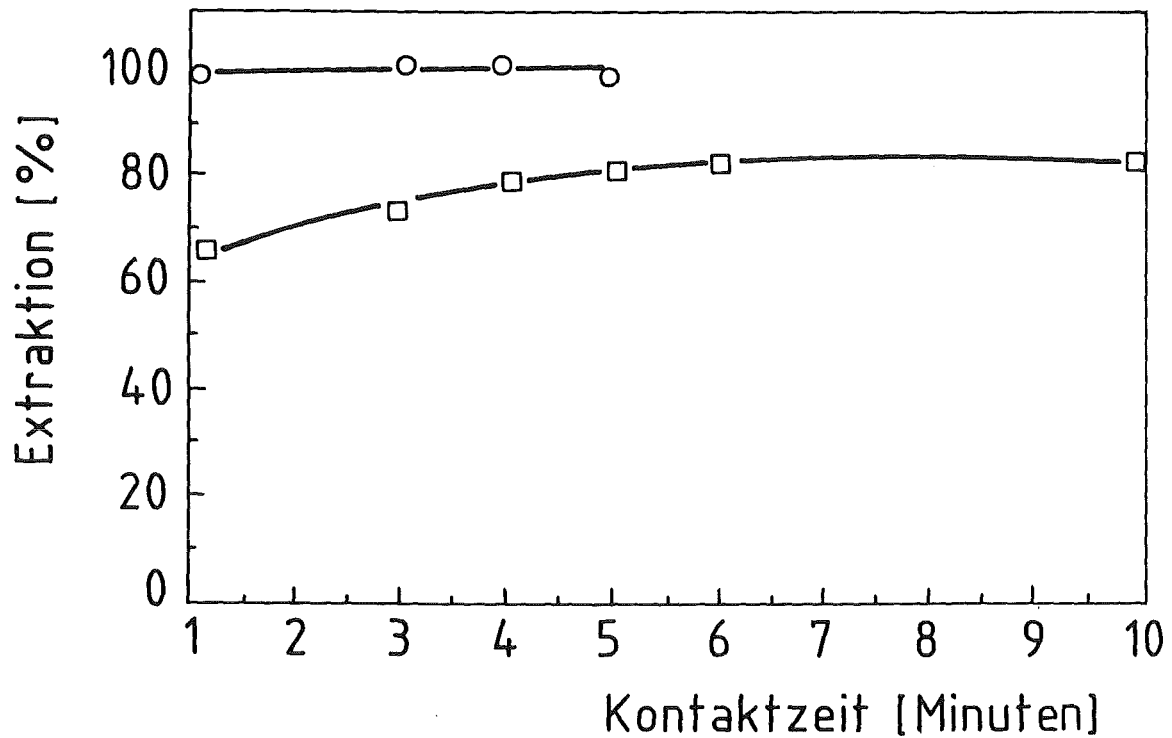


Abbildung 19 : Extraktion von Ru (III) - Chloriden durch Aliquat-336 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und der Nitratvoräquilibrierung des Extraktionsmittels

Ru-Konzentration : 5×10^{-3} M
HNO₃- " : 1 M
organische Phase : Aliquat-336 (30 % in Xylol)
obere Kurve in Cl⁻-Form
untere " NO₃⁻-Form
Temperatur : 22 ± 1 °C

des Extraktionsmittels vollständig entfernt wurden. Betrachtet man das Nitratsystem, so drängen sich die Fragen auf, in wie weit die Bildung extrahierbarer anionischer Spezies bzw. die zur Gleichgewichtseinstellung notwendigen Zeiten von der Azidität und dem Salzgehalt der Lösung beeinflusst werden. Die Beantwortung dieser Fragen sollte die Grenzen einer möglichen, auf der ständigen Abschöpfung nachgelieferter anionischer Spezies durch einen entsprechenden Extraktionsschritt beruhenden Abtrennung, aufzeigen. Als erstes wurde der Einfluß der HNO_3 -Konzentration auf die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung untersucht. Die erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 20 dargestellt.

Die gezeigten Daten wurden in der Weise erzielt, daß nach einer Erstextraktion in einem Gemisch aus 30 Volumen % Tricaprylylmethylammoniumnitrat in Xylol die abgetrennten wässrigen Phasen nach jeweils verschiedenen Zeiten einem neuerlichen fünfminütigen Kontakt mit einer frischen organischen Phase der oben erwähnten Zusammensetzung unterworfen wurden. Wie aus den Extraktionskurven hervorgeht, nimmt die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung mit der Salpetersäurekonzentration deutlich zu, so daß im untersuchten Bereich die Erhöhung der HNO_3 - Konzentration eine Steigerung der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung um das dreifache bewirkt. Die nachfolgenden Versuche dienten zur Klärung der Frage, inwiefern der festgestellte Einfluß der HNO_3 -Konzentration sich nur auf die Säure beschränkt oder allgemein auf den Nitratgehalt der Lösung zurückzuführen ist.

Hierzu wurden HNO_3 - NaNO_3 - Gemische verschiedener Verhältnisse hergestellt und daraus die im Gleichgewicht vorliegenden anionischen Komplexe in einem Tricaprylylammoniumnitrat / Xylol- Gemisch gleicher Zusammensetzung extrahiert. In Abbildung 21 sind die ermittelten Extraktionsausbeuten aufgetragen.

Der horizontale Verlauf der Extraktionsausbeuten zeigt eindeutig, daß lediglich die Nitratkonzentration aus-

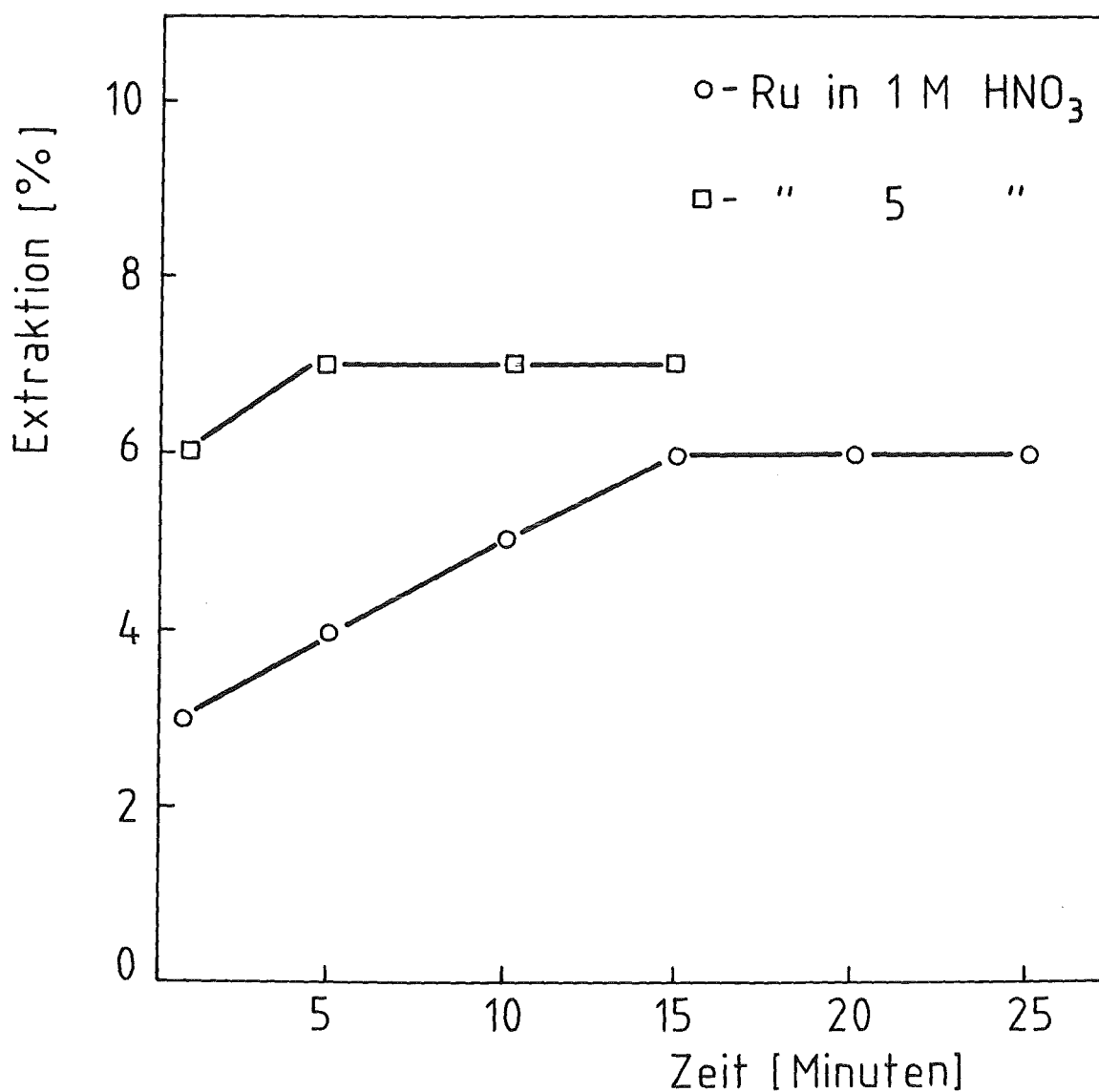


Abbildung 20: Gleichgewichtswiedereinstellung der Ruthenium-nitrosylnitratokomplexe in Abhängigkeit von der Zeit und der Säurekonzentration

organische Phase : Aliquat-336 (30 % in Xylol)
in NO₃⁻-Form
Schüttelzeit : 1 Minute
Zentrifugationszeit : 1 Minute
Temperatur : 22 ± 1 °C

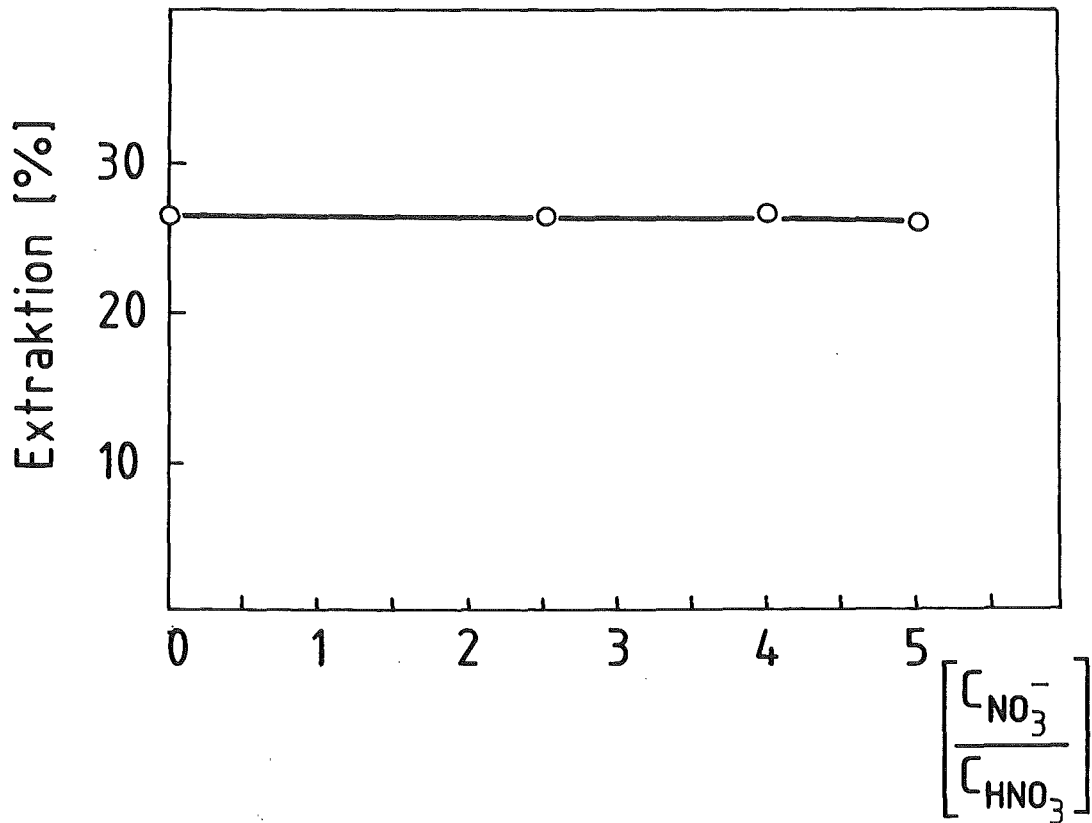


Abbildung 21 : Abhängigkeit der Nitratkonzentration bzw. Azidität auf das Extraktionsverhalten der Rutheniumnitrosylnitratokomplexe bei unterschiedlichen Nitratgehalten

Gleichgewichtseinstellungszeit: 5 Tage unter 60 °C
organische Phase : Aliquat-336 (30 % in Xylol)
in NO₃⁻-Form
Kontaktzeit : 90 Minuten

schlaggebend ist für die Rutheniumextrahierbarkeit. Eine weitere Frage, die zu klären war, bezog sich auf die gesamte Extraktionsausbeute während eines Separationsprozesses, bei der die nachgebildeten anionischen Spezies durch einen Extraktionsschritt laufend der wässrigen Phase entzogen werden. Hierzu wurden vergleichende Rutheniumextraktionsexperimente aus 1 bzw. 5 M HNO_3 mit 30 Volumen % Tricaprylylmethylammoniumnitrat in Xylol durchgeführt. Es zeigte sich, wie aus Abbildung 22 hervorgeht, daß bei längeren Kontaktzeiten zwischen den wässrigen und organischen Phasen im 5 M HNO_3 -System, trotz der experimentell nachgewiesenen kürzeren Gleichgewichtseinstellungszeit, geringere Rutheniumextraktionsausbeuten erreicht werden. Diese Tatsache ist auf die in der höheren Säurekonzentrationen stärker einsetzende Extrahierbarkeit der Nitrationen zurückzuführen. Der anfänglich steilere Anstieg in den Extraktionsausbeuten aus 5 M HNO_3 beruht auf der schnelleren Gleichgewichtswiedereinstellung in diesem System; sie wird jedoch mit zunehmenden Kontaktzeiten zwischen beiden Phasen vom langsameren 1 M - System übertroffen.

Trotzdem bleibt die hier nach 10 - stündigem Kontakt erreichte Extraktionsausbeute von ca. 50 % unzureichend. Ein Versuch, diese Werte durch ständiges Erneuern des Extraktionsmittels zu verbessern, führte erwartungsgemäß zur Erhöhung der gesamten Extraktionsausbeute; in Abbildung 23 sind die erzielten Ergebnisse aus zwei vergleichbaren Versuchsserien dargestellt. Die obere Kurve enthält die jeweils mit frischem Extraktionsmittel erzielten Gesamtextraktionsausbeuten, die untere Kurve zeigt die beim Schütteln der gleichen Phasen nach verschiedenen Kontaktzeiten erzielten Extraktionsausbeuten.

Um vergleichbare Bedingungen der Gleichgewichtseinstellung zu gewährleisten, wurden die Phasen nach jedem Kontakt entmischt und abgetrennt.

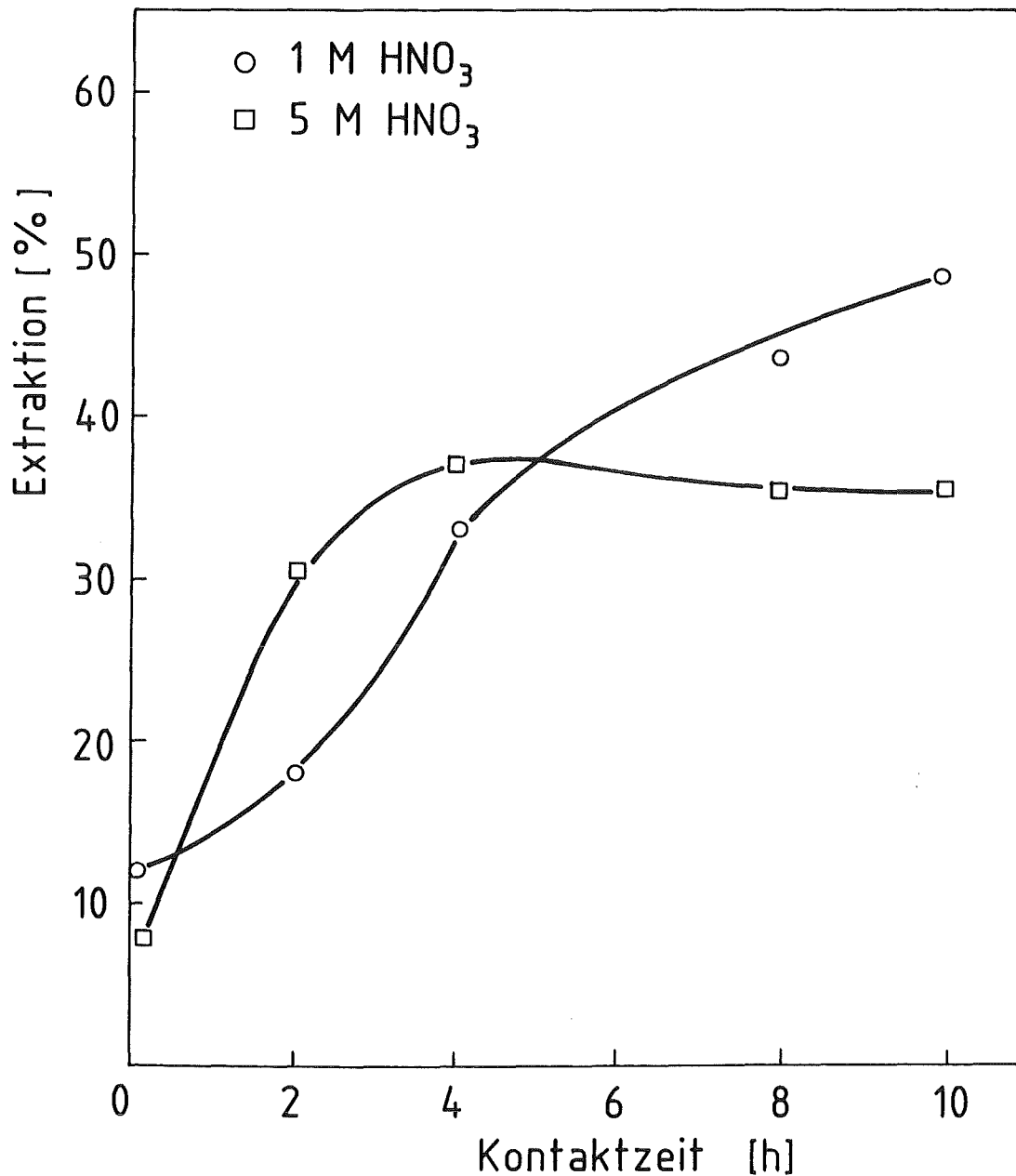


Abbildung 22 : Extraktion der Rutheniumnitrosylnitrato-
komplexe aus 1 bzw. 5 M HNO₃ mit Tri-
caprylylmethylammoniumnitrat in Abhängig-
keit von der Kontaktzeit

organische Phase : Aliquat-336 (30 % in Xylol)

in NO₃⁻-Form

wässrige Phase : Ru(NO)-Nitrat in 1M bzw. 5M HNO₃

Ru-Konzentration : 5×10^{-3} M

Temperatur : 22 ± 1 °C

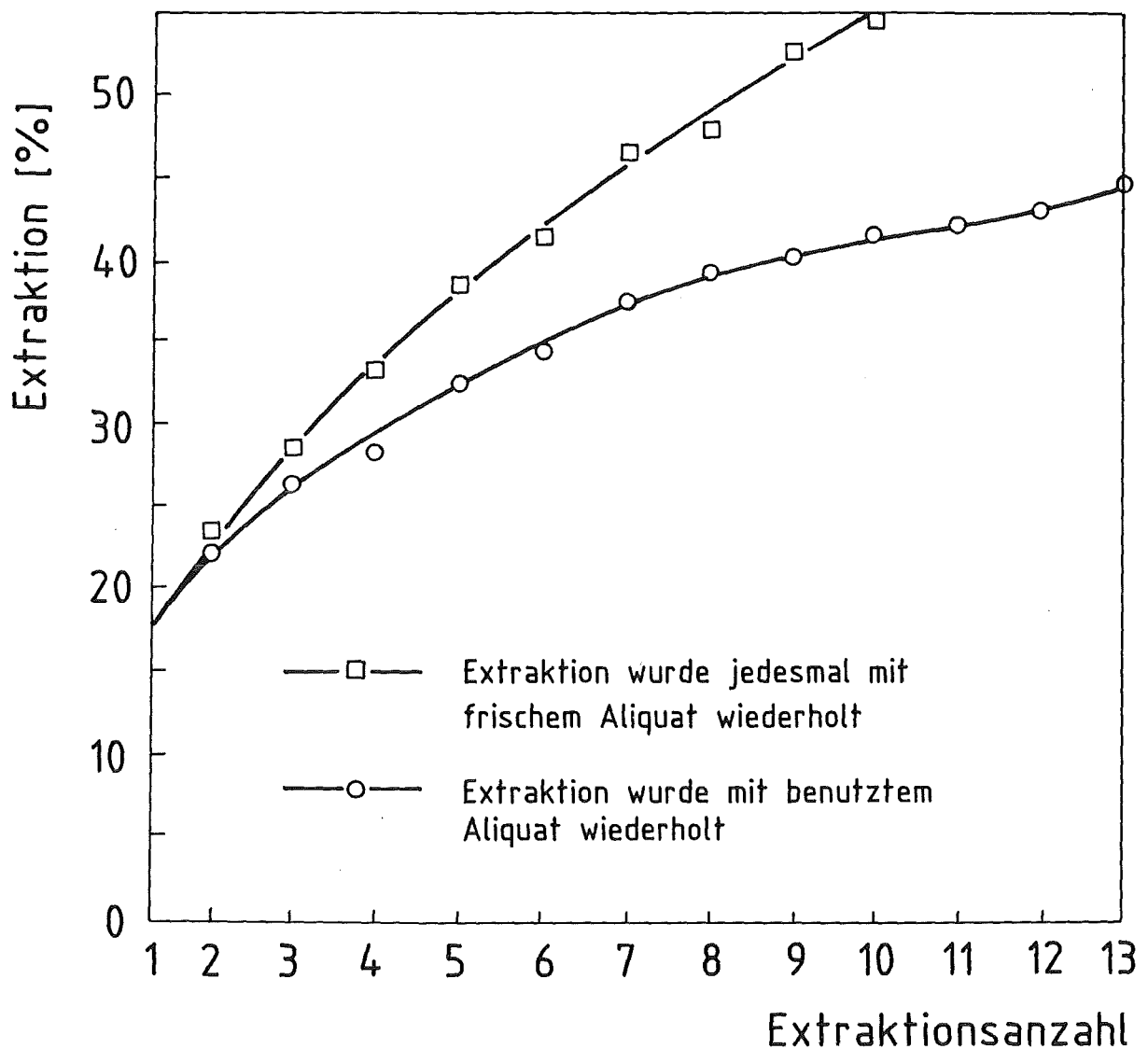


Abbildung 23 : Extraktionsausbeuten der Ru(NO)-nitratokomplexe aus 5 M HNO₃ nach verschiedenem Kontakt der wässrigen Phase mit frischem bzw. erneut wiedereingesetztem Aliquat-336

Extraktionsmittel : Aliquat-336 (30 % in Xylol)
Schüttelzeit : 1 Minute
Temperatur : 22 ± 1 °C
Ru-Konzentration : 5x10⁻³ M

4.3. Austauschverhalten der kationischen Rutheniumnitrosyl-nitratospezies

Die bisher vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß ein technologisch einsetzbares Verfahren zur Rutheniumabtrennung aus reinen salpetersauren Lösungen durch Extraktion der anionischen Spezies nicht sinnvoll ist. Wie bereits ausgeführt, liegt Ruthenium in Salpetersäure zum überwiegenden Teil in Form kationischer Komplexe vor.

Überlegungen, diese Spezies an geeigneten Kationenaustauschern zurückzuhalten und die Gleichgewichtsverschiebung in diese Richtung zu nutzen, führten, wie zu erwarten war, zu keinem befriedigenden Ergebnis. Abbildung 24 zeigt den Verlauf der Rutheniumrückhaltung an dem stark sauren Austauscher AG50W-X8 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit der wässrigen Phase. Es zeigte sich, daß selbst nach Kontaktzeiten von 15 Stunden eine Rückhaltung von ca. 40 % nicht überschritten wird.

Versuche, diese niedrigen Werte durch Anwendung von Austauschern kleinerer Vernetzung bzw. grösserer Porenweite zu verbessern, hatten den gegenteiligen Effekt; in Abbildung 25 sind die in statischen Experimenten erzielten Ergebnisse dargestellt. Die geringe Ru - Sorption ist auf die niedrige spezifische Ladung der zum überwiegenden Teil in Form einfach positiv geladener Komplexe vorliegenden Ru - Spezies zurückzuführen. Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die Gewinnung von Ruthenium aus rein salpetersaurer Lösung einen erheblichen apparativen und chemischen Aufwand erfordert. Die Diversität der stets nebeneinander in diesem Medium vorliegenden Komplexe erschwert in höherem Maße die angestrebte Trennung. Ein ökonomisches Verfahren zur Rutheniumgewinnung ist unter dieser Bedingung nicht realisierbar. Prioritäres Ziel einer solchen Entwicklung muß die Minimierung der

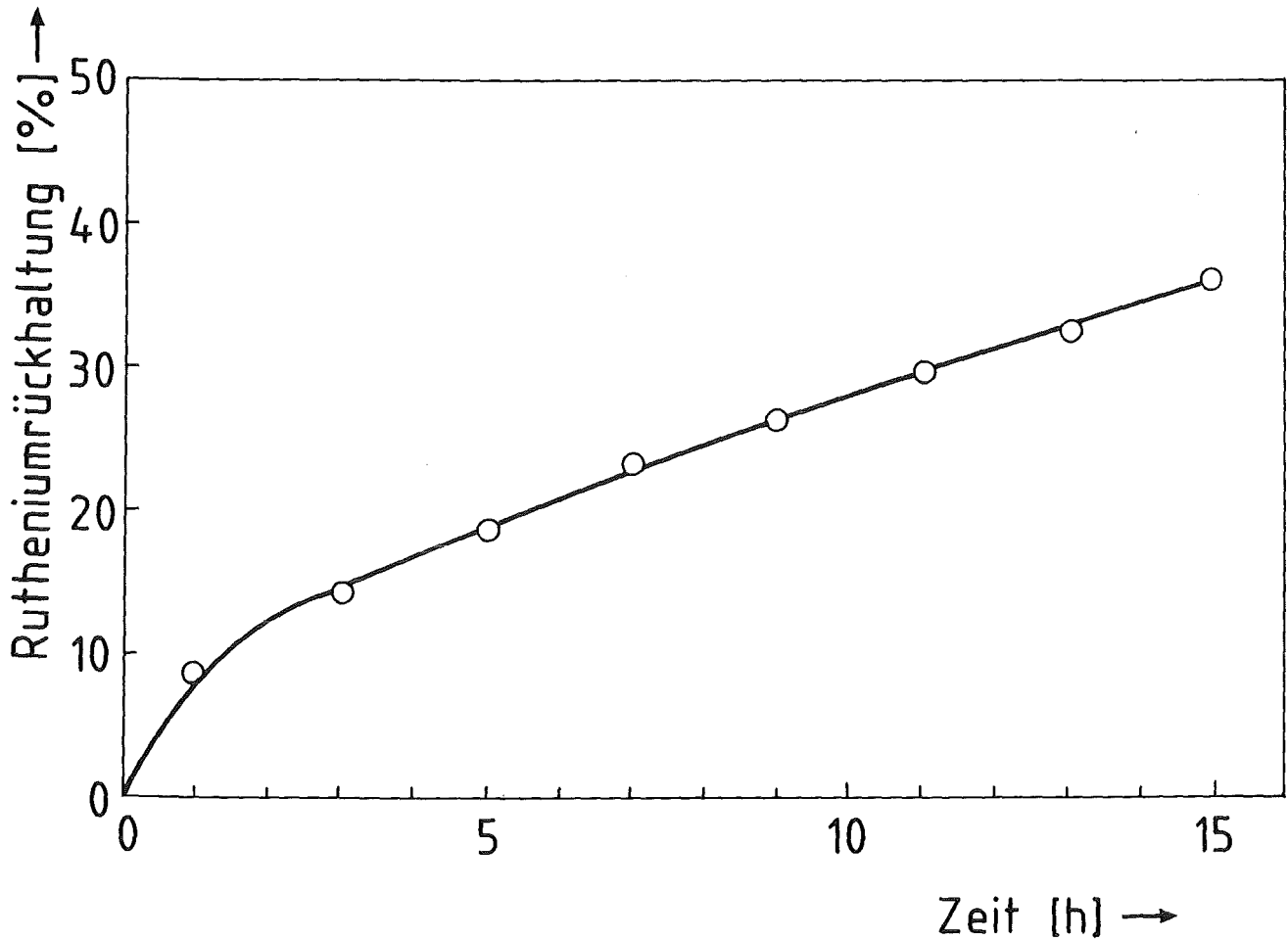


Abbildung 24 : Rückhaltung der Rutheniumnitrosylnitrato-
komplexe an AG50W in Abhängigkeit von der
Kontaktzeit der wässrigen Phase mit dem
Austauscher

Ru-Konzentration : 5×10^{-3} M
Austauscherbeladung : 3 g Ru/kg Harz
Kationenaustauscher : AG50W-X8 , 50-100 mesh ,
H⁺-Form

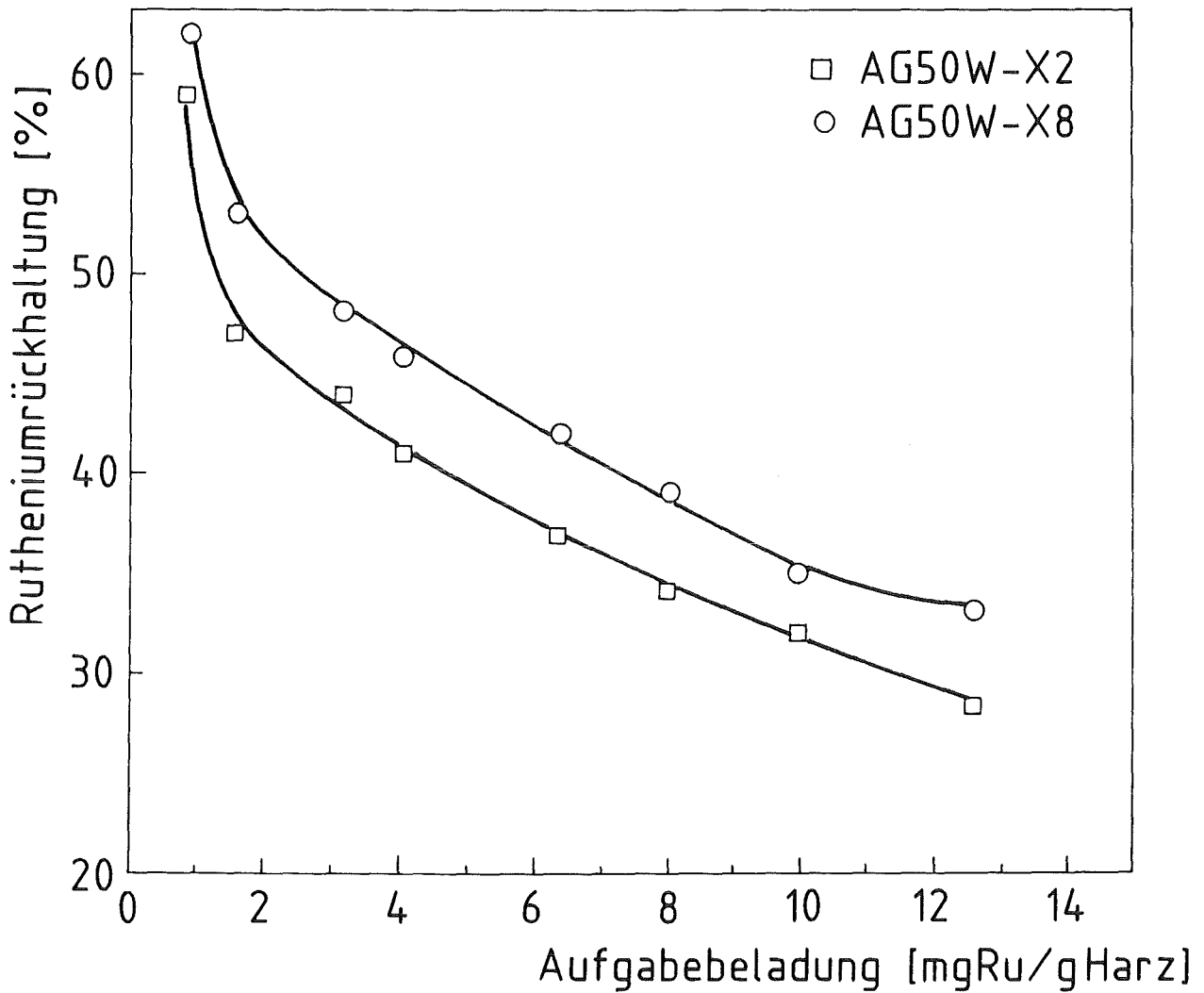


Abbildung 25 : Prozentuale Ru-Rückhaltung als Funktion der Beladung in statischen Versuchen

Ru-Konzentration : 5×10^{-3} M
HNO₃- " : 1 M
Kontaktzeit : 24 h
Temperatur : 22 ± 1 °C
Kationenaustauscher : AG50W ; 50-100 mesh ;
H⁺-Form

Speziesvielfalt und die Herstellung gut extrahierbarer bzw. austauschbarer Verbindungen möglichst hoher und einheitlicher spezifischer Ladung sein ; eine Voraussetzung, die nur über die gezielte Komplexierung erreicht werden kann .

4.4. Herstellung der Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoffkomplexe

Allgemein stark komplexbildende Eigenschaften werden schwefelhaltigen bzw. phosphorhaltigen Verbindungen zugeordnet / 20, 73-79 /.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die Komplexbildungseigenschaften eines geeigneten Thio-Reagenzes sowie die Sorptionsmechanismen der gebildeten Verbindungen an entsprechenden Austauschern untersucht werden. An Hand der ermittelten Daten sollte ein technologisch einsetzbares Verfahren zur Ru - Gewinnung aus HNO_3 - Lösungen entwickelt werden.

Im Hinblick auf den angestrebten Einsatz und mit Rücksicht auf die zu erwartende Degradation dieser Reagenzien in Medien hoher Radioaktivität sollten die zu verwendenden Verbindungen kostengünstig und nach erfolgter Trennung leicht abtrennbar sein. Aus zahlreichen Vorexperimenten, bei denen u.a. Thioharnstoff, Dimethylthioharnstoff, N,N'-Diethylthioharnstoff, N,N'-Dibuthylthioharnstoff und N, N' - Diphenylthioharnstoff eingesetzt wurden, erwies sich N,N'- Diethylthioharnstoff auf Grund erster Extraktionsuntersuchungen als erfolgversprechend. Hier zeigte sich an Hand von elektrophoretischen Untersuchungen, daß in diethylthioharnstoffhaltigen salpetersauren Lösungen lediglich zwei positiv geladene Spezies an Stelle der in reiner Säure bekannten zahlreichen Komplexe vorliegen müssen ; eine, wie zuvor erwähnt, wichtige Voraussetzung für die angestrebte Entwicklung.

Die nachfolgenden Untersuchungen dienten der Ermittlung optimaler und reproduzierbarer Bedingungen für die Separationsexperimente. Als erstes galt es, die für die Gleichgewichtseinstellung relevanten Parameter wie die nötigen Kontaktzeiten zwischen der salpetersauren rutheniumhaltigen Lösung und dem Komplexbildner, das Ru : DETH

Verhältnis, sowie die Temperatur festzustellen. Die notwendige Gleichgewichtseinstellungszeit wurde durch Mischen einer salpetersauren rutheniumhaltigen Lösung mit festem Diethylthioharnstoff verfolgt. Abbildung 26 zeigt die nach verschiedenen Kontaktzeiten spektralphotometrisch ermittelte Absorption in einem Wellenlängenbereich zwischen 500-900 nm. Veränderungen in der Lichtabsorption verliefen innerhalb von ca. 285 Minuten stetig und blieben für ca. 30 Minuten konstant, bei noch längeren Kontaktzeiten nimmt die Absorption wieder ab. Diese Abnahme setzt gleichzeitig mit der Ausfällung von Schwefel auf Grund einsetzender Zersetzung des Komplexbildners ein.

Interessant war der beobachtete Unterschied zwischen Ru-haltigen und Ru-freien Lösungen gleicher Zusammensetzung; in Abwesenheit von Ruthenium blieb die Lösung über Monate stabil.

Die bei Raumtemperatur notwendigen längeren Kontaktzeiten zur Einstellung der extrahierbaren kationischen Spezies würden zu erheblichen Problemen bei dem angestrebten Einsatz unter hochaktiven Bedingungen führen. Die nachfolgenden Experimente wurden mit dem Ziel durchgeführt, den optimalen Temperaturbereich zu ermitteln, bei dem ohne Zersetzung des Diethylthioharnstoffs eine schnelle Extrahierbarkeit der entsprechenden Komplexe erzielt werden kann. Die diesbezüglich besten Ergebnisse wurden zwischen 65-70 °C erzielt. Um den tatsächlichen Stand des Gleichgewichtes in der Lösung erfassen zu können, mußte die Abtrennung der kationischen Komplexe rasch erfolgen; nur so war der verfälschende Einfluß der nachträglichen Gleichgewichtsverschiebung zu vermeiden. Ein besonders leistungsfähiges Extraktionsreagenz der gebildeten Komplexe stellt (2-Ethylhexyl)-Phosphat dar. Es vermag bei intensivem Schütteln innerhalb von einer Minute die genannten Spezies zu über 99 % zu extrahieren. Diese Eigenschaft kann jedoch nur genutzt werden, wenn eine schnelle

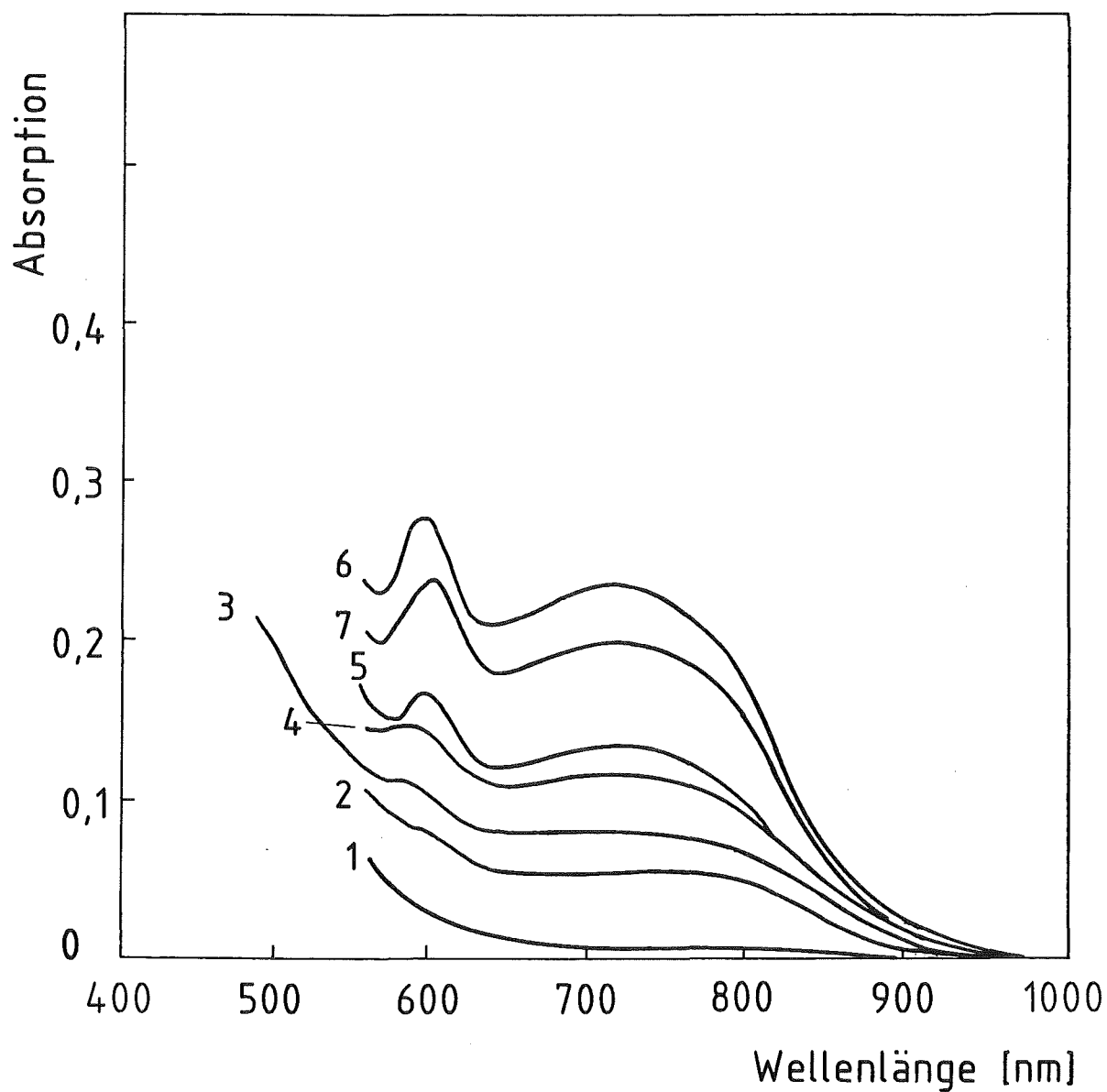


Abbildung 26 : Absorptionsspektren einer Lösung mit der folgenden Zusammensetzung : $[Ru]_0 = 5 \times 10^{-3}$ M , $[DETH]_0 = 2,5 \times 10^{-2}$ M , $[HNO_3]_0 = 1$ M , zu verschiedenen Zeitpunkten. (1): 5 min ; (2): 60 min ; (3): 120 min ; (4): 180 min ; (5): 240 min ; (6): 285-315 min ; (7): 360 min

Phasentrennung nach der Extraktion ermöglicht wird. Reines (2-Ethylhexyl)-Phosphat macht durch seine langsame Entmischbarkeit den genannten Vorzug zunichte ; eine schnelle Entmischung läßt sich durch einen geeigneten Verdünner, in dem das Extraktionsmittel aufgelöst wird, erreichen. Wichtige Parameter für die Auswahl des Verdünners sind :

- geringe Löslichkeit in der wässrigen Phase bei ausreichender Aufnahmefähigkeit für das Extraktionsmittel
- hohe Dielektrizitätskonstante und somit wirksamere Depolymerisation des zur Bildung von größeren weniger extrahierenden Aggregaten neigenden (2-Ethylhexyl)-Phosphat

Entsprechende Experimente zur Auffindung eines geeigneten Verdünners wurden durchgeführt . Hierzu wurde die organische Phase aus 30 Vol. % (2-Ethylhexyl)-Phosphat und 70 % des zu erprobenden Verdünners hergestellt und zur Extraktion der Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoffkomplexe aus 1 M HNO_3 eingesetzt. In Tabelle 2 sind die erzielten Extraktionskoeffizienten, die für die jeweiligen Verdünner gemessene Löslichkeit in Wasser und die aus der Literatur bekannten Dielektrizitätskonstanten zusammengestellt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, erwies sich unter den hier erprobten Verdünnern Toluol als am besten geeignet.

Eine weitere, die Gleichgewichtseinstellungsgeschwindigkeit tangierende Größe ist der Einfluß des Komplexbildnerüberschusses ; in Abbildung 27 sind die in Gegenwart verschiedener Ruthenium : Diethylthioharnstoff- Verhältnisse erreichten Extraktionsausbeuten mit 30 Volumen % (2-Ethylhexyl)-Phosphat in Toluol bei vergleichenden Kontaktzeiten aufgetragen. Wie aus der Abbildung hervorgeht, nimmt die Rutheniumextrahierbarkeit mit steigendem DETH:Ru Verhältnis zu ; beim Vorliegen eines 13-fachen molaren

Lösungsmittel	%Löslichkeit in Wasser	Dielektrizitäts-Konstante (ϵ)	Extraktionskoeffizient
Hexan	0	1.88	9.31
Toluol	0	2.38	12.52
Diäthylether	7.5	4.34	1.78
Isobuthylmethylketon	1.9	30.10	4.95

Tabelle 2 : Extraktionskoeffizienten der Ruthenium-nitrosyldiethylthioharnstoffkomplexe aus 1 M HNO_3 in mit verschiedenen Lösungsmitteln zu 70 Volumen % verdünntem (2-Ethylhexyl)-Phosphat

Überschusses von Diethylthioharnstoff wird eine quantitative Rutheniumabtrennung innerhalb von 30 Minuten erzielt. Die vordergründigen Vorteile der flüssig/flüssig-Extraktion wie z.B. die hohe Rutheniumaufnahmefähigkeit und die leichte Austauschbarkeit des verbrauchten Extraktionsmittels werden durch Nachteile wie kostenintensiver, aufwendiger apparativer Aufbau sowie der potentiellen Brandgefahr und der Tatsache, daß (2-Ethylhexyl)-Phosphat unter prozeßrelevanten Bedingungen ebenfalls hohe Extraktionskoeffizienten für die begleitenden Actinoiden und Lanthaniden aufweist, eingeschränkt.

Die genannten Nachteile könnten weitgehend vermieden werden, wenn an Stelle der flüssigen organischen Phase ein geeigneter fester Adsorber verwendet werden könnte.

Der angestrebte Ersatz der flüssig / flüssig - Extraktion durch die Extraktionschromatographie bei der Isolierung der Rutheniumdiethylthioharnstoffkomplexe setzt umfangreiche Untersuchungen zur Auswahl der geeigneten stationären Phasen voraus.

4.5. Statische Versuche zur Sorption der Ruthenium-nitrosyldiethylthioharnstoffkomplexe an Kationenaustauschern

In ersten statischen Experimenten wurden die Ru- Rückhalteeigenschaften an Austauschern verschiedener Azidität untersucht ; dabei erwies sich der stark saure Austauscher AG 50 W als der leistungsfähigste.

Die nachfolgenden Untersuchungen zum Einfluß der Porengröße auf die Sorptionskinetik und die Rückhaltekapazität der Ru (NO) DETH - Spezies an AG50W zeigten eine unverkennbare Überlegenheit von Austauschepartikeln kleiner Vernetzungsgrade. Die erzielten Ergebnisse zum Einfluß der Porengröße auf die Sorptionskinetik der Ruthenium-nitrosyldiethylthioharnstoffkomplexe an AG50 W der Vernetzungsgrade 2, 4 und 8 sind in Abbildung 28 dargestellt. Der Austauscher mit der geringsten Vernetzung weist sowohl die schnellste Sorptionskinetik als auch die höchste Rückhaltung für die Ruthenium-Verbindung aus. Hier lassen sich bereits nach einem Schritt mehr als 95 % der ursprünglich in der Lösung befindlichen Ruthenium - Aktivität an der festen Phase fixieren ; die bei diesen Versuchen gewählte Rutheniumkonzentration von 40 g Ruthenium / kg Austauscher stellt im Hinblick auf den angestrebten Einsatz einen praktikablen Wert dar, der in den nachfolgenden Beladeexperimenten, siehe Abbildung 29, Bestätigung fand. Aus dem Verlauf der Kurven kann an AG 50W - X 2 bei der Beladung von ca. 20 g Ru / Kg Austauscher eine fast 100 % ige Rückhaltung des Rutheniums erreicht werden. Die ausgeprägte Abhängigkeit der Rutheniumrückhaltung von der Adsorbervernetzung ist ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen voluminöser Spezies, deren Strukturaufklärung den Schwerpunkt der nachfolgenden Untersuchungen dargestellt.

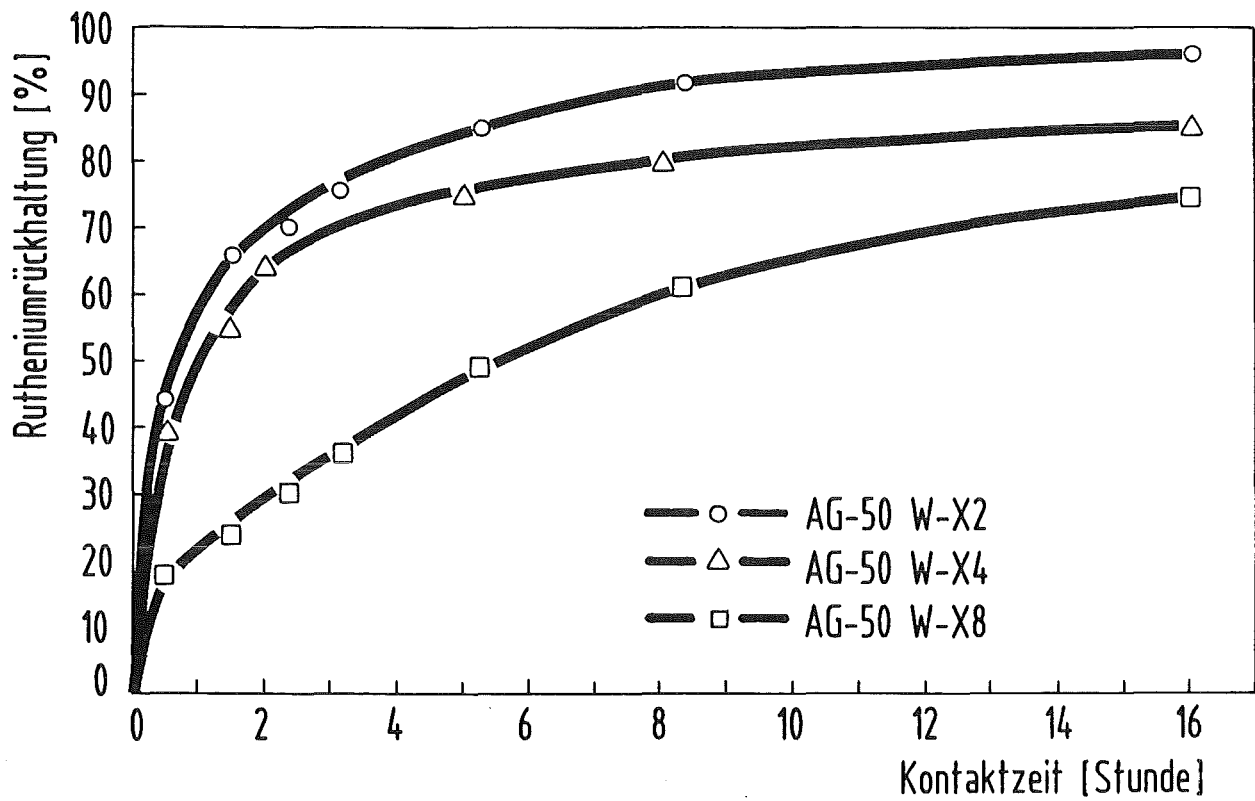


Abbildung 28 : Rückhaltung der Ru(NO)DETH - Komplexe an verschiedenen vernetzten AG50W-Austauschern in Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit der wässrigen Phase

Ru-Konzentration : 5×10^{-3} M
HNO₃- " : 1 M
Kationenaustauscher : AG50W ; 50-100 mesh ;
H⁺-Form

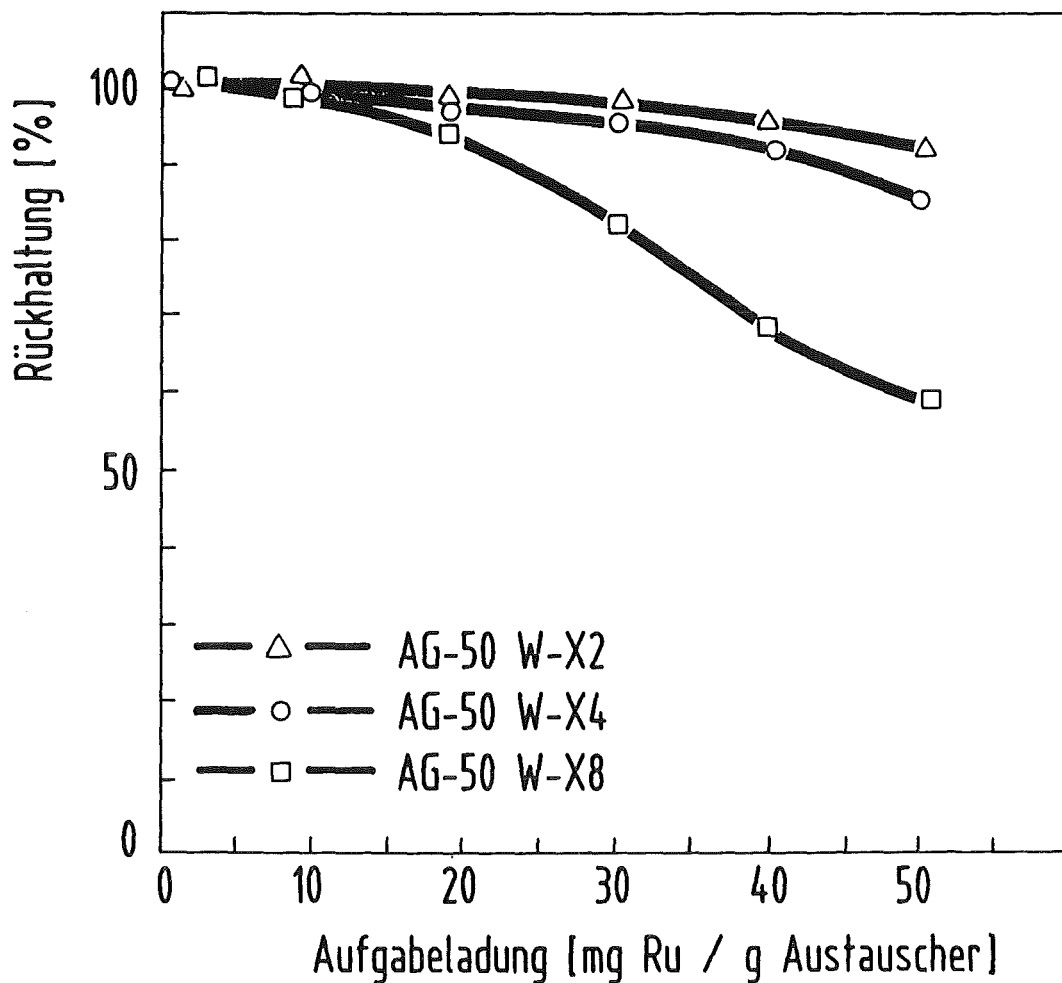


Abbildung 29 : Abhängigkeit der Rutheniumrückhaltung an AG50W-Austauschern verschiedener Vernetzung von der aufgegebenen Rutheniummenge

Kontaktzeit : 16 h
HNO₃-Konzentration : 1 M
Kationenaustauscher : AG50W ; 50-100 mesh ; H⁺-Form

4.6. Aufklärung der Struktur von Rutheniumnitrosyl- diethylthioharnstoffkomplexen

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war die Aufklärung der Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoffkomplexe. Hierzu wurden neben der Bestimmung von Anzahl und Ladung der vorliegenden Spezies die Stöchiometrie in den Rutheniumverbindungen ermittelt. Neben der papierelektrophoretischen Aufspaltung der im HNO_3 / DETH -System vorliegenden Komplexe wurden drei weitere Untersuchungsmethoden angewandt:

- Stöchiometriebestimmung der Rutheniumdiethylthioharnstoffkomplexe durch chromatographische Abtrennung der gebildeten Ru-DETH-Spezies
- Die stufenweise Elution der an einem Austauscher zurückgehaltenen Spezies mit einem nichtkomplexierenden Reagenz
- IR-Spektroskopie der vorliegenden Metall-Ligandenverbindung

4.6.1. Stöchiometrische Bestimmung der Ru-DETH-Komplexe

In einer salpetersauren Lösung mit einer Ru-Konzentration von 5×10^{-3} M wurden durch Zugabe eines sechsfachen Überschusses an Diethylthioharnstoff die entsprechenden Komplexe hergestellt. Die Lösung wurde durch eine zuvor mit 1M HNO_3 gewaschene AG50 W- X2 Kolonne geleitet; dabei wurde das Ruthenium vollständig auf der Säule zurückgehalten. Der Kolonnendurchlauf wurde aufgefangen.

Nach Beendigung der Aufgabe wurde die stationäre Phase mit dem fünffachen Kolonnenvolumen an 1M HNO₃ gewaschen. Nach Vereinigung der wässrigen Lösungen wurde die Diethylthioharnstoffkonzentration bestimmt. Es zeigte sich, daß die fehlende DETH-Menge der doppelten Rutheniumkonzentration entsprach. Überlegungen bezüglich einer eventuellen Rückhaltung des Komplexbildners am Austauscher wurden durch ein vorheriges Experiment mit Diethylthioharnstoff ausgeschlossen. Die Bilanzierung der DETH-Mengen wurde durch Absorptionsspektrometrie im UV-Bereich, siehe Abbildung 30, vorgenommen.

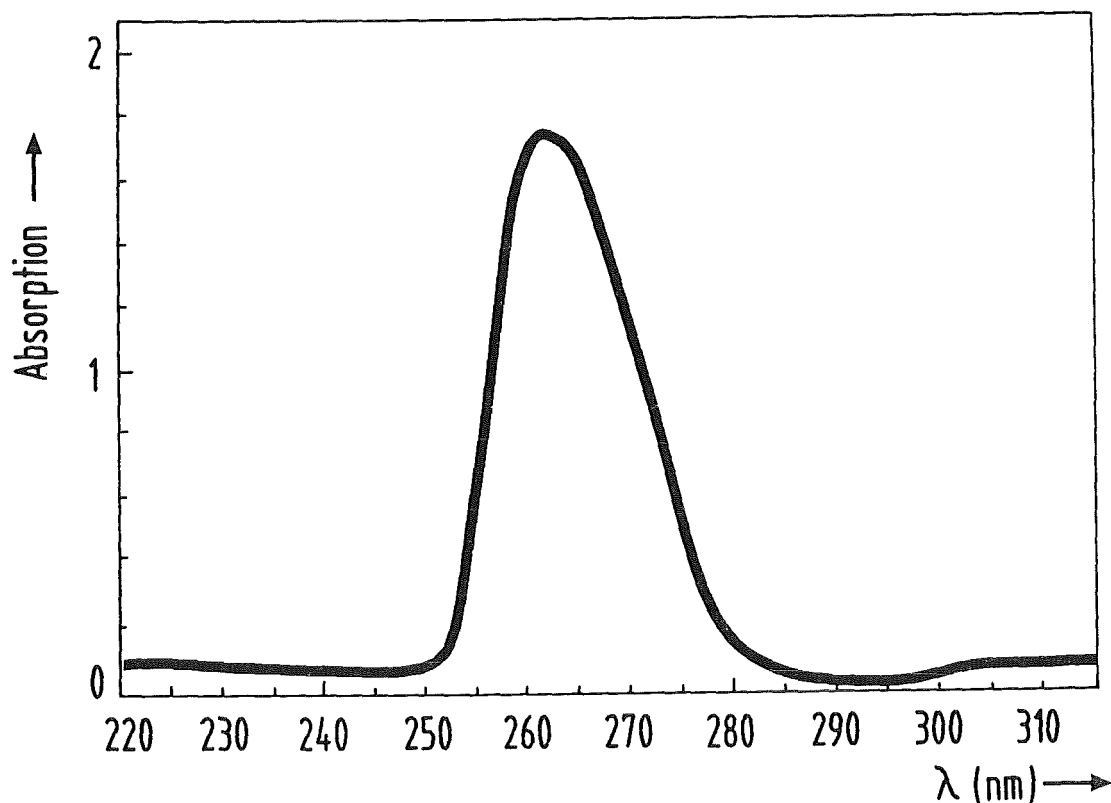


Abbildung 30 : Absorptionsspektrum von N,N'-Diethylthioharnstoff in 1M HNO₃

4.6.2. Elektrophoretische Aufspaltung der Ruthenium-nitrosyldiethylthioharnstoffspezies

Unter Berücksichtigung der erzielten Bedingungen zur Ermittlung reproduzierbarer Gleichgewichte, wie im experimentellen Teil näher beschrieben, wurden salpetersaure, ruthenium- und diethylthioharnstoffhaltige Lösungen hergestellt und die vorliegenden Spezies mit Hilfe der Elektrophorese aufgespalten. Es zeigte sich, wie aus Abbildung 31 hervorgeht, daß lediglich zwei kationische Spezies in diesem Medium vorliegen.

Die Annahme, daß es sich um zwei - und dreifach positiv geladene Komplexe handeln müßte, geht aus der Tatsache hervor, daß die bisher beobachtete nahezu vollständige Rückhaltung an Kationenaustauschern in Gegenwart eines H_3O^+ -Überschusses nur durch höhere Ladung zu erklären ist.

4.6.3. Abtrennung der Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoffkomplexe durch die abgestufte Elution

Die Separation von Spezies abweichender Ladung aus stationären Phasen durch ihre stufenweise Verdrängung mit einem nicht komplexierenden Reagenz ist eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung der in einem System vorliegenden Ionenarten /16/. Die, wie zuvor beschrieben, hergestellte salpetersaure Ru-DETH Komplexlösung wurde durch eine Säule mit dem stark sauren Austauscher AG50W-X2 geleitet ; dabei wurde das Ruthenium quantitativ zurückgehalten. Anschließend wurde die Kolonne mit dem dreifachen Eigenvolumen Wasser gewaschen und mit der Elution begonnen. Hierzu wurde $HClO_4$ steigender Molarität verwendet. Wie aus dem Verlauf der Elutionskurve in Abbildung 32 zu erkennen

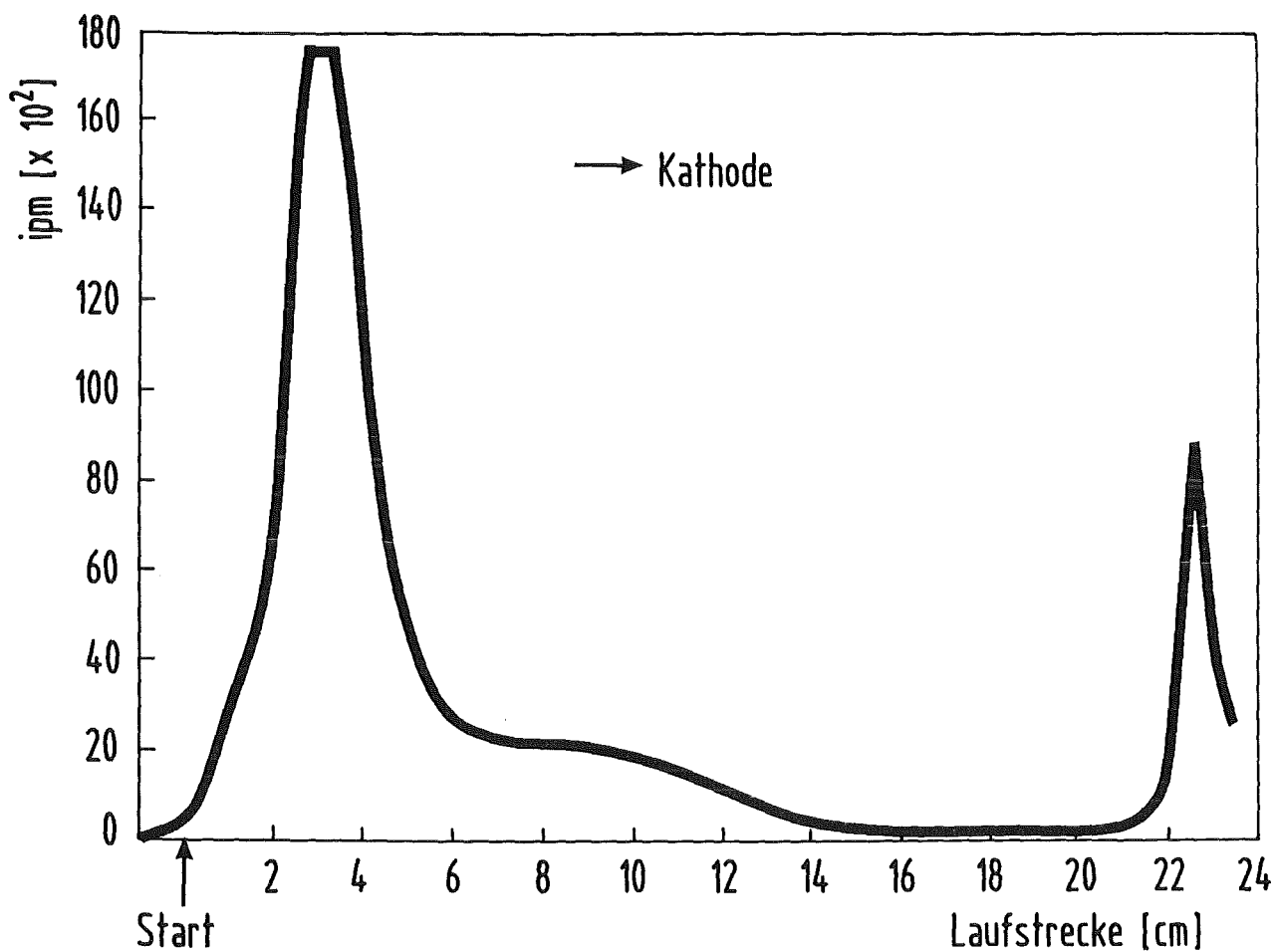


Abbildung 31: Aufspaltung der Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoffkomplexe durch Papierelektrophorese in 1 M Salpetersäure

Spannung	: 1000 V	Trennzeit	: 45 Minuten
Stromstärke	: 42 mA	Temperatur	: 3-4 °C
Grundelektrolyt	: 0.04 M HClO ₄	Probevolumen	: 5 μl

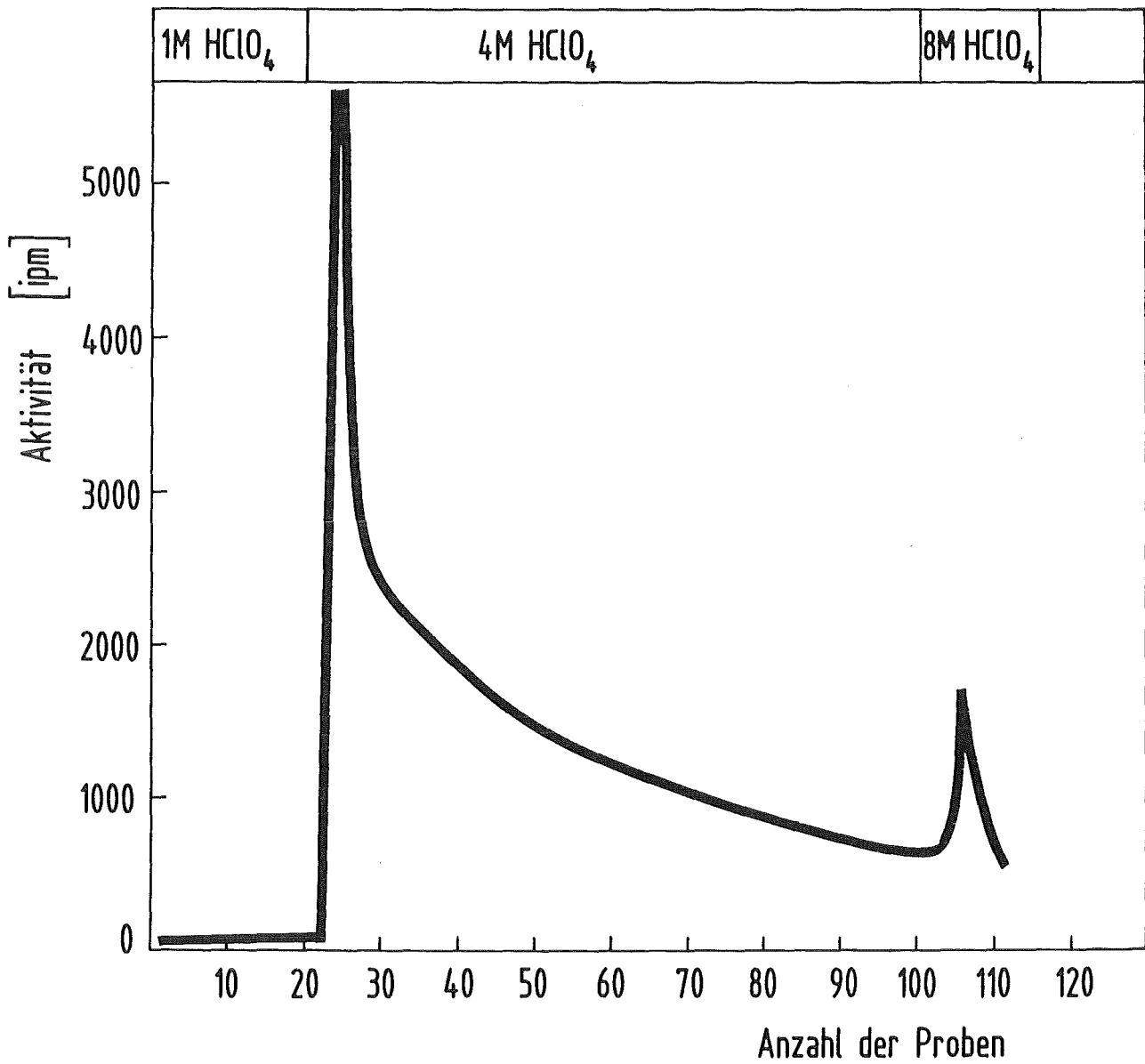


Abbildung 32 : Elution der Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoff-Spezies als Impuls pro Minute aus einer AG50W-X2-Kolonnen mit steigender HClO₄-Konzentration

Probenvolumen : 0.3 ml

Kolonnenabmessung : 5 mm Innendurchmesser ; 100 mm Höhe

ist, wurden auch hier zwei deutlich voneinander abweichende Desorptionseigenschaften festgestellt. Das Verhältnis der beiden mit 4 M bzw. 8 M HClO_4 eluierten Spezies entsprach in etwa dem bei der elektrophoretischen Trennung festgestellten Ergebnis.

4.6.4. Untersuchungen der Metall-Ligand Verbindungen durch IR - Spektroskopie

Die Feststellung von Veränderungen im Schwingungsverhalten signifikanter Bindungen der Rutheniumnitrosyl-nitratospezies sowie des Komplexbildners und ihr Vergleich mit den in Ruthenium - Diethylthioharnstoffkomplexen gemessenen Abweichungen erlaubt Rückschlüsse auf die Struktur der Ru-Komplexe. Wie aus den Abbildungen 33, 34 und 35 und den dazugehörigen Peakzuordnungstabellen 3 und 4 hervorgeht, lassen sich im Ru - DETH -Spektrum folgende Abweichungen feststellen :

- Verschiebung der NH - Deformationsschwingung bzw. CN-asymmetrischen Streckschwingung von 1568 cm^{-1} im reinen Diethylthioharnstoff auf 1595 cm^{-1}

- Verschwinden der bei 1518 cm^{-1} vorliegenden NCN-, CS-Streckschwingung bzw. NH-Deformationsschwingung im reinen Diethylthioharnstoff

- Verschiebung der bei 1109 , 821 , und 641 cm^{-1} auftretenden NCS-Deformations- bzw. CS- , CN-Streck- und CNS- , NCS-Deformationsschwingungen des Diethylthioharnstoffs auf jeweils 1052 , 795 und 638 cm^{-1} .

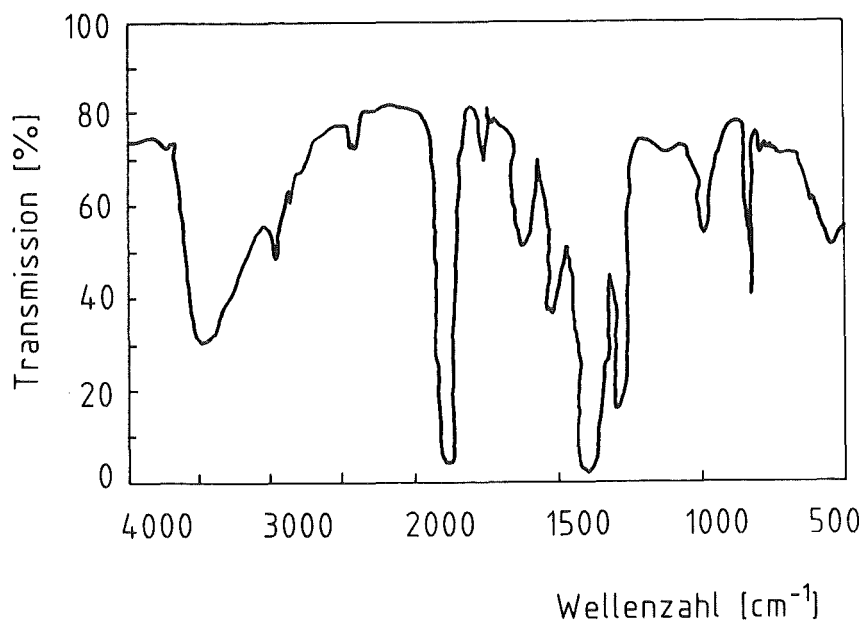


Abbildung 33 : Infrarotspektrum der Ru(NO)-Nitratokomplexe

	NO ⁺	-ONO ₂					H ₂ O	
	ν_{st}	ν_4	ν_1	ν_2	ν_6	ν_3	ν_{st}	ν_{ben}
Diese Arbeit Wellenzahl (cm ⁻¹)	1888 (s)	1500 (s)	1283 (s,b)	976 (s,b)	787 (w)	—	3428 (s,b)	1613 (w)
Trinitrato /16/	1945 (s)	1508 (s)	1265 (s,b)	968 (s,b)	783 (w)	756 (w)*	3140 (s,b)	{ 1620 vw 1670 w
Tetranitrato	1945 (s)	1518 (s)	1265 (s,b)	965 (s,b)	783	763 (w)*	3134 m,b	1673 w

Tabelle 3 : Banden- bzw. Peakzuordnungen in den Infrarotspektren der Ru(NO)-Nitratokomplexe

s: stark, w: schwach, v: sehr, b: breit, St: Valenzschwingung, ben : Deformationsschwingung

* Diese Bande kann von einer Deformationsschwingung koordinierten Wassers stammen.

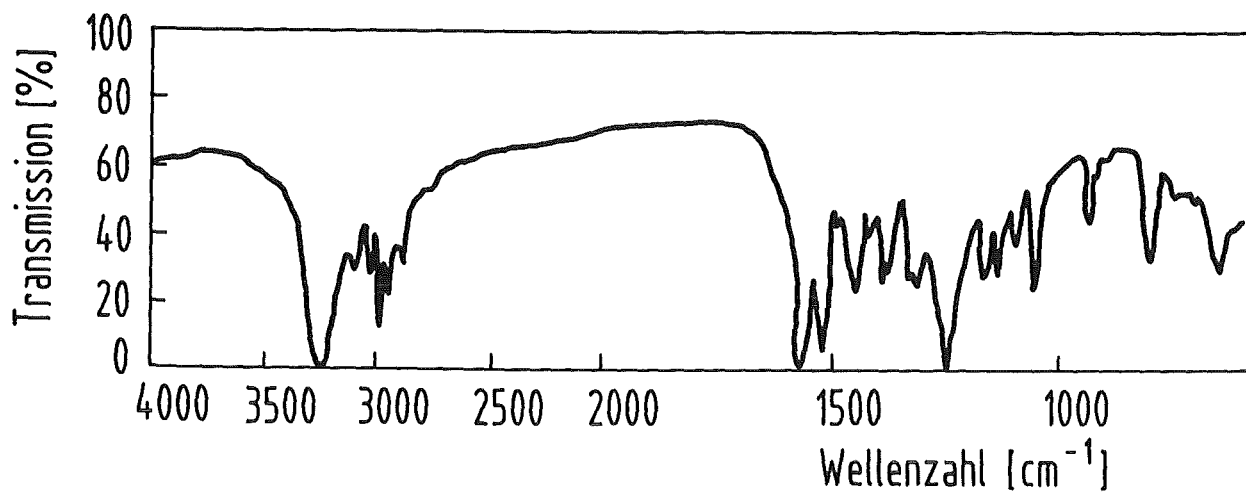


Abbildung 34 : Infrarotspektrum von N,N'-Diethylthioharnstoff

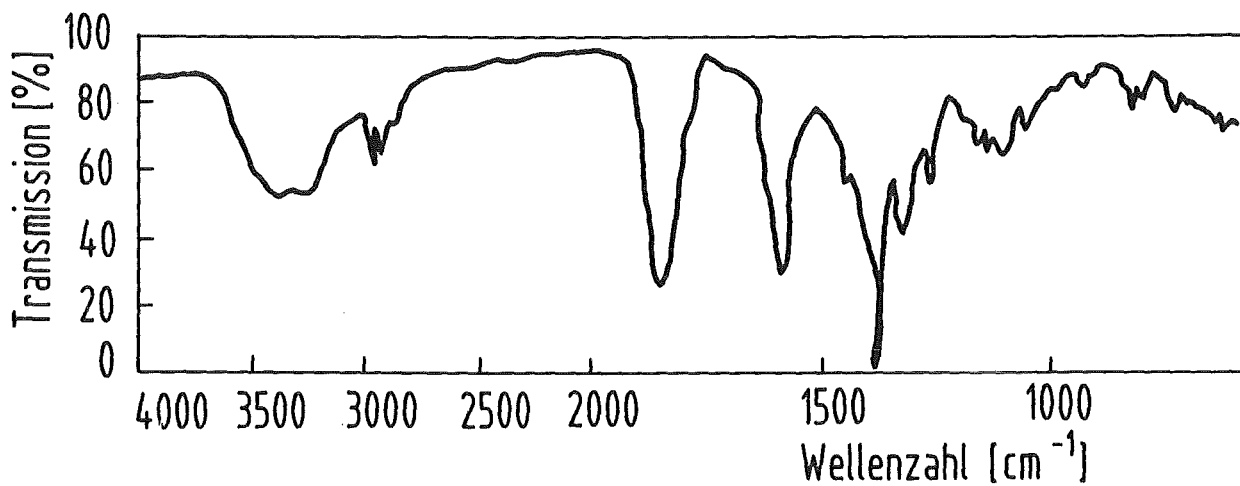


Abbildung 35 : Infrarotspektrum von Ru(NO)-Diethylthioharnstoff

Zuordnung	Wellenzahl (cm ⁻¹)	
	Ru(NO) DETH	DETH/82/
H ₂ O-Streckschwingung } H ₂ O-Brücken }	3414	-
NH-Streckschwingung	3292	3233
NO-Streckschwingung	1851	-
NH-Deformationsschwingung und } CN-asymmetrische Streckschwingung }	1595	1568
NCN-,CS-Streckschwingung und } NH-Deformationsschwingung }	-	1518
NO ₃ -Streckschwingung	1384	-
NCS-Deformationsschwingung	1109	1052
CS-,CN-Streckschwingung	821	795
CNC-,NCS-Deformationsschwingung	641	638

Tabelle 4 :Banden- bzw. Peakzuordnung in den Infrarotspektren der Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoffkomplexe und des Diethylthioharnstoffs

Neben den erwähnten Veränderungen im Spektrum des Ru-DETH-Komplexes lassen sich Gemeinsamkeiten, wie H₂O-, NO- und NO₃-Absorptionsbanden mit dem Rutheniumnitrosyl-nitratokomplex erkennen.

Die festgestellten Abweichungen in den IR-Spektren sind ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen von Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoff-Spezies; sie erlauben jedoch keine belastbare Aussage über ihre Konfiguration.

Die erfolgreiche Übertragung dieses Verfahrens setzt die Kenntnis des Verhaltens der im Feedklärschlamm befindlichen Elemente Palladium, Molybdän, Technetium, Zirkonium, Cer, Uran, Plutonium und Americium in dem hier entwickelten System voraus.

4.7. Verhalten der im Feedklärschlamm vorliegenden Actinoide und Spaltprodukte im HNO₃/DETH-System

Unter den im Feedklärschlamm vorhandenen Bestandteilen zeigen die in HNO₃ vorliegenden Spezies des Americiums, Cers, Molybdäns sowie des Urans und Zirkoniums in Anwesenheit von Diethylthioharnstoff im Gegensatz zu Palladium, Plutonium und Technetium keine meßbaren Veränderungen in ihren jeweiligen Spektral-, Extraktions- und Austauschigenschaften.

Palladium bildet mit Diäthylthioharnstoff intensiv gelbe, mit zunehmendem Gehalt an DETH sehr stark lichtabsorbierende Komplexe. Abbildung 36 zeigt an Hand der im sichtbaren Bereich gemessenen Absorption den deutlichen Unterschied zwischen den in HNO₃ vorliegenden Palladiumnitratokomplexen und der mit Diethylthioharnstoff gebildeten Spezies. Bei weiterer Erhöhung der Diethylthioharnstoffkonzentration wird das Palladium ausgefällt. Eine quantitative Fällung des Palladiums wurde bei einem Edelmetall - DETH - Verhältnis > 1: 4 erzielt.

Überlegungen zur Struktur der unlöslichen Pd - DETH Verbindung, daß es sich auf Grund der ermittelten Stöchiometrie um einen 1 : 4 - Komplex handeln müßte, wurden aus IR - Messungen und Vergleichen mit den in der Literatur publizierten Arbeiten über den typ-ähnlichen Pd-Thioharnstoff-komplex /80/ bestätigt. Es zeigte sich, wie aus den in Abbildung 37 und 38 dargestellten Spektren des Palladiumnitratdihydrats bzw. des Pd-DETH-Komplexes und durch Vergleich des entsprechenden IR- Spektrums des Diethylthioharnstoffs hervorgeht, daß die im DETH - Spektrum bei den Wellenzahlen 1568 bzw. 1818 cm⁻¹ stark absorbierenden NH-Deformations- und CN-asymmetrische Streckschwingung bzw. die NCN-Streckschwingung auch im Palladiumkomplex erhalten bleiben.

Diese Tatsachen beweisen, daß das Zentralatom in Analogie

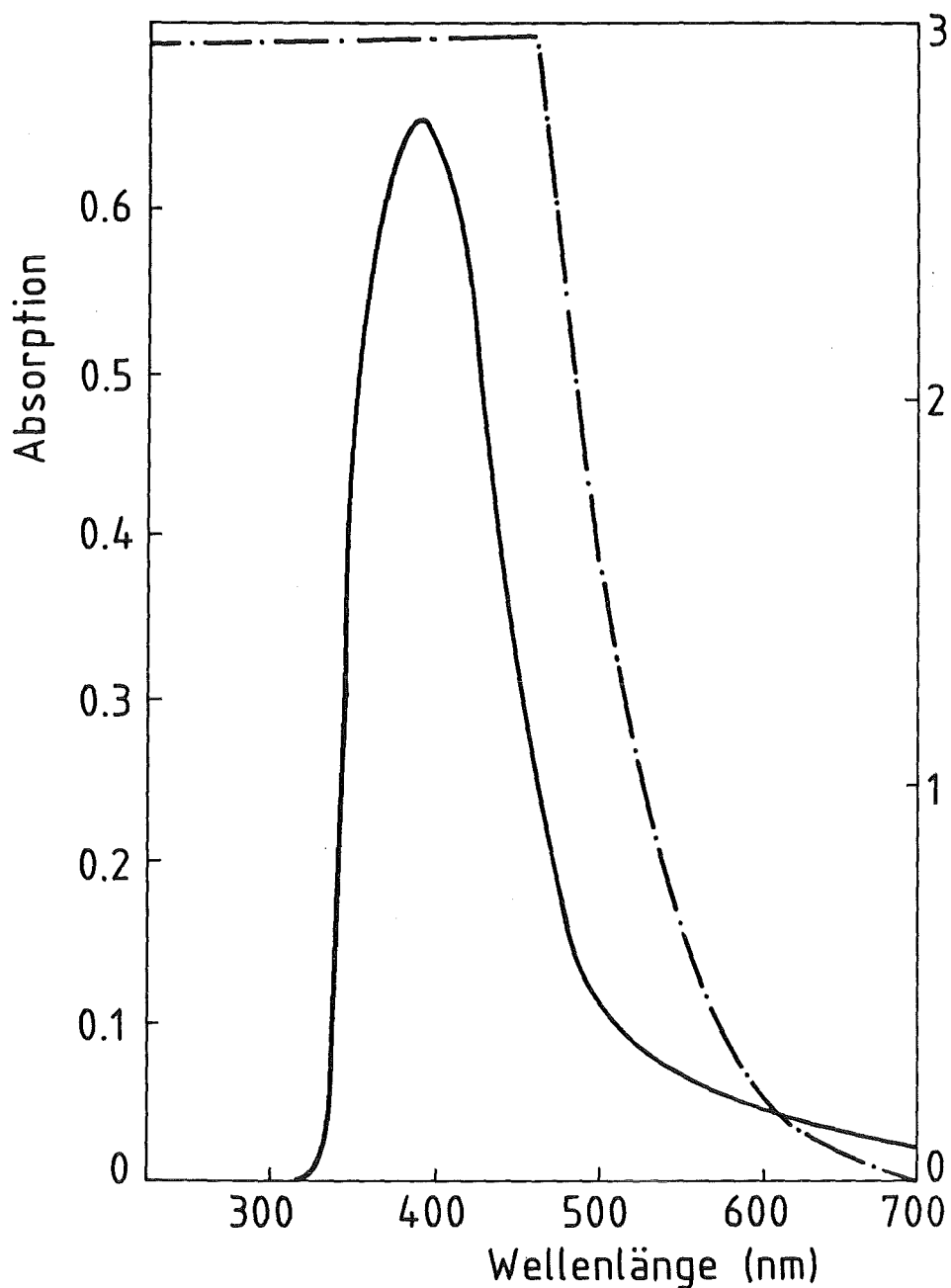


Abbildung 36 : Vergleichende Darstellung der gemessenen Lichtabsorption des Palladiumnitrato- bzw. Palladiumdiethylthioharnstoffkomplexes

Pd-Konzentration : 5×10^{-3} M

HNO₃- " : 1 M

Temperatur : 22 ± 1 °C

— Pd(NO₃)₂·2H₂O (Maßeinheit linke Skala)

—●—●—● [Pd(DETH)₄](NO₃)₂ (Maßeinheit rechte Skala)

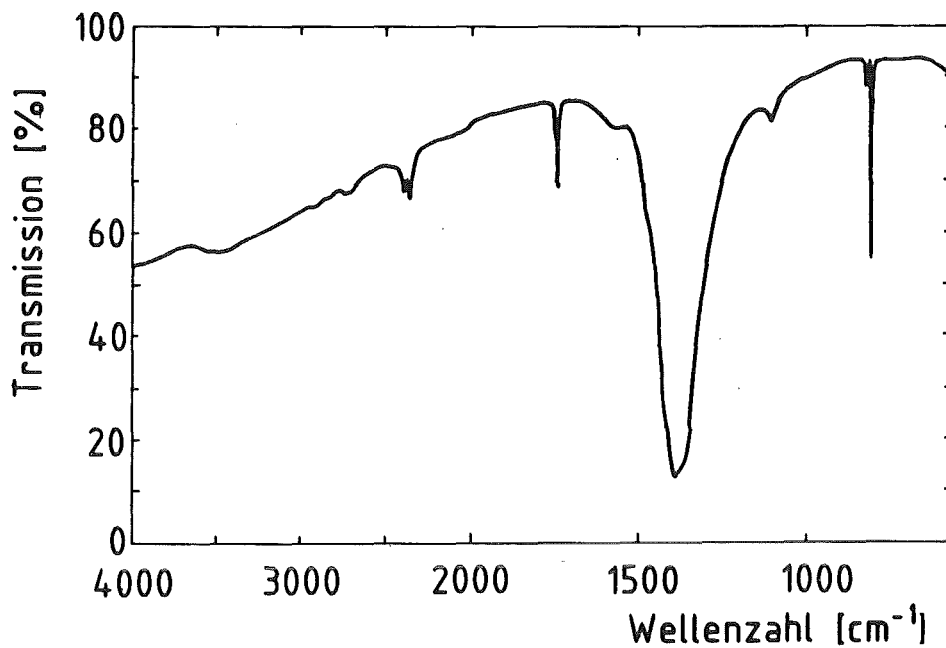


Abb. 37: Infrarotspektrum des Palladium(II)nitratokomplexes

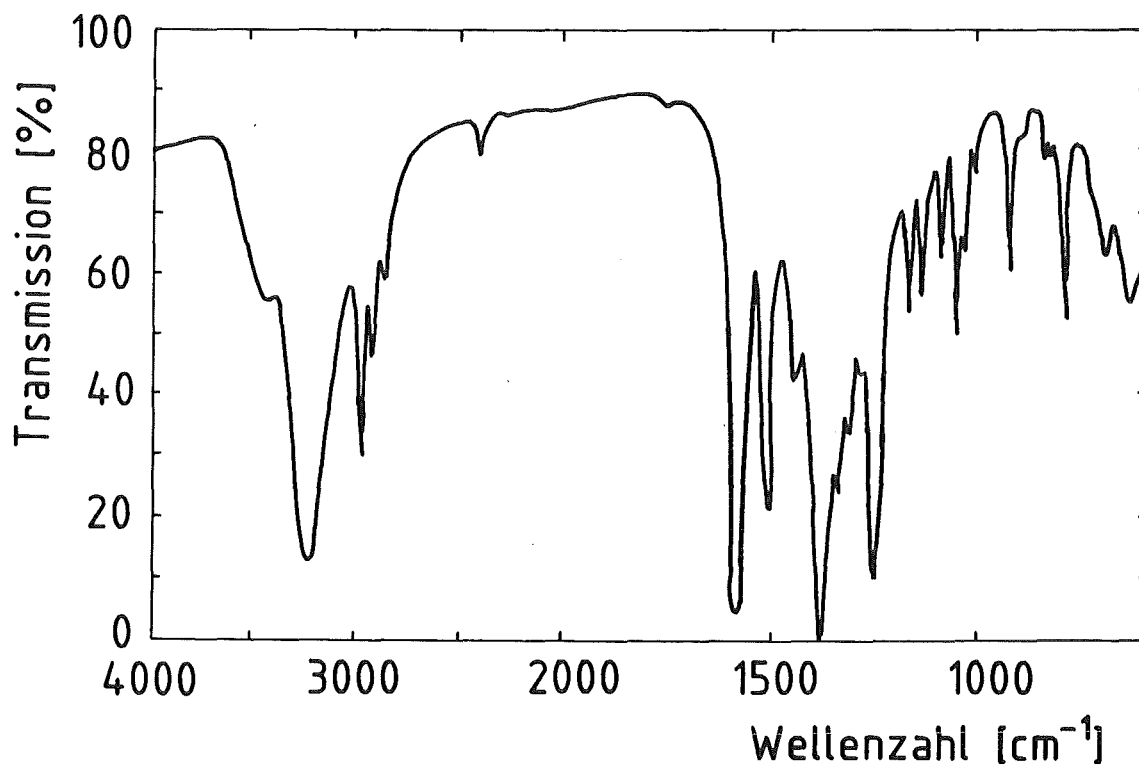


Abb. 38: Infrarotspektrum des Palladium(II)diethylthioharnstoffkomplexes

zu den vergleichbaren Thioharnstoffkomplexen /81/ durch ein Schwefelatom verbunden ist. Aus diesen Überlegungen kann die in Abbildung 39 dargestellte Konfiguration als sehr wahrscheinlich angenommen werden. Die Anwesenheit der Nitrationen konnte ebenfalls im IR-Spektrum des Palladiumdiethylthioharnstoffkomplexes nachgewiesen werden.

Technetium liegt in Salpetersäure als Pertechetat vor. In Gegenwart von Diethylthioharnstoff wird das siebenwertige Technetium zu Tc(IV) reduziert, ohne dabei eine Komplexverbindung einzugehen.

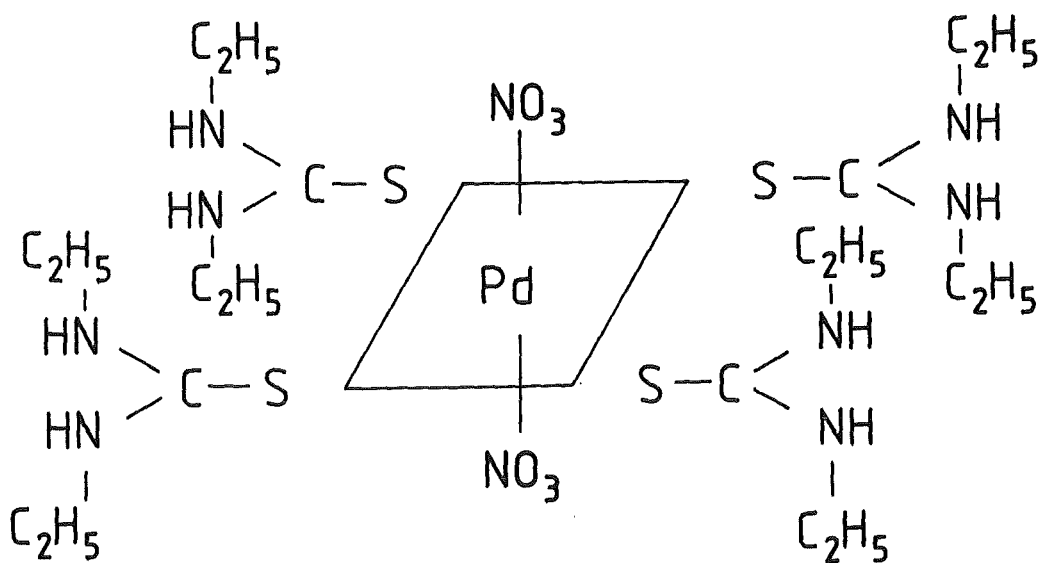


Abbildung 39 : Konfiguration des Palladium(II)diethylthioharnstoffkomplexes

Technetium(IV) zeigt auf Grund der d^3 -Elektronenkonfiguration Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich /28,29,30/. Die Reduktionsgeschwindigkeit ist erwartungsgemäß abhängig vom DETH - Überschuß, sie beträgt z.B. bei einem Tc : DETH Verhältnis von 1:4 in 1 M HNO_3 ca. 1 Stunde ; Abbildung 40 zeigt den Verlauf der Gleichgewichtseinstellung . Die Stabilität des Technetylions, TcO^{2+} , in dieser Lösung ist weitgehend vom DETH-Überschuß abhängig ; bei einem Verhältnis von TC:DETH < 2 verläuft die Reoxidation von TC(IV) innerhalb von einigen Stunden.

Plutonium liegt in 3 M HNO_3 überwiegend im vierwertigen Zustand vor . Durch Zusatz von DETH wird es quantitativ in die dreiwertige Oxidationsstufe reduziert . Die in den Abbildungen 41 und 42 dargestellten Absorptionsspektren zeigen die in den jeweiligen Lösungen vorliegenden Plutonium-Oxidationsstufen vor und nach Zugabe von Diethylthioharnstoff. Abbildung 42 zeigt das Spektrum des dreiwertigen Plutoniums. Durch Zugabe von DETH wurde es nicht verändert. Damit konnte gezeigt werden, daß Plutonium mit Diethylthioharnstoff keinen Komplex bildet. Die Stabilität der eingestellten dreiwertigen Oxidationsstufe ist ebenfalls vom Diethylthioharnstoff- Überschuß abhängig. Es zeigt sich jedoch, daß in solchen Lösungen nach längerem Stehen, auch bei einem zuvor vorhandenen DETH-Überschuß, in zunehmendem Maße eine langsame Oxidation des Pu(III) zu Pu(IV) stattfindet.

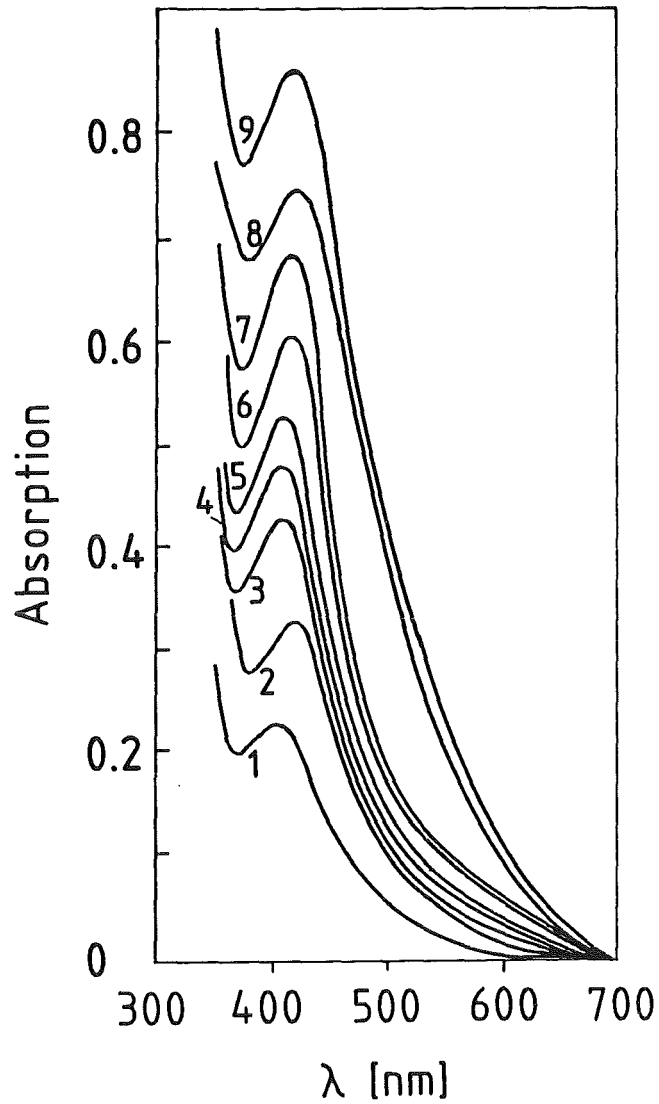


Abbildung 40: Absorptionsspektren im salpetersauren TcO_4^- - und DETH System in Abhängigkeit von der Gleichgewichtseinstellungszeit

Tc-Konzentration : 5×10^{-5} M
DETH- " : 2×10^{-4} M

(1): 5 min; (2): 10 min; (3): 15 min; (4): 20 min;
(5): 25 min; (6): 30 min; (7): 35 min; (8): 45 min;
(9): 60 min.

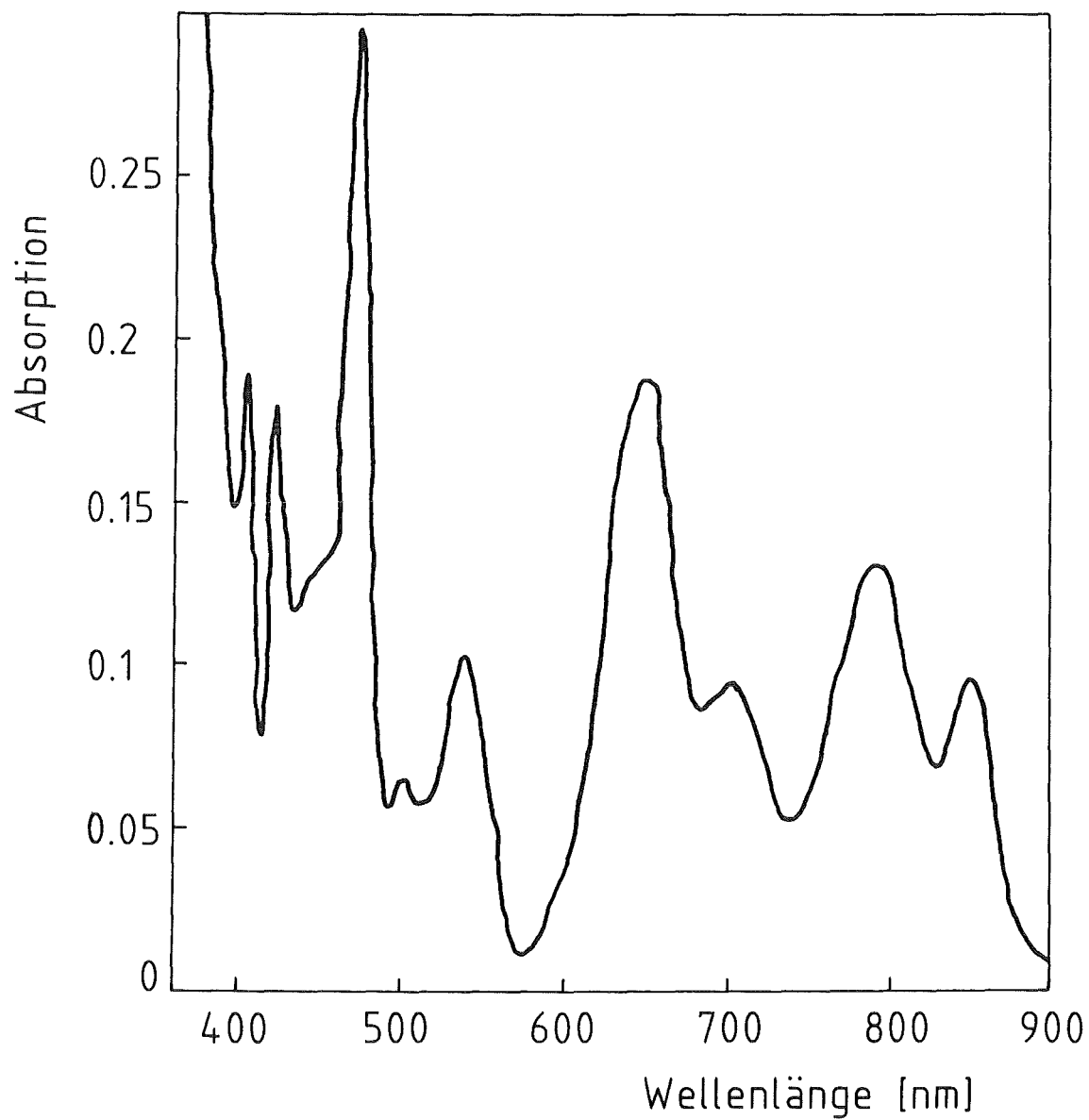


Abbildung 41 : Absorptionsspektrum von Plutonylnitrat

HNO₃-Konzentration : 1 M

Pu- " : 8x10⁻³ M

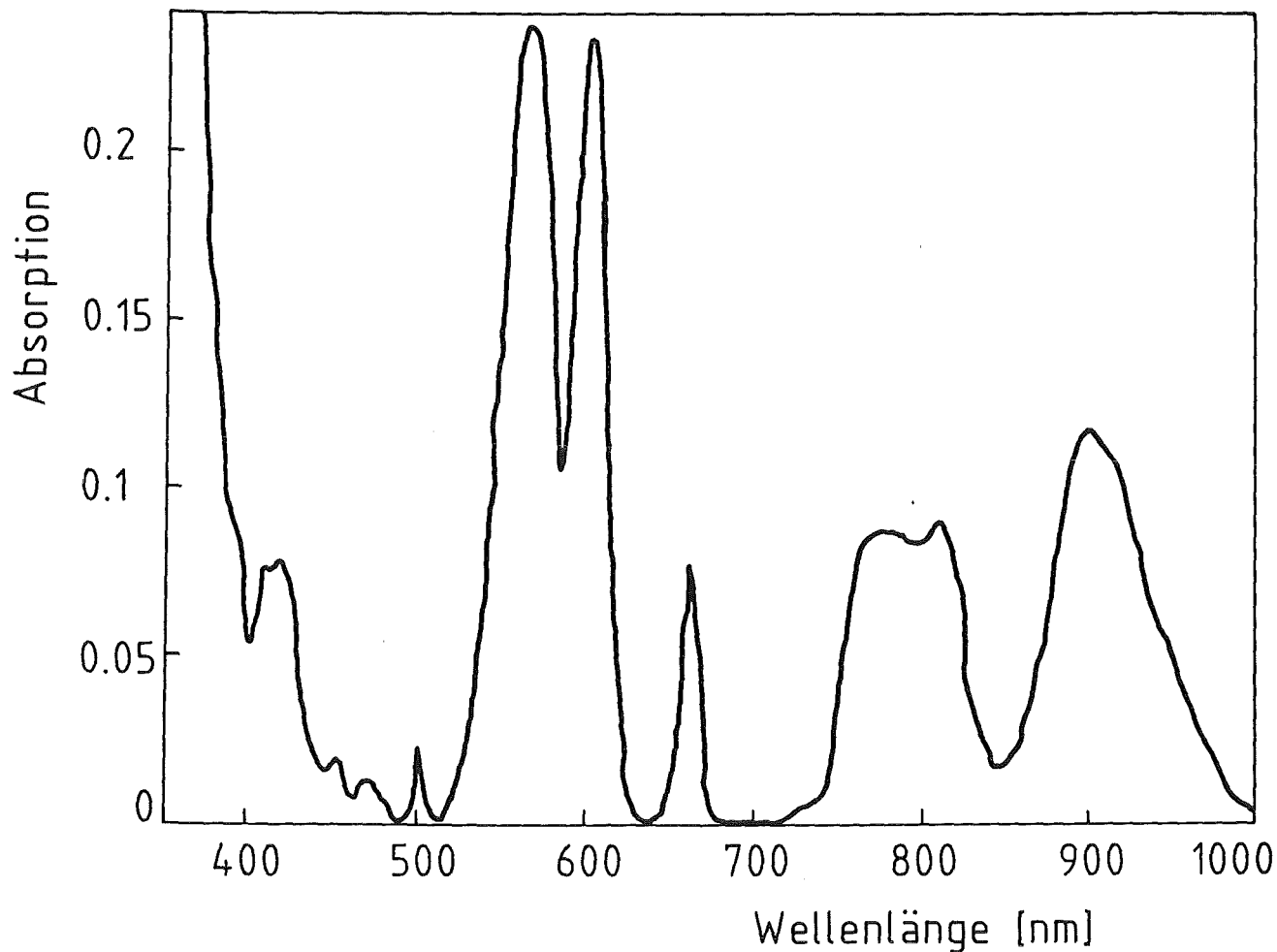


Abbildung 42 : Absorptionsspektrum des dreiwertigen Plutoniums nach Addition von Diethylthioharnstoff

HNO₃-Konzentration : 1 M
DETH- " : 4,5x10⁻² M
Pu- " : 8x10⁻³ M

4.8. Dynamisches Sorptions - bzw. Desorptionsverhalten
von Ru , Tc , Zr , Ce , U , Pu und Am am Kationen-
austauscher AG 50W-X2

Die Umsetzung der statisch ermittelten Ergebnisse für einen technologisch anwendbaren Separationsprozeß bedingt ihre Übertragung auf dynamische Systeme, in denen der Adsorber von der Prozeßlösung durchströmt wird. Neben der notwendigen Überprüfung der erzielten Rückhaltedaten müssen hier die Desorptionsvorgänge der feedklärschlammrelevanten Nuklide Technetium, Zirkonium, Cer, Uran, Plutonium und Americium in Gegenwart des Rutheniums untersucht werden. Eine führende Rolle spielen, wie aus den vorangegangenen Ergebnissen hervorgeht, insbesondere die mit Diethylthioharnstoff in Wechselwirkung tretenden Ionen des Technetiums und Palladiums.

Die Experimente wurden mit dem Austauscher AG50W-X2 gefüllten Glaskolonnen durchgeführt. Das Bettvolumen war jeweils 5 ml. Als erstes wurden die entsprechenden Daten zur dynamischen Ruthenium - Abtrennung aufgenommen, Abbildung 43 zeigt die prozentual am Austauscher zurückgehaltenen Rutheniumanteile in Abhängigkeit von der aufgegebenen Rutheniummenge. Es zeigte sich in Übereinstimmung mit den statischen Daten, daß bis zu einem Beladungsgrad von 16 g Ruthenium / kg Adsorber kein Ruthenium im Durchlauf festgestellt werden konnte.

Auffällig ist das hier beobachtete Plateau im Kurvenverlauf. Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf die

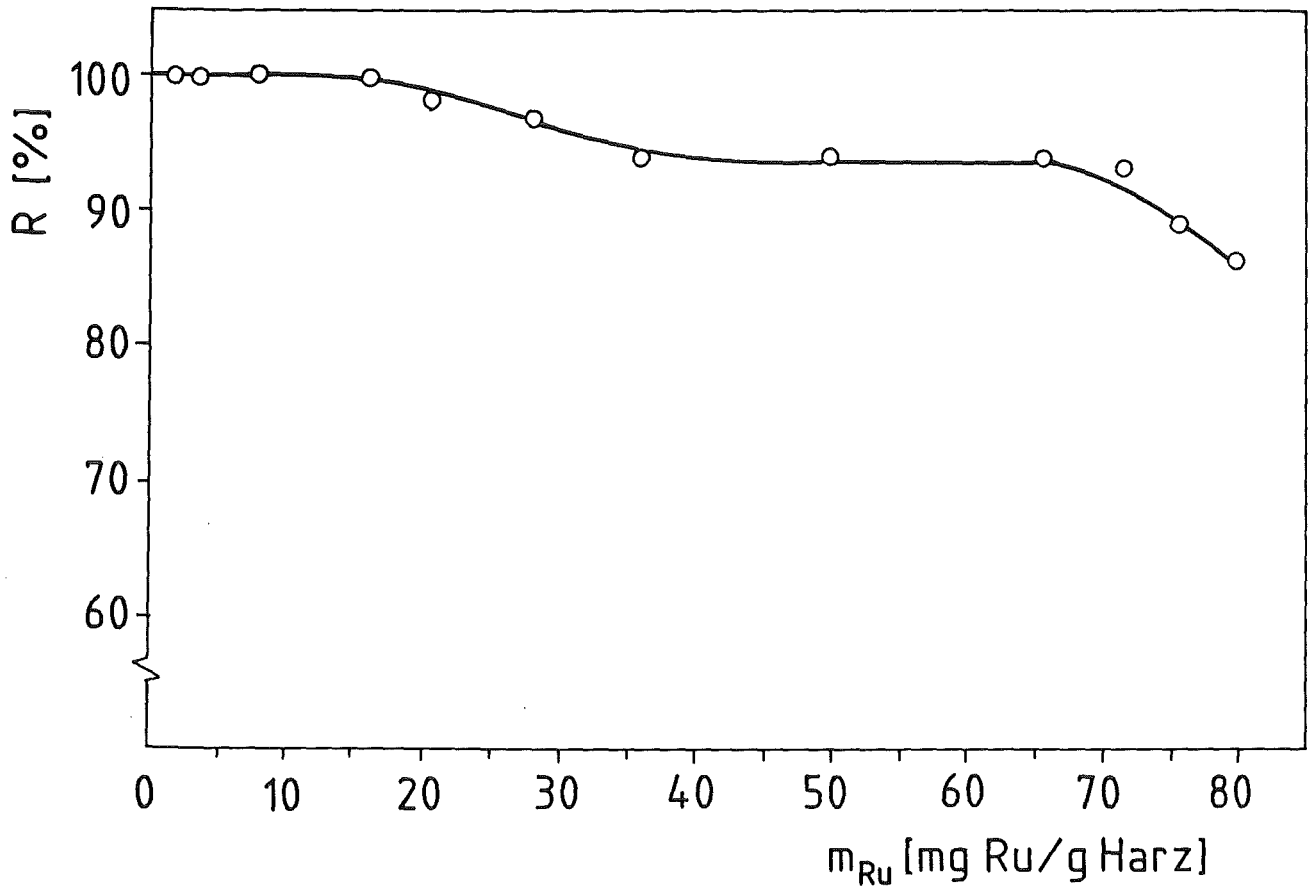


Abbildung 43 : Abhängigkeit der dynamischen Rutheniumrückhaltekapazität R in Prozent von der aufgegebenen Rutheniummenge m_{Ru} an dem Austauscher AG50W-X2

Kationenaustauscher : AG50W-X2 ; 50-100 mesh ;
H⁺-Form
Aufgabegeschwindigkeit : 0.7 ml/min cm²
Temperatur : 22 ± 0.1 °C

langsame Diffusionskinetik der Rutheniumnitrosyl-diethylthioharnstoffkomplexe ins Innere der Matrix zurückzuführen. Eine nahezu vollständige Elution des auf der Kolonne fixierten Rutheniums erfolgt mit 6 M HNO_3 .

Der integrierte Verlauf der Rutheniumrückextraktionsausbeuten in Abhängigkeit vom Volumen des durchgesetzten Extraktionsmittels ist in Abb. 44 dargestellt; Abbildung 45 zeigt die jeweils in den Einzelfractionen gemessene Rutheniumkonzentration.

Technetium wird, wie bereits beschrieben, durch Diethylthioharnstoff vom siebenwertigen Perotechnetatanion zum TcO_2^+ - Kation reduziert und nach den in Abbildung 46 aufgetragenen Daten bis zu einer Beladung von 12.5 g Technetium / kg Austauscher vollständig in der stationären Phase zurückgehalten. Es wird, wie in Abbildung 47 gezeigt, mit wenigen Kolonnenvolumina H_2O_2 -haltiger HNO_3 als Perotechnetat eluiert.

Plutonium geht keine Verbindung mit Diethylthioharnstoff ein, wird jedoch von ihm in die dreiwertige Oxidationsstufe reduziert. Die Verteilungskoeffizienten der Plutoniumionen sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von Diethylthioharnstoff bei verschiedenen HNO_3 -Konzentrationen sind in Abbildung 48 aufgetragen. Der Verlauf der jeweiligen Kurven läßt keinen Einfluß des Diethylthioharnstoffs auf das Sorptionsverhalten des Plutoniums in der stationären Phase erkennen.

Die weiteren, im Feedklärschlamm noch vorhandenen Nuklide Zirkonium, Cer, Uran und Americium erfahren in Anwesenheit von Diethylthioharnstoff, wie aus

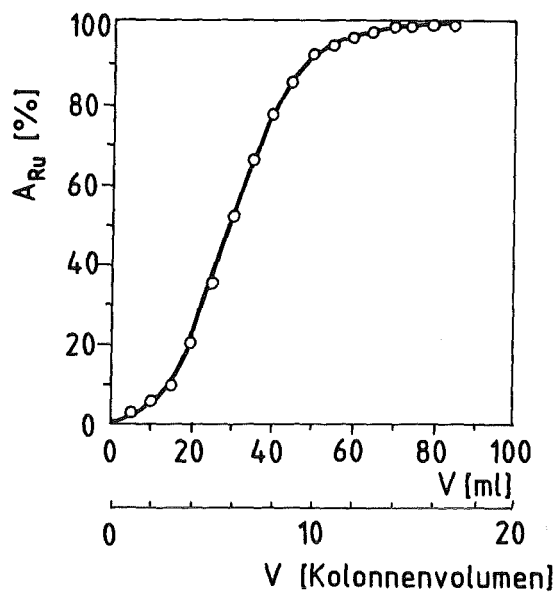


Abbildung 44 : Elutionsausbeute A_{Ru} in Prozent des fixierten Rutheniums in Abhängigkeit vom Eluatvolumen im AG50W-X2 System. Kolonnenvolumen : 5 ml

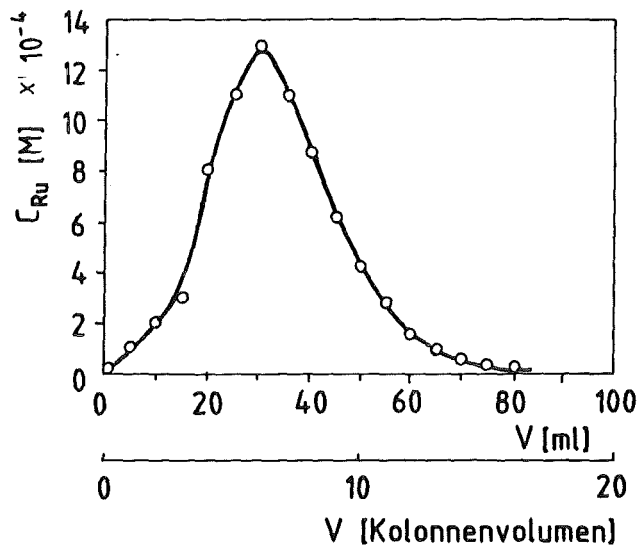


Abbildung 45 : Verlauf der Rutheniumkonzentration C_{Ru} in den Eluatfraktionen der AG50W-X2 Kolonne Kolonnenvolumen : 5 ml

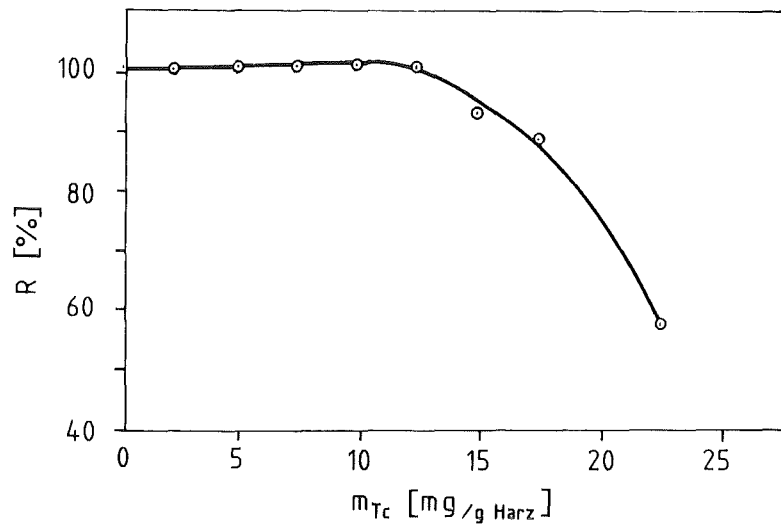


Abbildung 46 : Dynamische Tc-Rückhaltung R in Prozent der aufgegebenen Technetiummenge
Stationäre Phase : AG50W-X2 ; 50-100 mesh ;
H⁺-Form

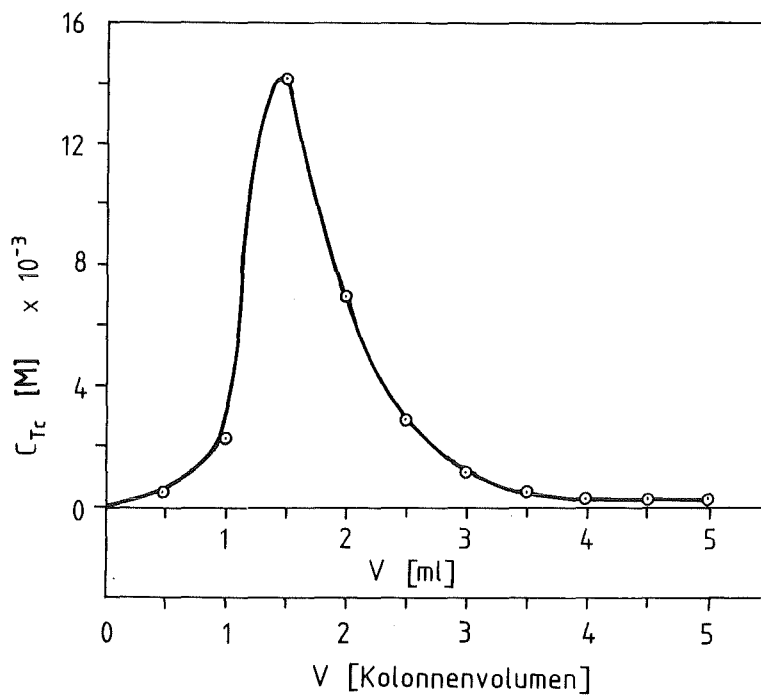


Abbildung 47 : Technetiumkonzentrationsverlauf C_{Tc} in den Eluatfraktionen
Elutionsmittel : 0.5 M H₂O₂ + 1 M HNO₃

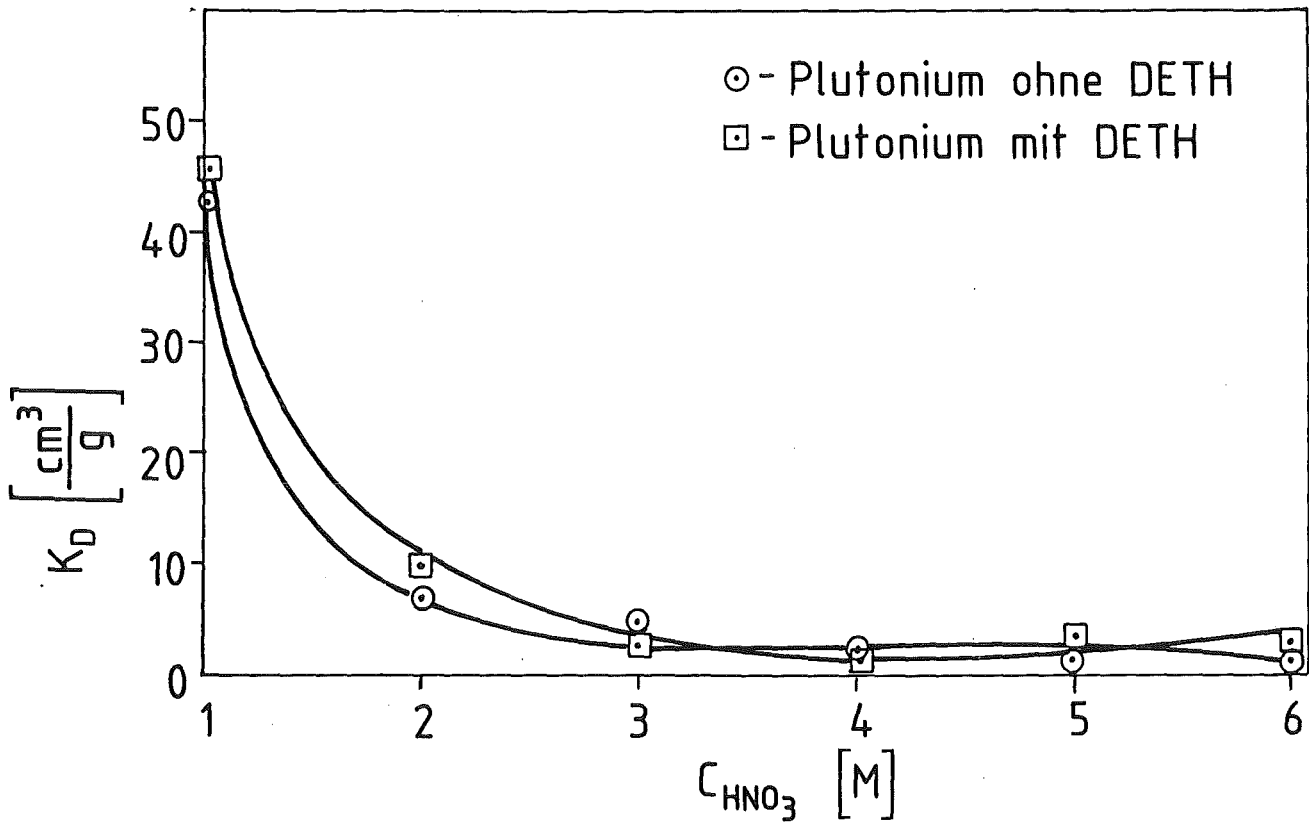


Abbildung 48 : Abhängigkeit des Plutoniumverteilungskoeffizienten K_D von der Salpetersäurekonzentration an AG50W-X2 mit bzw. ohne Diethylthioharnstoff

Austauscherbeladung : 20 g Plutonium/kg Austauscher
Temperatur : 22 ± 1 °C
Kontaktzeit : 24 h
Kationenaustauscher : AG50W-X2 ; 50-100 mesh ; H⁺-Form

verteilungs- und spektralphotometrischen Untersuchungen hervorging, weder Veränderungen im Sorptionsverhalten noch in ihren Spektren, die auf Komplexbildung hindeuten könnten.

Die nachfolgenden Rückhalte- und Desorptionskurven ihrer Ionen im System HNO_3/DETH in der dynamischen und dem Kationenaustauscher AG50W-X2 in der stationären Phase sind in den Abbildungen 49, 50 und 51 zusammengestellt. Aus Übersichtlichkeitsgründen wurden die vergleichbaren Kurven des Rutheniums und Technetiums miteingezeichnet. Die Aktivitätsaufgabe erfolgte aus 1M HNO_3 .

Die eingezeichneten Elutionskurven von Zirkonium, Cer, Uran, Plutonium und Americium wurden mit 1M HNO_3 aufgenommen. Technetium wurde mit 1 M HNO_3 + 0.5 M H_2O_2 eluiert. Die Ru-Elution wurde mit 6 M HNO_3 durchgeführt.

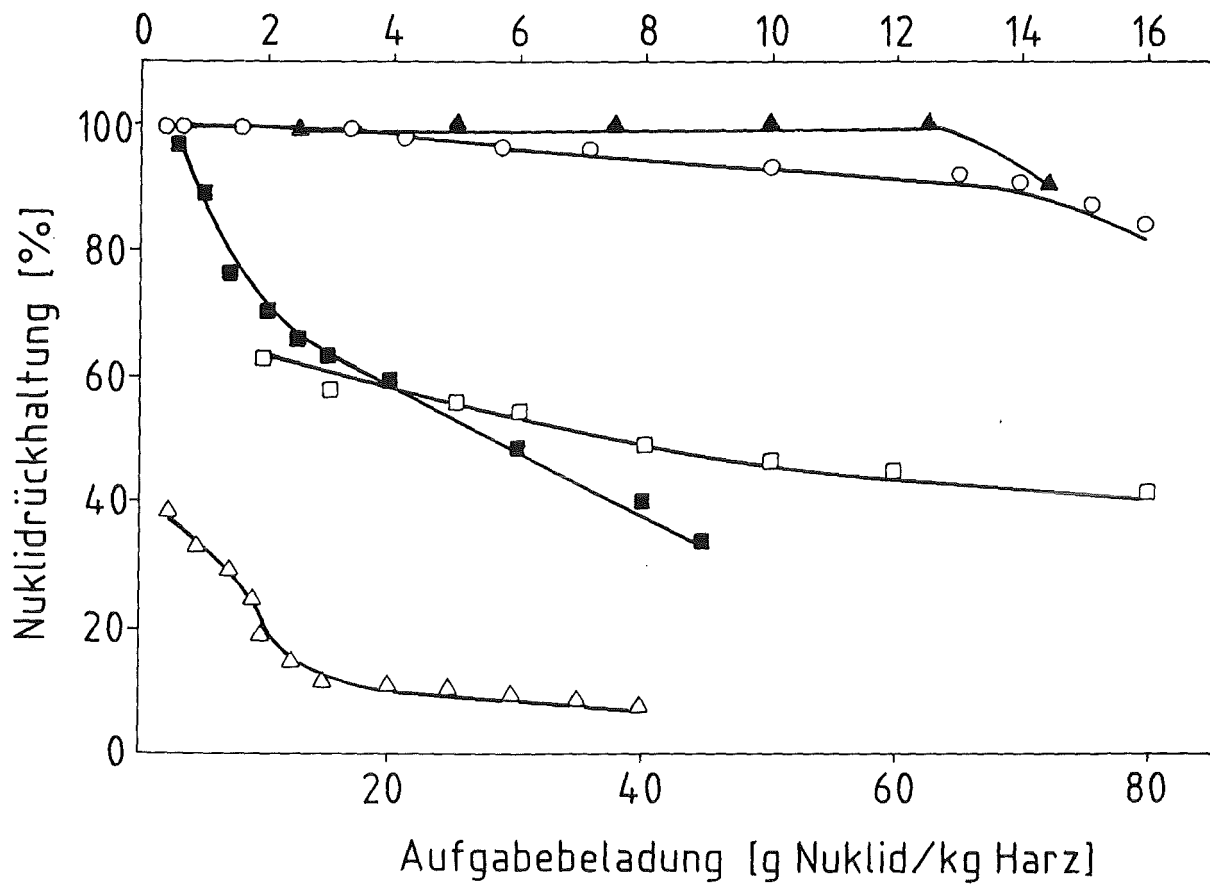


Abbildung 49: Dynamische Rückhaltung eines Gemisches aus Ru, U, Am, Tc und Ce an einer AG50W-Kolonne in Abhängigkeit von der aufgegebenen Nuklidmenge

Kationenaustauscher : AG50W-X2 ; 50-100 mesh ; H⁺-Form
Aufgabegeschwindigkeit : 0.76 ml/cm².min

○ Ruthenium, □ Uran, △ Americium, ■ Cer
▲ Technetium (Für Tc, Ce und Am gilt die obere Skala)

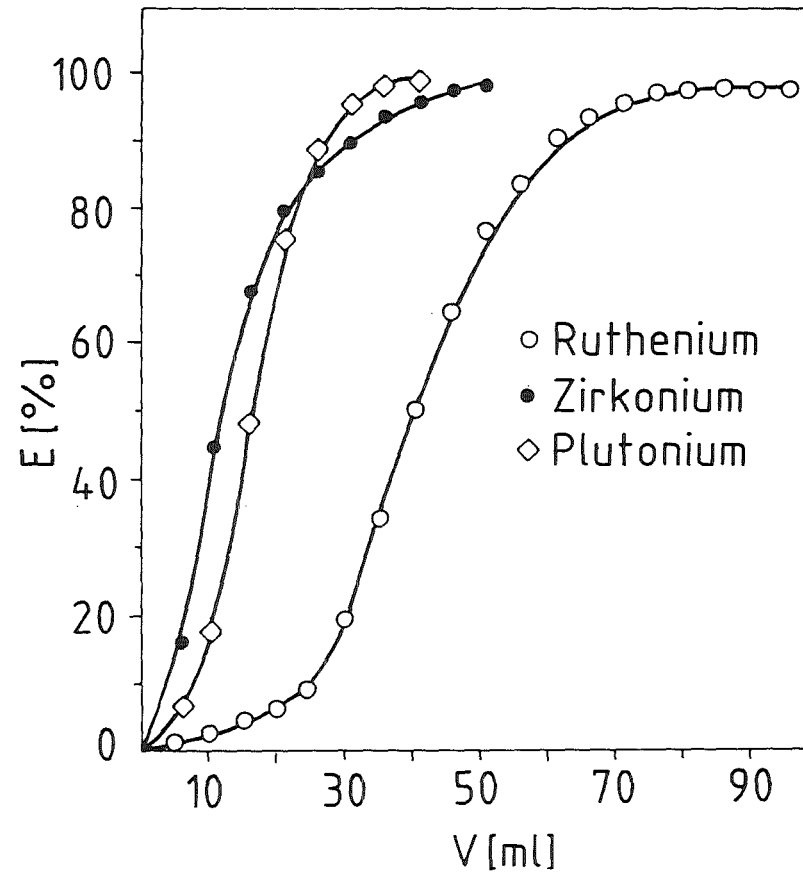
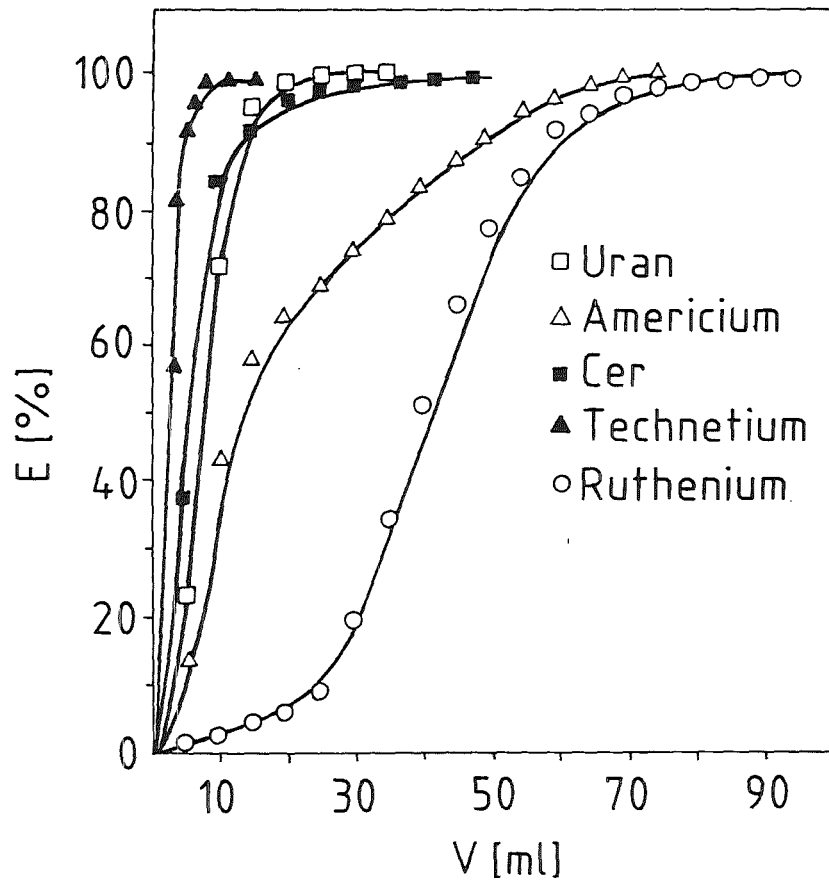


Abbildung 50 : Nuklidelutionsausbeute E in Prozent der an AG50W-X2 fixierten Nuklidmenge in Abhängigkeit vom Eluatvolumen V bei Raumtemperatur

Aufgabelösung : 1 M HNO_3 + 0.1 M DETH

Elutionsmittel : 1 M HNO_3 für Zr, Ce, U, Pu, und Am

1 M HNO_3 + 0.5 M H_2O_2 für Technetium

6 M HNO_3 für Ruthenium

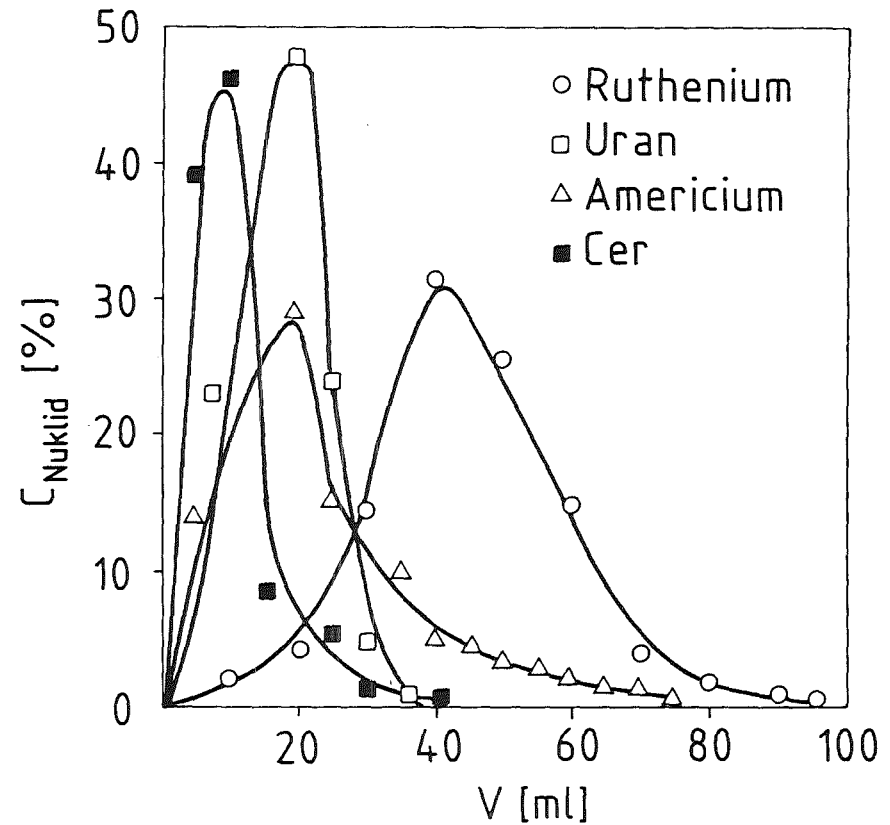
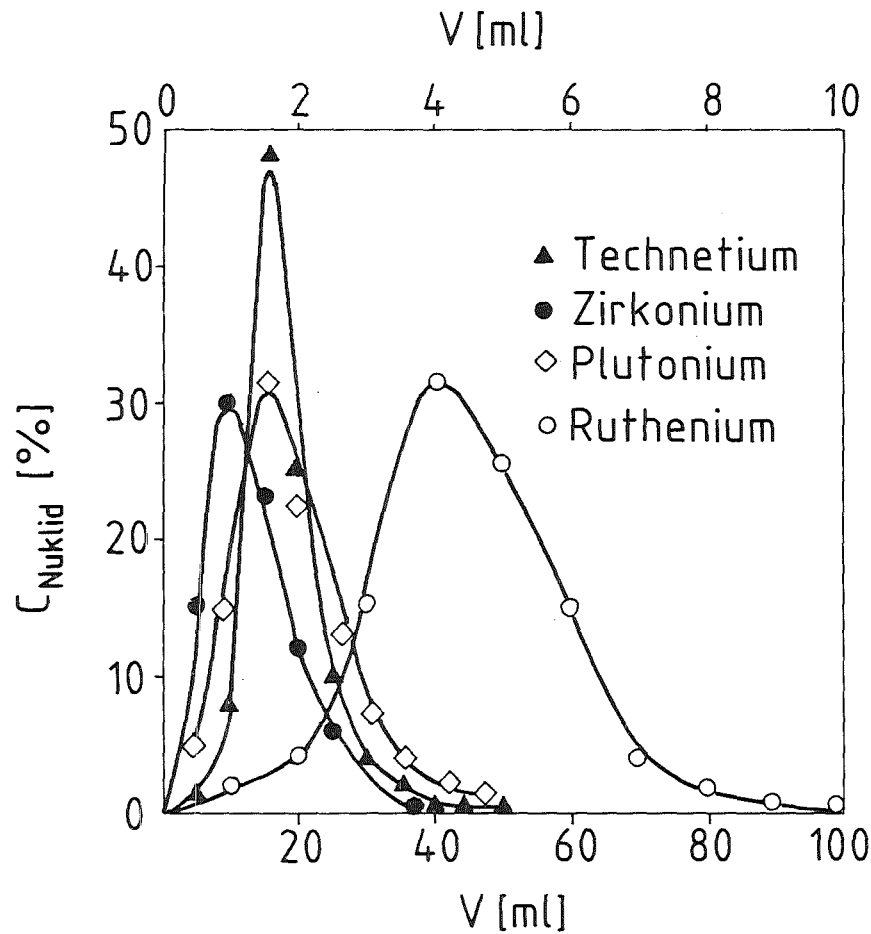


Abbildung 51 : Nuklidkonzentrationsverlauf in den Eluatfraktionen einer AG50W-X2 Kolonne C_{Nuklid}
(Für Technetium gilt die obere Skala)

Aufgabelösung : 1 M HNO_3 + 0.1 M DETH

Elutionsmittel : 1 M HNO_3 für Zr, Ce, U, Pu, und Am
1 M HNO_3 + 0.5 M H_2O_2 für Technetium
6 M HNO_3 für Ruthenium

4.9. Demonstration des entwickelten Verfahrens mit simulierten Feedklärschlamm Lösungen

Feedklärschlammrückstände weisen häufig deutlich voneinander abweichende Gehalte der darin befindlichen Nuklide auf. Die beobachteten Schwankungen in der Zusammensetzung des Feedklärschlammes sind auf Unterschiede im Abbrand, auf die ursprüngliche Brennstoffzusammensetzung und auf das Auflöseverfahren zurückzuführen.

Zur Durchführung der hier vorgesehenen Experimente wurde eine Lösung der in konzentrierter Salpetersäure löslichen Bestandteile eines möglichst repräsentativen Feedklärschlammgemisches hergestellt.

In Tabelle 5 sind die in Anlehnung an die Literatur /83/ eingestellten prozentualen Anteile der jeweiligen Elemente zusammengestellt. Die analytische Verfolgung der Separationsexperimente wurde, mit Ausnahme von Palladium, das spektralphotometrisch bestimmt wurde, durch gamma-spektroskopische Messung der zugesetzten radioaktiven Indikatoren Ru-103, Mo-99, Tc-99m, Zr-95, Ce-144 und U-237 bzw. der eigenen Gamma-Linien durchgeführt.

Die Prozeßlösungen wurden zur Abtrennung der Aktinoide Uran und Plutonium durch eine TBP - beladene Festbettkolonne geleitet. Die im Durchlauf befindlichen Spaltprodukte und das Americium wurden durch Zusatz von Wasser und Diethylthioharnstoff bis zu einem Edelmetall / DETH - Verhältnis von 1:10 konditioniert ; dabei fiel Palladium als Pd-DETH-Komplex quantitativ aus. Die im Durchlauf filtrierte Lösung wurde zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung des Rutheniumnitrosyldiethylthioharnstoffkomplexes auf eine Temperatur von 70 °C für die Dauer von ca. 20 Minuten erwärmt.

Spaltprodukte	mitt. Zusammensetzung Gew. (%)
Molybdän	15
Technetium	3
Ruthenium	40
Rhodium	4
Palladium	8
Aktinide	
Uran	4
Plutonium	0.1
Andere(Zr, Fe, Cr)	26
Summe	100

Tabelle 5 : Repräsentative Feedklärschlamm-Zusammensetzung
nach einem Abbrand von 33000 MWd/t /83/

Nach dem Abkühlen wurde die Lösung durch die AG50W-X2-Kolonne geleitet, dabei wurden Ruthenium als $\text{Ru}(\text{NO})\text{DETH}$ und Technetium als TcO^{2+} vollständig zurückgehalten, während Americium und die anderen Spaltprodukte zum größten Teil durch die Kolonne wanderten. Nach dem Waschen der Kolonne mit dem fünffachen Eigenvolumen an 2M HNO_3 wurde das Technetium durch oxidierende Elution mit einem Gemisch aus 1M HNO_3 und 0.1 M H_2O_2 von der Kolonne als TcO_4^- desorbiert. Die Rutheniumelution wurde mit 6M HNO_3 vorgenommen. Die jeweils für Ruthenium erzielten spezifischen Dekontaminationsfaktoren sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Der schematische Ablauf des geschilderten Prozesses ist in Abbildung 52 aufgezeichnet. Die beschriebene Prozeßführung kann auf Grund der hohen Selektivität des entwickelten Systems für Ruthenium und Technetium so umgewandelt werden, daß auf die vorgeschaltete Kernbrennstoffextraktion verzichtet werden könnte, siehe Abbildung 53. Eine Variante, die im Hinblick auf die Abfallbehandlung als vereinfachend erachtet werden könnte, bietet sich an, wenn die in Lösung vorliegenden Nuklide nach Extraktion des Diethylthioharnstoffes in Chloroform, gemeinsam konzentriert und der Endbehandlung wie z.B. Einzementierung zugeführt werden.

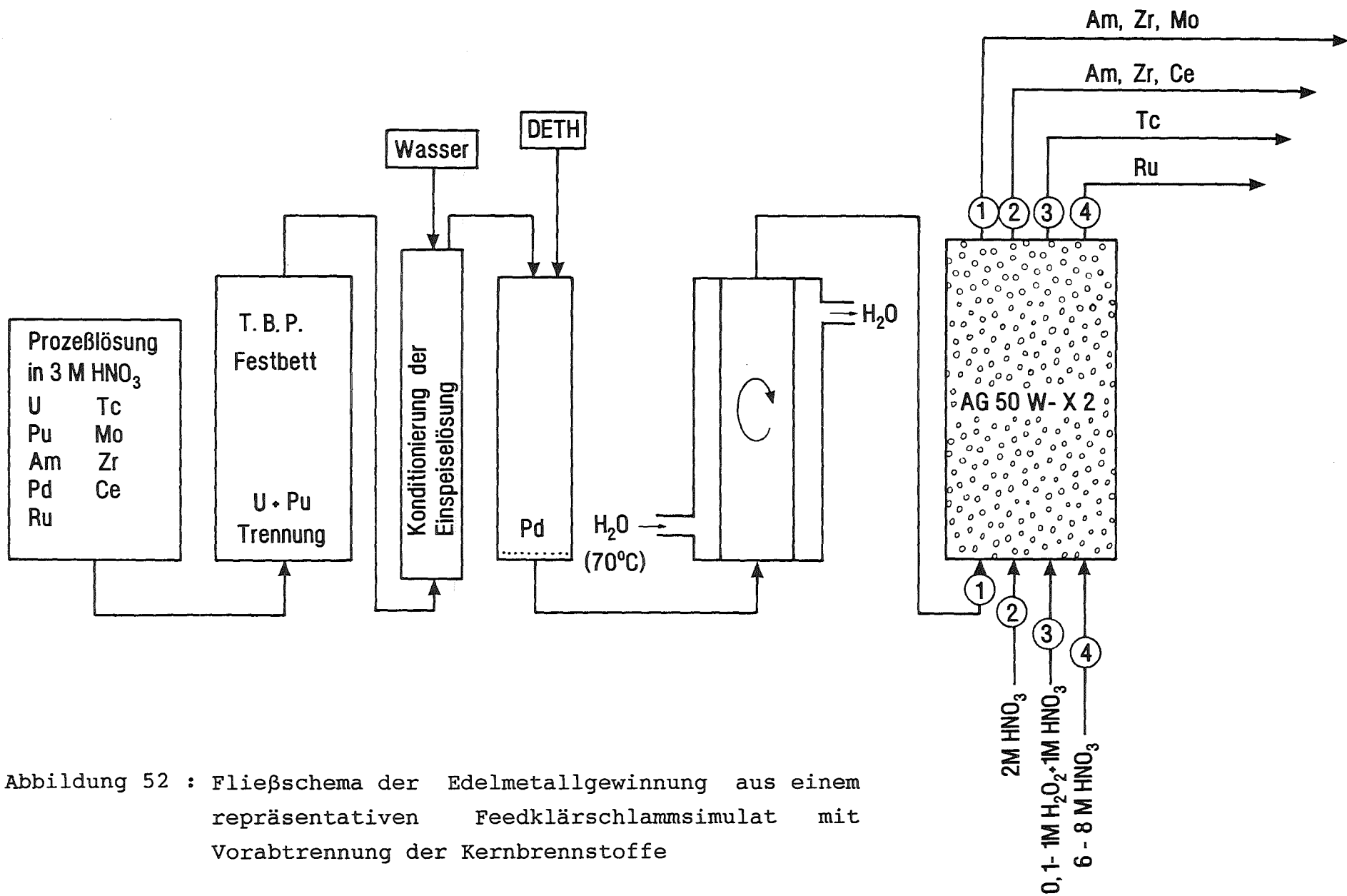


Abbildung 52 : Fließschema der Edelmetallgewinnung aus einem repräsentativen Feedklärschlammsimulat mit Vorabtrennung der Kernbrennstoffe

Element	Anfangskonzentration [Mol/l]	Anfangsverhältnis Ru/Fremdnuklid	Dekontaminations- faktor DF
Ru	5×10^{-3}	—	—
U	5×10^{-4}	10	5×10^2
Pu	1.25×10^{-5}	400	$> 1 \times 10^3$
Am	3×10^{-6}	1666	6×10^2
Mo	1.87×10^{-3}	3	$> 1 \times 10^6$
Tc	3.75×10^{-4}	13	1×10^4
Pd	1×10^{-3}	5	> 99
Zr	3.75×10^{-5}	133	6×10^2
Ce	1.25×10^{-4}	40	5×10^4

Tabelle 6: Zusammensetzung der erzielten Ruthenium / Fremd-
nuklid Dekontaminationsfaktoren

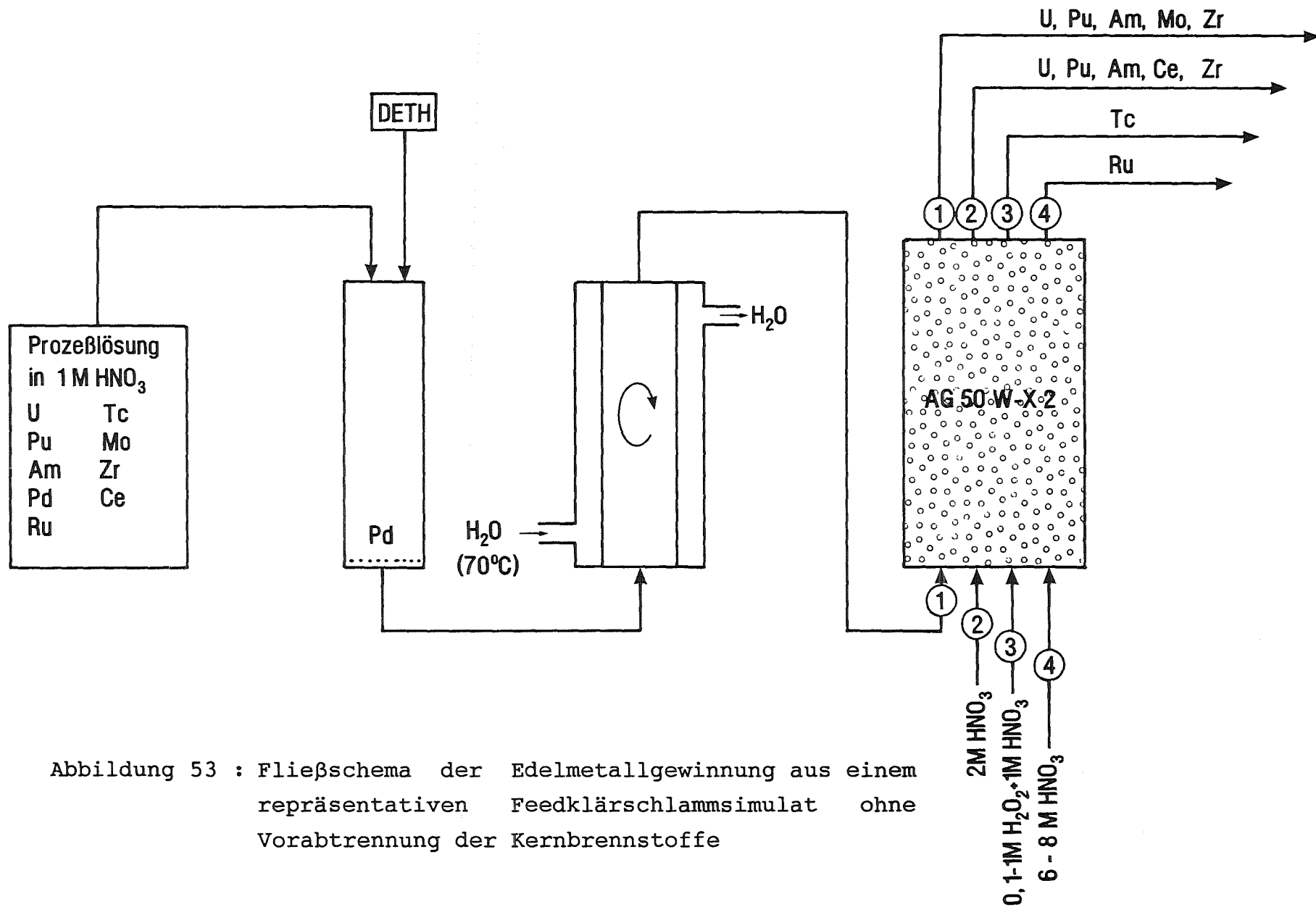


Abbildung 53 : Fließschema der Edelmetallgewinnung aus einem repräsentativen Feedklärschlammsimulat ohne Vorabtrennung der Kernbrennstoffe

4.10. Diethylthioharnstoff als neues Reagenz bei der Kernbrennstoffseparation

Die erzielten Daten zum Verhalten der Actinoide Uran und Plutonium in Gegenwart von Diethylthioharnstoff bieten die Grundlage zu ihrer Abtrennung nach einer neuen Variante des Purexverfahrens. Sie basiert auf der festgestellten Reduktion des vierwertigen Plutoniums zu den nicht in TBP extrahierbaren Pu^{3+} -Ionen. Abbildung 54 zeigt den schematischen Ablauf des entwickelten Prozesses. Die kernbrennstoffhaltige Lösung wird in einem Extraktionsgefäß mit einem diethylthioharnstoffhaltigen Gemisch aus 30 Vol. % TBP in Kerosin in Kontakt gebracht, dabei wird das Uran in die organische Phase aufgenommen, während das in der dreiwertigen Oxidationsstufe vorliegende Plutonium in der wässrigen Phase verbleibt. Die Rückextraktion des Urans erfolgt wie üblich mit 0.05-0.1 M HNO_3 . Plutonium wird aus der wässrigen Lösung nach Extraktion des Reduktionsmittels in Chloroform aus 3-4 M HNO_3 durch leichtes Erwärmen zum Pu(IV) überführt und an TBP - beladenen Festbettkolonnen bzw. an Anionenaustauschern abgetrennt. Das extrahierte Reduktionsmittel kann nach Destillation des Chloroforms in den Prozeß zurückgeführt werden. Das vorgestellte Verfahren erlaubt erstmalig die Rückführung des Reduktionsreagenzes und zeichnet sich im Vergleich zu den bisher verwendeten Plutoniumreduktionstechniken mit Eisensulfamat /84/, Hydroxylammoniumnitrat /85,86/ sowie Uran(IV) /87/ durch einfachen apparativen Aufbau aus. Die Strahlenresistenz des Diethylthioharnstoffes wurde in mehreren mittelaktiven Experimenten bestätigt.

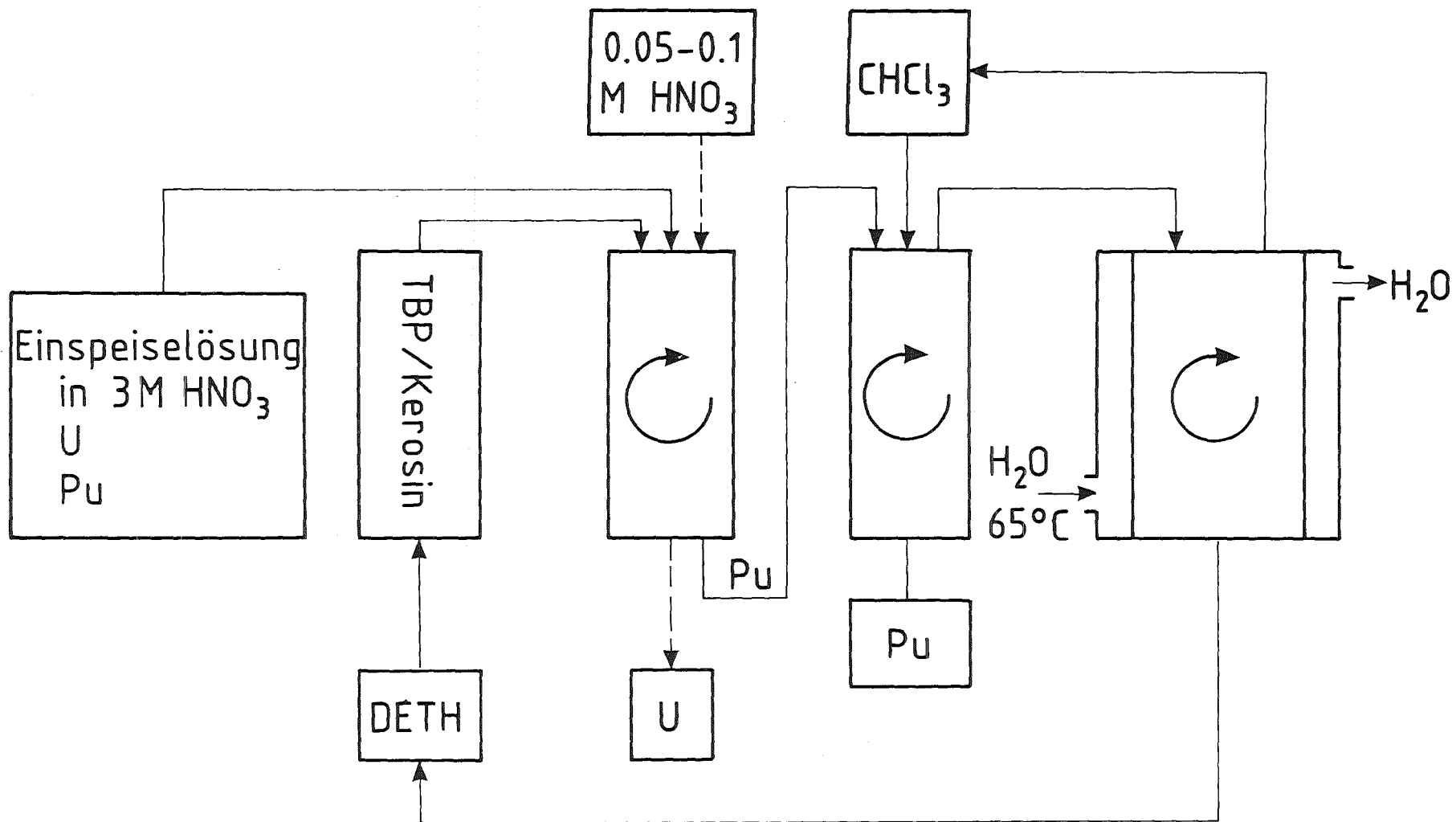


Abbildung 54 : Fließschema des Diäthylthioharnstoffprozesses zur Uran-Plutoniumabtrennung

5. Schlußbetrachtung

Es konnte gezeigt werden /88/, daß N , 'N-Diethylthioharnstoff mit Ruthenium in salpetersaurem Medium mit hoher Ausbeute extrahierbare kationische Komplexe bildet.

Die Abtrennung des begleitenden, auf Grund des längerlebigen radioaktiven Isotops Pd-107 nicht verwendbaren Palladiums läßt sich in einem Schritt durch die hohe Selektivität und Unlöslichkeit des ausgefällten Komplexes erreichen. Die erzielten Ergebnisse zur Technetiumrückhaltung und quantitativen Desorption zeigen, daß das Verfahren in gleichem Maße für die Technetium-Gewinnung aus salpetersauren Lösungen geeignet ist. Neben der gezeigten Vielseitigkeit des Prozesses werden die Randbedingungen für den technologischen Einsatz erfüllt wie :

- einfacher und kostengünstiger apparativer Aufbau der problemlos in abgeschirmten Anlagen gewartet werden kann
- betriebssicherer Prozeß durch das Fehlen entzündlicher Extraktionsmittel und ihrer Verdünner

Die beobachtete Eignung des Diethylthioharnstoffes zur Reduktion von vierwertigem Plutonium zu dreiwertigem erlaubt die erstmalige Einführung eines durch Extraktion in Chloroform einfach wieder zu entfernenden Reduktionsmittels. Die Anwendung dieser neuen Prozeßvariante im Purexprozeß bei der Uran-Plutoniumentfernung wurde erfolgreich demonstriert /89/. Bereits im Tributylphosphat/Kerosingemisch extrahiertes Plutonium konnte nach Zusatz von Diethylthioharnstoff in 3 molarer Salpetersäure innerhalb weniger Minuten rückextrahiert werden. Das in Chloroform aufgenommene Reduktionsmittel läßt sich nach dem

Destillieren des Lösungsmittels wiederverwenden.
Die aufgeführten Vorzüge der hier entwickelten Prozesse konnten in radioaktiven Lösungen mittlerer Aktivität bestätigt werden. Wichtige Fragen, wie Standzeit bzw. Eignung des Komplexbildners unter hochaktiven Bedingungen, müssen in nachfolgenden anwendungsorientierten Arbeiten geklärt werden.

6. Literaturverzeichnis

- /1/ K. Kutzsche , Günter Häußler , Neue Hütte , 32.Jahrgang , Heft 7,(1987) , 266-271
- /2/ H. Kleykamp , Atomwirtschaft , Juli ,(1982) , 385-6
- /3/ H. Holleck , H. Kleykamp , KfK 1181 , (1970)
- /4/ H. Kleykamp , KfK 2665 , (1978)
- /5/ H. Kleykamp, J.O. Paschoal , R. Pejsa , F. Thümmeler, Journal of Nuclear Materials, 130 , (1985) , 426-433
- /6/ H. J. Ache , KfK 3740 , (1984) , 66 - 90
- /7/ E. E. Mercer , R. R. Buckley , Inorg. Chem. , 4 , (1965) , 1962
- /8/ R. E. Connick, D. A. Fine , J. Am. Chem. Soc. , 83 , (1961) , 3414
- /9/ J.M. Fletcher , I.L. Jenkins , J. Inorg.Nucl.Chem., 1 , (1955) 378-401
- /10/ J. Lewis , R. J. Irving , G. Wilkinson , J. Inorg. Nucl.Chem., 7 , (1958) , 32-37
- /11/ F.A.Cotton , G. Wilkinson , Anorganische Chemie , Verlag Chemie (1980)
- /12/ H.Huang , DP-tr-67 , Nov. (1983)
- /13/ N.M. Sinitsyn , u.a. , Dokl. Akad. Nauk USSR, 145 , (1962) , 109-111

- /14/ F.S. Martin , Chem. Ind. , London ,(1953) , 824
- /15/ J.M. Feltcher, P.G.M.Brown, E.R. Gardner, J. Inorg. Nucl. Chem. , 12 , (1959) , 154-173
- /16/ D. Scargill, C.E. Lyon , N.R. Large , J.M. Fletcher, J.Inorg. Nucl. Chem. , 27 , (1965) , 161-171
- /17/ R.M. Wallace, J.Inorg. Nucl. Chem., 20, (1961), 283
- /18/ J. M. Fletcher , C.E. Lyon , A. G. Wain , J. Inorg. Nucl. Chem. , 27 , (1965) , 1841
- /19/ P.G.M. Brown , J. Inorg. Nucl. Chem., 13 ,(1960),73
- /20/ W.P. Griffith " The Chemistry of the Rare Platinum Metals " , Interscience , London , (1967)
- /21/ S.S. Simonsen, M.H. Mueller , ANL-6855, Juli(1964)
- /22/ M. H. Mueller , S. S. Simonson , J. Inorg. Nucl. Chem. , 27 , (1965) , 309
- /23/ E.O. Zvyagintsev , N.M. Sinitsin , V.N. Pichkov , Proc. , 8. I.C.C.C. , Springer Wien (1964)
- /24/ A. Joly , M. Vezes , C.R. 109 , (1889) , 668
- /25/ E. Blasius , K. Müller , Radiochemica Acta 37 (1984) , 217-222
- /26/ R. Liebmann , G. Pfrepper , Kernenergie , 27 , (1984) , 29-34
- /27/ V. Spitzin , Z. Chem. , 21 , (1981) , 131-136
- /28/ K.V. Kotegov , O.N. Pavlov , V.P. Sheldon , Adv. in Inorg. Chem. Radiochem. , 11 , (1988) , 1-89

- /29/ K. Schwochau , Isot. in Curr. Chem. , 96 , (1981) ,
109-47
- /30/ K. Schwochau , Angew. Chem. , 76 , (1964) , 9-19
- /31/ R. Münze , Isotopenpraxis , 14 , (1978) , 81-90
- /32/ I. Lindqvist , Acta Chem. Scand. , 5 , (1951) , 568
- /33/ P. Cannon , J. Inorg. Nucl. Chem. , 9 , (1959) , 252
- /34/ E. Pungor , A. Halasz , J. Inorg. Nucl. Chem. , 32 ,
(1970) , 1187
- /35/ A.K. Babko , B.I. Nabivanets , Zhur. Neorg. Khim. ,
2 , (1957) , 2085
- /36/ J.J. Cruywagen , J. B. B. Heyns , E.F.C.H. Rohwer ,
J. Inorg. Nucl. Chem. , 40 , (1978) , 53
- /37/ A.K. Podshivalova , A.S. Chernyak , I.K. Karpov ,
Russ. J. Inorg. Chem. , 29 , (1984) , 1458
- /38/ A.A. Siczek , M. J. Steindler , Atom Energ. Rev. ,
16 , (1978) , 575
- /39/ I. E. Starik , A. P. Ratner , I.A. Shul'skii , K.A.
Gavrilov, Zhur Neorg. Khim., 2 , (1975) , 1175
- /40/ Wallace W. Schuls , James D. Navratil , Science
and Technology of Tributylphosphate, CRC Press,
volume 1, (1984)
- /41/ G. R. Choppin , W. F. Strazik , Inorg . Chem . ,
4 , (1965) , 1250
- /42/ Y. Marcus , M. Givon , J. Chem. , 68 , (1964) , 2230

- /43/ A. I. Mikhailichenko , I. E. Kurdin , Soviet. Radiochem., 11 , (1969) , 348
- /44/ E.E. Kriss , Z.A. Sheka , Soviet Radiochem. 4 , (1962) , 279
- /45/ J.Van Caeneghem , u.a., Uranium Metal and Uranium Dioxide Dissolution , Elektroniker , 130 , (1961)
- /46/ A. Hultgren , Chemical Decanning and Dissolving of Fuel Elements , Section VII , The Advanced Summer Institute at Kjeller , AB Atomenergie Stockholm (1960)
- /47/ Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie 18. Band S. 11 Verlag Chemie Weinheim (1967)
- /48/ J. J. Katz , G. T. Seaborg , The Chemistry of The Actinide Elements , John Wiley a. Sons Inc., New York (1957)
- /49/ F. S. Martin , G. L. Miles , Chemical Processing of Nuclear Fuels , Butterworths Sci. , Publ. , London , (1958)
- /50/ R. E. Connic , The Actinide Elements, National Nucl. Energy Series Div. , IV 14 A , (1954)
- /51/ G. Carleson , Proc. Second Confer. on Peaceful Uses of Atomic Energy , 17 , (1958) , 111
- /52/ M. Kasha , The Transuranium Elements, National Nucl. Energy Series , Div. IV 14B , 295.
- /53/ K. A. Kraus, Proc. Intern. Confer. on Peaseful Uses of Atomic Energy , 7 , (1959) , 245
- /54/ A. Brunstad , Ind. Engng. Chem. , 51 , (1959) , 38

- /55/ G. R. Hall , P. D. Hernuman , J. Chem. Soc. ,
London , (1954) , 2214
- /56/ G. N. Yakovlev , V.N. Kosyakov , Proc. Intern.
Confer. on Peaceful Uses of Atomic Energy ,
(1959) , 363
- /57/ E. Glückauf , Theory of Chromatography , Part 9 ,
The Theoretical Plate , Concept in Column
Separations, Trans. Farady Soc., 51, (1955) , 34
- /58/ U.Schindewolf, Ionenaustauscher in der analytischen
Chemie, Angew. Chem. 69 Jahrg., Nr. 7, (1957) , 226
- /59/ F. Helfferich, Ionenaustauscher, Bd. 1 , Grundlage ,
(1959) , Verlag Chemie
- /60/ Chromatography Elektrophoresis Immunochemistry and
HPLC, Bio. RAD Laboratories Katalog G (1981) , 9
- /61/ A. Ohyoshi , A. Jyo , T. Shinohara , E. Ohyoshi ,
Radiochemi. and Radional. Letters , 6 , (1971),121
- /62/ A. Ohyoshi , A. Jyo , T. Kanaya , T. Shinohara ,
Radiochem. and Radioanal. Letters , 7 ,(1971) , 7
- /63/ S.M. Stoller , Reactor Handbook , Second Edition
Interscience Publishers , Inc. , New York , (1961)
- /64/ R. Bock , Methoden der Analytischen Chemie Band 1 ,
Trennungsmethode , Verlag Chemie , (1974)
- /65/ E. Blasius , Chromatographische Methoden in der
Analytischen und Präparativen Anorganische Chemie,
Stuttgart , Enke , (1958)

- /66/ A. Klemm , Naturwiss. , 32 , (1944) , 69
- /67/ F.A. Lindemann , Proc Roy. Soc. (London) , Ser. A ,
99 , (1921) , 102
- /68/ E. Blasius , W. Neumann , Z. Elektrochem. Angew.
Phys. Chem , 65, (1961) , 475
- /69/ V. Jokl , J. of Chromat. , 13 , (1964) , 451
- /70/ V. Jokl , J. of Chromat. , 14 , (1964) , 71
- /71/ W. Leupold , u.a. , Analysis für Ingenieure , 13.
Aufl. , Verl. H.Deutsch , (1978) , 508
- /72/ R. Bock , Methoden der Analytischen Chemie , Bd.2 ,
Nachweis- und Bestimmungsmethoden Teil 1 , (1980)
Verlag Chemie
- /73/ S.C. Ogburn , J. Am. Chem. Soc. , 48 , (1926) , 2493
- /74/ W. F. Whitmore , H. Schneider , Mikrochemie , 17 ,
(1935) , 279
- /75/ W. Singleton , Ind. Chemist , 3 , (1927) , 121
- /76/ H. J. Fraser , Am. Mineral. , 22 , (1937) , 1016
- /77/ H. J. Fraser , R. M. Dreyer , Am. Mineral. , 22 ,
(1937) , 949
- /78/ L. Wöhler , L. Metz , Z. anorg. allgem. Chem. ,
138 , (1924) , 368
- /79/ B. Steiger , Mikrochemie , 16 , (1934) , 193
- /80/ S. Ooi , T. Kawase , K. Nakatsu , H. Kuroya , Bull.
Chem. Soc. Japan , 33 , (1960) , 861

- /81/ A. Yamaguchi , u.a. , J. Am. Chem. Soc. , 80 ,
(1958) , 527
- /82/ R. K. Gosavi , U. Agarwala , C. N. R. Rao , Journal
of the American Chemical Society , 89:2 , (1967) ,
235
- /83/ K. Naito , T. Matsui , Y. Tanaka , J. Nucl. Sc. and
Tech. , 23 (6) , (1985) , 540-549
- /84/ R. L. Walser , USAEC Report , ARH-SA-69 , (1970)
- /85/ D.A. Orth , u.a. , Proc. ISEC 71 , London , (1971)
- /86/ P. Patigny , u.a. , Proc. ISEC 74 , Lyon , (1974)
- /87/ H. Schmieder , KfK 4177 , (1987) , 98-113
- /88/ H. Ghafourian , Sameh A. Ali , H.J. Ache ,
P 38 21 295.1 , Juni (1988)
- /89/ H. Ghafourian , Sameh A. Ali , H.J. Ache ,
P 38 43 887.9 , Dezember (1988)

7. Tabellenanhang

Tabelle 7 : Die Extinktionswerte der Ruthenium-nitrosylnitratokomplexe in Abhängigkeit von der Herstellungszeit

Probe Nr.	Zeit (h)	E bei 350nm	E bei 370nm	E bei 390nm	E bei 410nm	E bei 430nm	E bei 470nm	E bei 480nm
1	0	0.670	0.600	0.533	0.497	0.487	0.450	0.440
2	1	0.593	0.480	0.420	0.377	0.363	0.383	0.367
3	3	0.580	0.460	0.393	0.353	0.340	0.360	0.360
4	4	0.573	0.460	0.393	0.353	0.340	0.360	0.360
5	5	0.573	0.460	0.393	0.353	0.340	0.360	0.360
6	21	0.493	0.400	0.333	0.300	0.293	0.300	0.293
7	22	0.475	0.386	0.320	0.286	0.280	0.293	0.286
8	23	0.460	0.380	0.313	0.280	0.273	0.280	0.279
9	24	0.453	0.373	0.306	0.273	0.266	0.273	0.273
10	28	0.427	0.353	0.293	0.260	0.253	0.253	0.257
11	29	0.413	0.346	0.285	0.253	0.247	0.253	0.248
12	45	0.328	0.280	0.230	0.200	0.192	0.198	0.195
13	48	0.320	0.270	0.226	0.198	0.190	0.195	0.190
14	72	0.285	0.248	0.208	0.182	0.175	0.173	0.170
15	96	0.270	0.235	0.198	0.175	0.170	0.167	0.165

Tabelle 8 : Abhängigkeit der Spannung und der Stromstärke von der Leitfähigkeit

Elektrolyt : HClO_4 (HClO_4 von 0.01 bis 0.6 M)

Papier : S & S 2043 Mgl

Temperatur : 22 ± 1 °C

Konzentration HClO_4 [mol/l]	U_{\max} [V]	I_{\max} [mA]	W_{\max} [W]	Leitfähigkeit mS/cm
0.01	2040	19	39	3.94
0.02	2040	46	94	7
0.04	1710	60	102	14.2
0.06	1100	66	73	21.5
0.08	1040	95	102	29.9
0.2	606	169	102	67.4
0.4	563	188	102	128.5
0.6	433	247	102	188.5
Ein Gemisch aus 0.01 M HClO_4 und 0.01 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	2040	15	31	3.4

Tabelle 9 : Einfluß der Nitratvoräquilibrierung von Aliquat-336 auf die Extrahierbarkeit der Rutheniumnitrosylnitratokomplexe in Abhängigkeit von verschiedenen Kontaktzeiten

Ru-Konzentration : 5×10^{-3} M
 HNO₃ - " : 1 M
 organische Phase : Aliquat - 336 (30 % in Xylol)
 in NO₃⁻- bzw. Cl⁻-Form
 Temperatur : 22 ± 1 °C
 K_D : Rutheniumverteilungskoeffizient

I-Aliquat in Cl⁻-Form

Probe Nr.	Kontaktzeit [Minute]	K _D	Extraktion [%]
1	30	0.33	25
2	60	0.33	25
3	120	0.51	34
4	180	0.64	39
5	240	0.87	46.5
6	300	1.0	50
7	360	1.31	57
8	480	1.70	63
9	600	1.85	65

II-Aliquat in NO₃⁻-Form

Probe Nr.	Kontaktzeit [Minute]	K _D	Extraktion [%]
1	1	0.14	12
2	120	0.22	18
3	240	0.49	33
4	360	0.64	39
5	480	0.75	43
6	600	0.92	48

Tabelle 10 : Extraktion von Ru (III) - Chloriden mit Aliquat-336 in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und der Nitratvoräquilibrierung des Extraktionsmittels

Ru-Konzentration : 5×10^{-3} M
 HNO₃- " : 1 M
 organische Phase : Aliquat-336 (30 % in Xylol)
 in NO₃⁻- bzw. Cl⁻-Form
 Temperatur : 22 ± 1 °C
 K_D : Rutheniumverteilungskoeffizient

I-Aliquat in NO₃⁻-Form

Probe Nr.	Kontaktzeit [Minute]	K _D	Extraktion [%]
1	1	1.93	66
2	3	3.4	77
3	5	3.88	79
4	6	4.0	80
5	10	4.5	81

II-Aliquat in Cl⁻-Form

Probe Nr.	Kontaktzeit [Minute]	K _D	Extraktion [%]
1	1	43	98
2	2	10 ⁴	100
3	3	10 ⁴	100
4	4	10 ⁴	100
5	5	10 ⁴	100

Tabelle 11 : Gleichgewichtswiedereinstellung der Ruthenium-nitrosylnitratokomplexe in Abhängigkeit von der Zeit und der Säurekonzentration

HNO₃-Konzentration : 1 M bzw. 5 M
organische Phase : Aliquat-336 (30 % in Xylol)
in NO₃⁻-Form
Schüttelzeit : 1 Minute
Zentrifugationszeit : 1 Minute
Temperatur : 22 ± 1 °C

Kontaktzeit [Minute]	Extraktion (%) in	
	1 M HNO ₃	5 M HNO ₃
1	3	6
5	4	7
10	5	7
15	6	-
20	6	-
25	6	-

Tabelle 12 : Extraktion der Rutheniumnitrosylnitrato-
komplexe mit Tricaprylylmethylammonium-
nitrat in Abhängigkeit von der Kontaktzeit
aus 1 bzw. 5 M HNO₃

organische Phase : Aliquat-336 (30 % in Xylol)
in NO₃⁻-Form

wässrige Phase : Ru(NO)-Nitrat in 1M bzw. 5M HNO₃

Ru-Konzentration : 5 x 10⁻³ M

Temperatur : 22 ± 1 °C

Organische Phase : Aliquat-336 (in NO₃⁻- Form)
30 % in Xylol

Kontaktzeit [Minute]	Extraktion (%) in	
	1 M HNO ₃	5 M HNO ₃
1	12	8
120	18	31
240	33	37
480	43	35
600	48	35
1020	53	51

Tabelle 13 : Extraktionsausbeuten der Ru(NO)-nitratokomplexe aus 5 M HNO₃ nach verschiedenem Kontakt der wässrigen Phase mit frischem bzw. wiedereingesetztem Aliquat-336

Extraktionsmittel : Aliquat-336 (30 % in Xylol)
Schüttelzeit : 1 Minute
Zentrifugationszeit : 5 Minuten
Temperatur : 22 ± 1 °C
Ru-Konzentration : 5x10⁻³ M

Anzahl der Extraktionen	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Extraktion(%) in F.A.*	17.6	23.3	27.6	33	38.2	41	45.9	47	52.1	53.9
Extraktion(%) in B.A.**	17.6	22.4	26.1	28.4	31.9	34.3	36.7	38.5	39.2	40.9

*F.A. : Die Extraktion wurde jedesmal mit frischem Aliquat wiederholt

**B.A. : Nach Trennung der organischen und wässrigen Phase wurde das benutzte Aliquat wiederverwendet

Tabelle 14 : Rückhaltung der Rutheniumnitrosylnitrato-
komplexe an AG50W in Abhängigkeit von der
Kontaktzeit der wässrigen Phase mit dem
Austauscher

Ru-Konzentration : 5×10^{-3} M
Austauscherbeladung : 3 g Ru/kg Harz
Kationenaustauscher : AG50W-X8 , 50-100 mesh ,
H⁺-Form

t : Kontaktzeit der Aufgabelösung mit dem Austauscher
R : Rutheniumrückhaltung

t [h]	1	3	5	7	9	11	13	15
R [%]	9	14.5	18.5	23.5	26	29.5	32.5	36

Tabelle 15 : Prozentuale Ru-Rückhaltung als Funktion der Beladung in statischen Versuchen

Ru-Konzentration : 5×10^{-3} M
HNO₃- " : 1 M
Kontaktzeit : 24 h
Temperatur : 22 ± 1 °C
Kationenaustauscher : AG50W-X2
AG50W-X8
50-100 mesh ;
H⁺-Form

B : Rutheniumaufgabebeladung des Austauschers in g Ru/Kg Harz

R : Rutheniumrückhaltung

B[g/kg]	R [%] AG50W-X2	R [%] AG50W-X8
12.6	28	33
10.0	32	35
8.0	34	39
6.3	38	42
4.0	41	46
3.15	44	48
1.58	47	53
0.79	59	62

Tabelle 16 : Gleichgewichtseinstellung der Ruthenium-nitrosyldiethylthioharnstoffkomplexe mit verschiedenen DETH : Ru -Verhältnissen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit

Salpetersäurekonzentration : 1 M

Temperatur : 70 ± 1 °C

DETH : Ru	Kontaktzeit (min)	Extraktion (%)
3	10	26.5
	12	33
	15	43.5
	17	50
	20	59
	25	70
	30	75.7
6	10	59
	12	65
	15	74.5
	17	80
	20	87.6
	25	94.2
	30	99.1
10	10	78.5
	12	84.0
	15	90.6
	17	93
	20	96.7
	25	97.5
	30	99.5
13	10	87.5
	12	93.6
	15	97.7
	17	99
	20	99.9
	25	99.9
	30	99.9

Tabelle 17 : Extinktionswerte der Rutheniumnitrosyl-
diethylthioharnstoffkomplexe in Abhängig-
keit von der Herstellungszeit

Probe Nr.	Zeit (h)	E bei 850 nm	E bei 725 nm	E bei 600 nm	E bei 500 nm
1	1/12	-	0.01	0.02	0.08
2	1	0.01	0.05	0.07	0.11
3	2	0.04	0.15	0.18	0.15
4	3	0.08	0.28	0.32	0.21
5	4	0.1	0.41	0.48	0.30
6	5*	0.13	0.49	0.58	0.44
7	6	0.13	0.45	0.55	0.50
8	7	0.1	0.37	0.45	0.48
9	8	0.1	0.39	0.47	0.42

* zwischen 285 - 315 Minuten

Tabelle 18 : Rückhaltung der Ru(NO)DETH - Komplexe an
verschieden vernetzten AG50W-Austauschern in
Abhängigkeit von der Kontaktzeit mit der
wässrigen Phase

Ru-Konzentration : 5×10^{-3} M
HNO₃- " : 1 M
Kationenaustauscher : AG50W-X2
AG50W-X4
AG50W-X8
50-100 mesh , H⁺-Form
Austauscherbeladung : 40g Ruthenium/kg Harz

R : Rutheniumrückhaltung

Kontaktzeit [h]	R[%] AG50W-X2	R[%] AG50W-X4	R[%] AG50W-X8
1/2	44	40	18
1	58	51	22
2	70	64	30
3	76	69	36
5	84	75	48
8	91	80	60
11	93	82	68
14	94	84	72
16	96	85	75

Tabelle 19: Abhängigkeit der Rutheniumrückhaltung an AG50W-Austauschern verschiedener Vernetzung von der aufgegebenen Rutheniummenge

Kontaktzeit : 16 h
HNO₃-Konzentration : 1 M
Kationenaustauscher : AG50W-X2
AG50W-X4
AG50W-X8
50-100 mesh ; H⁺-Form

B : Rutheniumaufgabebeladung des Austauschers
in g Ru/kg Harz

R : Rutheniumrückhaltung

B [g/kg]	R [%] AG50W-X2	R [%] AG50W-X4	R [%] AG50W-X8
3.94	100	100	100
7.88	100	99	98
11.82	100	98	97
19.70	99	97	94
27.58	99	96	83
39.40	98	95	68
47.20	97	94	62
59.10	95	92	59
78.8	92	-	-

Tabelle 20 : Abhängigkeit der dynamischen Rutheniumrückhaltekapazität R in Prozent der aufgegebenen Rutheniummenge m_{Ru} an dem Austauscher AG50W-X2

Rutheniumkonzentration : 7.8×10^{-3} M
 Aufgabegeschwindigkeit : 0.7 ml/min.cm^2

B : Rutheniumaufgabebeladung des Austauschers in g Ru/kg Harz

C_{Ru} : Rutheniumkonzentration nach Passieren der Kolonne

R : Rutheniumrückhaltung

Fraktion je 1 ml	B [g/kg]	C_{Ru} [M]	R [%]
1	1.58	-	100
2	3.16	-	100
3	4.76	-	100
4	6.32	-	100
5	7.9	-	100
6	9.48	-	100
7	11.06	-	100
8	12.64	-	100
9	14.22	-	100
10	15.80	-	100
11	17.38	7.8×10^{-5}	99
12	18.96	7.8×10^{-5}	99
13	20.54	1.6×10^{-4}	98
14	22.12	1.6×10^{-4}	98
15	25.28	1.6×10^{-4}	98
16	28.44	2.3×10^{-4}	97
23	36	4.7×10^{-4}	94
32	50	4.7×10^{-4}	94
42	66	4.7×10^{-4}	94

Tabelle 21 : Elution von Ruthenium mit 6 M HNO₃ aus einer mit 28 g Ru/kg Harz beladenen Kolonne.

Harz : 1 g AG50W-X2 , 50-100 mesh , H⁺-Form
Kolonnenvolumen: 5 ml

C_{Ru}[M] : Rutheniumkonzentration im Eluat in M
A_{Ru}[%] : eluierter Rutheniumanteil in Prozent des fixierten Rutheniums

Fraktion	V[ml]	C _{Ru} [M]	A _{Ru} [%]
1	10	4.3x10 ⁻⁴	5.5
2	10	1.1x10 ⁻⁴	20.0
3	15	3.6x10 ⁻³	66.3
4	15	2.1x10 ⁻³	92.6
5	10	3.35x10 ⁻⁴	96.9
6	10	1.9 x10 ⁻⁴	99.3
7	5	3 x 10 ⁻⁵	99.69
8	5	7 x 10 ⁻⁶	99.78
9	5	1.5x10 ⁻⁶	99.97

Tabelle 22 : Technetiumrückhaltung und Elution, dynamisch

Harz : AG50W-X2 , 50-100 mesh , H⁺-Form
 Aufgabelösung : Tc(IV) , 2.97×10^{-2} M
 Aufgabegeschwindigkeit : 0.7 ml/min cm²
 Elution : 1 M HNO₃ + 0.1 M H₂O₂

B : Technetiumaufgabebeladung

C_{Tc}: Technetiumkonzentration nach Passieren der Kolonne

R : Technetiumrückhaltung

Fraktion	B [g/kg]	C _{Tc} [M]	R [%]
1 Aufgabe	2.5	-	100
2	7.5	-	100
3	12.5	-	100
4	15	2.7×10^{-3}	91
5	17.5	3.9×10^{-3}	87
8	22.5	1.3×10^{-2}	56
Fraktion	V [ml]	C _{Tc} [M]	E [%]
1 Elution	1	2.7×10^{-3}	9
2	0.5	1.7×10^{-2}	57
3	1	1.04×10^{-2}	92
4	1	1.2×10^{-3}	98
5	0.5	2×10^{-4}	98.8
6	0.5	1.8×10^{-4}	99.4
7	0.5	1.4×10^{-4}	99.9

Tabelle 23 : Abhängigkeit des Plutoniumverteilungskoeffizienten K_D von der Salpetersäurekonzentration an AG50W-X2 mit bzw. ohne Diethylthioharnstoff

Austauscherbeladung : 20 g Plutonium/kg Austauscher
Temperatur : 22 ± 1 °C
Kontaktzeit : 24 h
Kationenaustauscher : AG50W-X2 ; 50-100 mesh H⁺-Form

K_{D1} : Plutoniumverteilungskoeffizienten ohne DETH
 K_{D2} : Plutoniumverteilungskoeffizienten mit DETH

C_{HNO_3} [M]	K_{D1} [ml/g]	K_{D2} [ml/g]
1	42.88	44.93
2	6.86	10.32
3	4.99	4.70
4	2.76	0.96
5	2.01	3.77
6	2.70	2.75

Tabelle 24 : Uranrückhaltung und Elution, dynamisch

Harz : AG50W-X2 , 50-100 mesh , H⁺-Form
 Aufgabelösung : 1 g/l
 Aufgabegeschwindigkeit : 0.7 ml/min cm²
 Elution : 1 M HNO₃

B : Uranaufgabebeladung
 C_U : Urankonzentration nach Passieren der Kolonne
 R : Uranrückhaltung

Fraktion	B[g/kg]	C _U [g/l]	R[%]
1 Aufgabe	10	3.9 x 10 ⁻¹	61
2	15	4.3 x 10 ⁻¹	57
3	50	5.4 x 10 ⁻¹	46
4	100	6.2 x 10 ⁻¹	38
5	150	7.0 x 10 ⁻¹	30
8	200	7.4 x 10 ⁻¹	26
Fraktion	V [ml]	C _U [M]	E [%]
1 Elution	5	2.89x10 ⁻⁵	23
2	10	6.05x10 ⁻⁵	71
3	5	3.03x10 ⁻⁵	95
4	5	6.67x10 ⁻⁷	99.5
5	5	5.04x10 ⁻⁷	99.9
6	5	1.13x10 ⁻⁸	99.99

Tabelle 25 : Americiumrückhaltung und Elution, dynamisch

Harz : AG50W-X2, 50-100 mesh, H⁺-Form
 Aufgabelösung : 0.2 g/l
 Aufgabegeschwindigkeit : 0.7 ml/min cm²
 Elution : 1 M HNO₃

B : Americiumaufgabebeladung
 C_{Am} : Americiumkonzentration nach Passieren der Kolonne
 R : Americiumrückhaltung

Fraktion	B [g/kg]	C _{Am} [g/l]	R [%]
1 Aufgabe	0.5	1.2 x 10 ⁻¹	38
2	1	1.3 x 10 ⁻¹	33
3	2	1.8 x 10 ⁻¹	10
4	3	1.8 x 10 ⁻¹	12
5	6	1.8 x 10 ⁻¹	9
8	8	1.9 x 10 ⁻¹	7
Fraktion	V [ml]	C _{Am} [M]	E [%]
1 Elution	5	4.2 x 10 ⁻⁷	14
2	15	1.3 x 10 ⁻⁶	58
3	10	3.3 x 10 ⁻⁷	69
4	10	3.0 x 10 ⁻⁷	79
5	15	3.3 x 10 ⁻⁷	90
6	30	2.4 x 10 ⁻⁷	98
7	20	5.7 x 10 ⁻⁸	99.9

Tabelle 26 : Zirkoniumrückhaltung und Elution, dynamisch

Harz : AG50W-X2 , 50-100 mesh, H⁺-Form
 Aufgabelösung : 1×10^{-2} g/l
 Aufgabegeschwindigkeit : 0.7 ml/min cm²
 Elution : 1 M HNO₃

B : Zirkoniumaufgabebelegung
 C_{Zr} : Zirkoniumkonzentration nach Passieren der Kolonne
 R : Zirkoniumrückhaltung

Fraktion	B [g/kg]	C _{Zr} [M]	R [%]
1 Aufgabe	0.14	3.3×10^{-3}	67
2	0.17	3.5×10^{-3}	65
3	0.20	3.6×10^{-3}	64
4	0.25	3.7×10^{-3}	63
5	0.33	4.1×10^{-3}	59
8	0.50	4.3×10^{-3}	57
Fraktion	V [ml]	C _{Zr} [M]	E [%]
1 Elution	5	1.65×10^{-5}	15
2	10	5.83×10^{-5}	68
3	5	1.32×10^{-5}	80
4	10	1.17×10^{-5}	90.7
5	5	3.63×10^{-6}	94
6	10	4.73×10^{-6}	98.3
7	5	1.76×10^{-6}	99.9

Tabelle 27 : Cerrückhaltung und Elution, dynamisch

Harz : AG50W-X2, 50-100 mesh , H⁺-Form
 Aufgabelösung : 7.5×10^{-4} M
 Aufgabegeschwindigkeit : 0.7 ml/min cm²
 Elution : 1 M HNO₃

B : Ceraufgabeladung

C_{ce} : Cerkonzentration nach Passieren der Kolonne

R : Cerrückhaltung

Fraktion	B [g/kg]	C _{ce} [M]	R [%]
1 Aufgabe	0.5	-	100
2	1.0	8.2×10^{-5}	89
3	2.0	2.25×10^{-4}	70
4	4.5	3.3×10^{-4}	56
5	8.5	4.8×10^{-4}	36
8	9.5	5.1×10^{-4}	32
Fraktion	V [ml]	C _{ce} [M]	E [%]
1 Elution	5	9.5×10^{-5}	38
2	10	1.4×10^{-4}	92.5
3	10	1.4×10^{-5}	98
4	5	1.7×10^{-6}	98.7
5	5	1.2×10^{-6}	99.2
6	5	1.0×10^{-6}	99.6
7	5	5.0×10^{-7}	99.8