

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

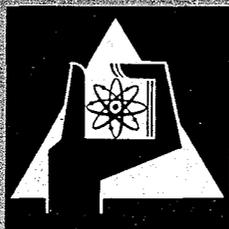
August 1966

KFK 499

Institut für Heiße Chemie

Bestimmung der freien Säure in salpetersauren
konzentrierten Plutonium-IV -Lösungen

W. Bähr, D. Thiele



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

August 1966

K F K 499

Institut für Heiße Chemie

Bestimmung der freien Säure in salpetersauren
konzentrierten Plutonium-IV-Lösungen

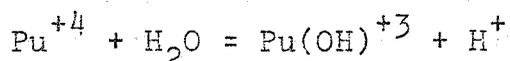
von

W. Bähr und D. Thiele +)

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H. KARLSRUHE

+)
Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der
EUROPÄISCHEN ATOMGEMEINSCHAFT und der GESELLSCHAFT FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H. KARLSRUHE auf dem Gebiet der schnellen
Reaktoren durchgeführt.

Ein zentrales Problem bei der Wiederaufbereitung von Schnell-Brüterbrennelementen ist das Extraktionsverhalten des Plutoniums. Es wird wesentlich von der Acidität der zu extrahierenden Lösungen bestimmt, weshalb die Kenntnis der genauen Säurekonzentration wichtig ist. Die Titration führt aber wegen der Hydrolyse



nicht unmittelbar zum Ziel. Das Hydrolysegleichgewicht muß durch Herabsetzung der Metallionenkonzentration verschoben werden, was z.B. durch Komplexierung oder Ausfällung geschehen kann.

Unter freier Säure versteht man denjenigen Anteil der Säure, der bei Abwesenheit hydrolysierender Ionen vorhanden wäre⁽¹⁾. Für ihre Bestimmung in Plutonium-IV-Lösung sind im Gegensatz zu der in Uranlösungen nur wenige Methoden veröffentlicht. Sie verwenden grundsätzlich die gleichen Mittel, wie sie für den Fall der Uranlösung hinlänglich bekannt und u.a. von G.Koch⁽²⁾ zitiert sind. Es handelt sich um die Anwendung komplexierender Verbindungen wie Natrium-Citrat⁽³⁾ oder Fällungsreagenzien wie Natrium-Fluorid⁽⁴⁾ und Kalium-Jodat⁽⁵⁾ oder schließlich auch Austauschere⁽⁶⁾. Alle aus der Literatur bekannten Verfahren sind geeignet für Plutonium-Säureverhältnisse bis zu etwa 0,2 : 1 Mol. Bei der Aufstellung von Verteilungs-Diagrammen ergibt sich jedoch die Notwendigkeit, die freie Säure auch in etwa 1 M Plutonium-IV-Lösungen zu bestimmen, wobei sich zeigte, daß die genannten Verfahren nicht ohne weiteres in diesen Bereich ausgedehnt werden können. Während z.B. die 25 %ige Hydrolyse einer 0,2 M Pu-2 M H⁺-Lösung nur 2,5 % der freien Säure ausmacht, steigt deren Anteil bei einer 1 M Pu-2 M H⁺-Lösung auf 12,5 %. Bei hohen Plutonium-Konzentrationen werden die Fehler also aus dem Grenzbereich der statistischen Fehler deutlich herausgehoben, wie es z.B. bei der Citrat-Methode⁽³⁾ schon

bei Konzentrationen von 0,7 mg Pu/ml zu erkennen ist. Die selben großen Abweichungen zeigten sich als wir das Kaliumjodat-Verfahren mit einer sinnvollen Abänderung auf Lösungen mit mehr als etwa 30 mg/ml Plutonium anwendeten.

Bei der von Smith angegebenen Methode der Fällung mit Kaliumjodat ist der Hydrolyseanteil in der Titration der "Standard-Lösung" enthalten, die nach eben derselben Methode ausgeführt wurde und deren Ergebnis als richtig angenommen wird. Zur Prüfung des vorgeschlagenen Verfahrens werden dann *n a c h* der Kaliumjodatfällung dieser sauren Plutonium-Lösung bestimmte Säuremengen dem Filtrat, das nun keine hydrolysierbaren Ionen mehr enthält, zugesetzt und bestimmt.

Um diesen Schwierigkeiten aus dem Weg zu gehen, haben wir zunächst versucht, eine Plutonium-IV-Nitrat-Lösung definierten Säuregehaltes herzustellen. Plutonium-IV-Nitrat kann nach J.L. Drummond und G.A. Welch⁽⁷⁾ annähernd säurefrei hergestellt werden. Wegen des Fehlens einer Methode zu Bestimmung sehr kleiner Säuremengen neben viel Pu^{4+} kann die Reinheit des Produktes nicht geprüft werden. Die Auflösung von Plutoniummetall ist nicht stöchiometrisch, Nebenreaktionen sind möglich. Wir versuchten daher den Weg über die Plutonium-Hydroxyd-Fällung und Wiederauflösung in einer genau bekannten Säuremenge. K.A. Kraus⁽⁸⁾ erhielt beim Fällen einer Plutonium-IV-Nitrat-Lösung mit Ammoniak einen Niederschlag der Formel $\text{PuOH}_{3,85}(\text{NO}_3)_{0,15}$. Wir gingen von der Überlegung aus, daß beim Zutropfen der Plutonium-Lösung zum Ammoniak das Nitrat-Ion noch vollständiger austauschbar sein müßte. Vergleichende Analysen ergaben tatsächlich einen kleineren Nitratgehalt als einer Verbindung $\text{PuOH}_{3,95}(\text{NO}_3)_{0,05}$ entsprechen würde. Eine so hergestellte Lösung hat also einen kleineren positiven relativen Säurefehler als 0,05 Äquivalent H^+ je Mol Plutoniumnitrat. Er erniedrigt sich mit Verminderung der Acidität und mit sinkendem Plutoniumgehalt. Da eventuell auftretende Wertigkeitsänderungen die Säurebilanz stören würden, untersuchten wir die Lösung spektralfotometrisch. Drei- und sechswertiges Plutonium waren nicht zu erkennen. Auf Abwesenheit von Plutonium-IV-Polymeren wurde aus dem Wert des molaren Extinktionskoeffizienten bei 415 μ geschlossen. Ist dieser nicht größer als 20,

so sind nach A. Brunstad⁽⁹⁾ keine Polymeren vorhanden. Nachdem wir so hinsichtlich des Gehaltes an freier Säure nicht auf mehr oder weniger unsichere Sekundärbestimmungen angewiesen waren, versuchten wir die Fällungsbedingungen des Plutonium-IV-Jodats so zu gestalten, daß auch intermediär keine Hydrolyse stattfinden konnte. Bei Verwendung von Kaliumjodat-Lösung wird aber der Probelösung wegen der geringen Sättigungskonzentration einerseits und der zur Fällung notwendigen Jodatmenge andererseits unvermeidlich so viel Wasser zugeführt, daß das Pu^{+4} zu einem erheblichen Teil hydrolysiert.

Wir benutzen daher eine Jodsäure bekannten Titers, wobei das Verhältnis von Jodsäure zu freier Säure den Wert 5 nicht wesentlich überschritt. Dieser Grenzwert unterliegt zwei Bedingungen: Je Mol Plutonium sollen etwa 5 Mole Jodsäure zugegeben werden. Andererseits darf ihr Anteil an der Gesamtsäure nicht so hoch werden, daß der Fehler der durch Differenzbildung berechneten Konzentration der freien Säure zu groß wird.

Die Fällung wurde in einem Gesamtvolumen von etwa 1 ml ausgeführt. Die Spülwässer der Lambda-Pipetten wurden erst nach der Fällung zugegeben, um die Säurekonzentration möglichst hoch zu halten. Nach dem Auffüllen und Absetzen des Niederschlages wurde ein aliquoter Teil titriert. Unter Berücksichtigung der zugesetzten Jodsäure standen die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit der errechneten Acidität der eingesetzten Plutoniumstandardlösung.

Tabelle 1

<u>M</u> Pu gegeben	<u>M</u> H ⁺ gegeben	<u>M</u> H ⁺ gefunden	% rel. Fehler
0,882	2,37	2,32	- 2,1
0,882	2,37	2,25	- 5,0
0,882	2,37	2,27	- 4,2
0,882	2,37	2,28	- 3,8
0,882	2,37	2,25	- 5,0

Standardabweichung, bezogen auf das arithmetische Mittel: 0,03 M H⁺.

Die Anwesenheit von Pu^{+3} stört das Verfahren nicht, da Plutonium-III-Jodat gleich schwer löslich ist wie Plutonium-IV-Verbindung. Ist Pu O_2^{+2} zugegen, so erhält man eine zweistufige Titrationskurve, deren erster Wendepunkt der freien Säure entspricht (M.E. Smith⁽⁵⁾ und K.A. Kraus und I.R. Dam⁽¹⁰⁾).

Experimentelles

Alle Titrationsen wurden mit einem schreibenden Radiometer-Titrator mit der 2,5 ml-Bürette und 0,05 N NaOH ausgeführt.

1 M Jodsäure Merck p.a. Einstellung mit 0,05 N NaOH

Ausführung der Plutoniumjodatfällung und der Säuretitration.

Bei der Fällung und Titration wurde mit Halbmikrotechnik gearbeitet. Bei den angewendeten geringen Flüssigkeitsmengen (< 1 ml) ist darauf zu achten, daß die Fällung möglichst in einem zusammenhängenden Tropfen ausgeführt wird.

In einem 5- oder 10 ml-Meßkolben werden etwa 125 % der zur vollständigen Fällung nötigen Menge 1M HJc_3 vorgelegt. Die Jodsäure-Pipette wird erst nach dem Fällen gespült. Das Probenvolumen wird so bemessen, daß bei der Titration eines aliquoten Teils wenigstens 10 % der Schreibbreite ausgenutzt werden. Nach dem Zutropfen der Plutonium-IV-Lösung wird kräftig geschüttelt. Nach Zugabe der Spülwasser der Jodsäurepipette wird aufgefüllt. Man läßt absitzen und titriert einen aliquoten Teil.

Herstellung einer Plutonium-IV-Standardlösung bekannten Säuregehaltes.

Als Fällungsgefäß wurde ein 50 ml-Zentrifugenglas verwendet, an das unten ein graduiertes Rohr von 8 mm Durchmesser und 25 mm Länge angeschmolzen war. Die Graduierung war durch Auswägen mit Wasser geeicht (2,00 ml). In diesem Gefäß wurden durch Eintropfen von 2,00 ml 0,882 M Plutonium-Nitrat-Lösung in verdünntes (1 : 3) Ammoniak 414 mg Plutonium als Hydroxyd gefällt. Es wurde dreimal mit schwach ammoniakalischem Wasser, dreimal mit Wasser allein und zweimal mit Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet. Während der Vakuumtrocknung wurde mit p_H -Papier kein Ammoniak in der Dampfphase festgestellt. In Vorversuchen wurde ein unter gleichen Bedingungen

gefälltes Plutonium-IV-Hydroxyd mit der Eisen-II-Nitrosyl-Ringprobe auf Nitrat untersucht. Als Vergleichsprobe diente eine Plutonium-Nitratlösung, deren Konzentration so gewählt war, daß ihr Nitratgehalt der eines $\text{Pu}(\text{OH})_{3,95}(\text{NO}_3)_{0,05}$ entsprach. Nach dem visuellen Eindruck beim Vergleich der Eisen-II-Nitrosyl-Ringprobe enthielt das ausgefällte Plutonium-IV-Hydroxyd wesentlich weniger als 1,25 Mol% Nitrat (bezogen auf Plutonium) und lag sicher wesentlich näher an der stöchiometrischen Formel $\text{Pu}(\text{OH})_4$ als $\text{Pu}(\text{OH})_{3,95}(\text{NO}_3)_{0,05}$. Die Fällung wurde in 1,100 ml 10,61 M Salpetersäure unter leichtem Erwärmen gelöst. Es hinterblieb ein Rückstand von weniger als 1 mg. Die spektralfotometrische Untersuchung der Lösung zeigte eine reine Plutonium-IV-Lösung. Nach dem Auffüllen wurde eine Lösung erhalten, die 0,882 M an Pu und 2,37 M an Salpetersäure war.

Zusammenfassung

Ein Verfahren für Bestimmung der freien Säure in bis zu 1 M Plutonium-IV-Lösungen wird beschrieben, bei dem eine Hydrolyse des Pu^{+4} durch Verwendung von Jodsäure grundsätzlich vermieden wird.

Herrn W. Roth und Herrn W. Dumanski danken wir für die sorgfältige Ausführung der Versuche.

Literatur

1. G.L. Booman, M.C. Elliott, R.B. Kimball, F.O. Cartan, J.E. Rein, Anal.Chem. 30, (1958) 284
2. G. Koch, Z.Anal.Chem. 214, (1965) 99
3. J.L. Pflug, F.L. Miner, Anal.Chem.Acta 23 (1960) 362-67
4. Windscale Reprocessing Plant, unveröffentlicht (1957)
5. M.E. Smith, LA 1864 (1955)
6. M.H. Cambell, J-F. Adams, HW 76363 (1963)
7. J.L. Drummond, G.A. Welch, J.Chem.Soc. 2, 565 (1956)
8. K.A. Kraus, Natl.Nucl.Energy Series, IV 14 B, S. 523
9. A. Brunstad, Ind.Eng.Chem. 51, 39 (1959)
10. K.A. Kraus, I.R. Dam, Natl.Nucl.Energy Series, IV 14 B, S. 528