

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

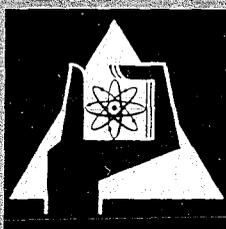
Juni 1967

KFK 610

Institut für Heiße Chemie

Spektralphotometrische Bestimmung der Wertigkeiten  
des Plutoniums in salpetersauren Lösungen

W. Ochsenfeld, H. Schmieder



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juni 1967

K F K 610

Institut für Heiße Chemie

Spektralphotometrische Bestimmung der Wertigkeiten  
des Plutoniums in salpetersauren Lösungen

von

W. Ochsenfeld und H. Schmieder <sup>+)</sup>

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H. KARLSRUHE

<sup>+)</sup>  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.



## Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur schnellen, quantitativen Bestimmung des III-, IV- und VI-wertigen Plutoniums einzeln oder nebeneinander in salpetersauren Lösungen beschrieben.

Die Absorptionsspektren der einzelnen Wertigkeiten im sichtbaren Bereich bei verschiedenen Salpetersäure- und Plutonium-Konzentrationen wurden in wäßrigen und TBP-Dodekan-Lösungen aufgenommen. Die Abhängigkeit der spezifischen Extinktionswerte von den erwähnten Variablen wurde ermittelt.

Zur Bestimmung von Uran-IV neben Plutonium-III wurden Spektren des Uran-IV bei verschiedenen Salpetersäure-Konzentrationen aufgenommen. Die Möglichkeiten der gleichzeitigen spektralphotometrischen Bestimmung von Uran-IV und Plutonium-III wurden untersucht.

## Einleitung

Plutonium ist in wäßriger Lösung im III, IV, V und VI wertigen Zustand existenzfähig. Infolge der kleinen Unterschiede der Redoxpotentiale können die verschiedenen Wertigkeiten nebeneinander in einer Lösung auftreten. In salpetersauren Lösungen jedoch ist Plutonium-V praktisch nicht stabil oder tritt nur in spektralphotometrisch nicht nachweisbarer Konzentration auf.

Zur Bestimmung der verschiedenen Wertigkeitsstufen nebeneinander, ohne chemischen Eingriff in das Milieu, erscheint die Spektralphotometrie geeignet, weil das III, IV und VI wertige Plutonium charakteristische Spektren im sichtbaren Licht zeigt.

Die Lage und die Größe der Absorptionsmaxima der einzelnen Wertigkeiten ist in verschiedenem Maße von der Acidität der Lösung und von der Komplexbildung abhängig.

Die ersten sehr umfangreichen Arbeiten über die Absorptionsspektren von Komplex-Verbindungen der einzelnen Wertigkeiten des Plutoniums in wäßrigen Lösungen wurden von J.C. Hindman und K.A. Kraus<sup>1)</sup> im Rahmen des "Manhattan Project" durchgeführt. Dabei wurde schon auf die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung der einzelnen Wertigkeiten in einem Gemisch hingewiesen.

Neben Untersuchungen der Absorptionsspektren in Salzsäure und Perchlorsäure wurden später auch von M.N. Myers<sup>2)</sup> und C.A. Colvin<sup>3)</sup> aus Hanford die Absorptionsspektren in salpetersauren Lösungen untersucht. Von ihnen wurden die molaren Extinktionskoeffizienten für Pu-III und Pu-IV und deren Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration bestimmt. Bei der 831 m $\mu$  Bande des Plutonium-VI wurde das Lambert Beer'sche Gesetz nicht erfüllt. Aufgrund späterer Messungen mußte das auf die ungenügende optische Auflösung des Spektralphotometers zurückgeführt werden. Colvin<sup>3)</sup> hat ein einfaches Berechnungsverfahren für die Einzelwertigkeiten im Gemisch vorgeschlagen.

Thomason<sup>4)</sup> hat in schwefelsaurer Lösung mit einem Cary-Spektralphotometer bei kleiner spektraler Bandbreite die 831 m $\mu$  Bande des Plutonium-VI in einen Doppelpeak aufgelöst. Beide Peaks befolgen mit dieser Meßeinrichtung das Lambert Beer'sche Gesetz.

Auch Costanzo und Biggers<sup>6)</sup> haben im Rahmen einer Arbeit über die Polymerisation von Plutonium-IV in salpetersauren Lösungen bei verschiedenen Temperaturen postuliert, daß bei einer spektralen Bandbreite von ca. 2,8 Å die Plutonium-VI-Bande bei 831 m $\mu$  das Lambert Beer'sche Gesetz befolgen müßte.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Möglichkeiten der quantitativen Bestimmung des III, IV und VI wertigen Plutoniums hauptsächlich in solchen salpetersauren wäßrigen und auch TBP-Dodekan-Lösungen zu untersuchen, wie sie beim Purex-Prozeß und im Anionenaustauschprozeß vorkommen. Zum Verfolgen der Plutonium-Trennung vom Uran wurde die Verwendbarkeit der spektralphotometrischen Bestimmung von Plutonium-III und Uran-IV nebeneinander geprüft.

### Experimente

#### Meßeinrichtung:

Alle Spektren wurden mit einem registrierenden Spektralphotometer Cary Modell 14 R aufgenommen. Das Gerät wurde so betrieben, daß sich bei 830 m $\mu$  eine spektrale Bandbreite von 2,8 Å ergibt. Es wurde in 1 cm Glasküvetten gearbeitet. Wegen der bekannten Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren wurden die Messungen bei 21 bis 23° C durchgeführt.

#### Plutoniumnitratlösungen:

Plutoniummetall wurde in Salzsäure aufgelöst und nach Zugabe von Salpetersäure mit Wasserstoffperoxid als Plutoniumperoxid gefällt. Mehrmaliges Waschen des Niederschlags entfernte das Americium-241 und die Chlor-Ionen. Der Niederschlag wurde anschließend in 10 m Salpetersäure aufgelöst.

Die so erhaltene Lösung enthielt 204 mg Pu/ml und war 1,9 m an freier Salpetersäure. Die durch Metalleinwaage bestimmte Ausgangslösung wurde jeweils bei der Herstellung der Meßproben noch einmal nach unabhängigen Methoden analysiert. Die radiometrische Plutoniumbestimmung und die potentiometrische Titration ergaben übereinstimmende Ergebnisse.

#### Plutonium-III-Lösungen:

Die Plutonium-III-Meßproben wurden aus der Plutonium-IV-Stammlösung durch Reduktion mit Hydroxylammoniumnitrat hergestellt.

#### Plutonium-VI-Lösungen:

Zur Herstellung der Plutonium-VI-Meßproben wurde die Plutonium-IV Stammlösung durch Verdünnen auf 0,9 m freie Salpetersäure gebracht. Um keine Fremdstoffe für die spätere Aufnahme der Absorptionsspektren einzuschleppen, wurde danach mehrere Stunden am Rückfluß auf ca. 90° erhitzt. (Oxydation zum Plutonium-VI). Aus dem Gemisch Plutonium-VI und Plutonium-IV wurde anschließend das Plutonium-IV mit einem großen Volumen 0,5m Thenoytrifluoraceton-Benzol extrahiert. Nach Trennung der beiden Phasen wurde die anorganische Phase mehrmals mit Xylol gewaschen. In der gewaschenen anorganischen Phase konnte kein Plutonium-IV nachgewiesen werden. Die Ausbeute an Plutonium-VI beträgt bei diesem Verfahren ca. 70 - 90 %.

#### Auswertung:

Zur Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten wurde die Extinktionsdifferenz zwischen dem jeweiligen Absorptionsmaximum und einem nachfolgenden Minimum (Tal) verwendet (relativer molarer Extinktionskoeffizient, siehe Tab. 1). Das ist notwendig, da die Erfahrung zeigt, daß auch bei sorgfältigster Einstellung der Nulllinie keine gut reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden, wenn die Extinktion von der Nulllinie aus gemessen wird. Während die Extinktionsdifferenz aus Peak und Tal ausgezeichnet reproduzierbare Ergebnisse gibt.

## Ergebnisse

In der Abb. 1 sind nebeneinander die Spektren von Plutonium III, IV und VI dargestellt. Abb. 2, 3 und 4 zeigen die einzelnen Spektren von Plutonium III, IV und VI.

In der Meßanordnung befolgten die Hauptbanden des Plutonium-III und Plutonium-IV das Lambert Beer'sche Gesetz. Das gilt jedoch nur mit Einschränkung für die 831 m $\mu$  Bande des Plutonium-VI. Wie aus Abb. 5 a ersichtlich, kann bis zu Plutonium-VI-Konzentrationen von  $1,5 \cdot 10^{-3}$  m mit nahezu konstanten  $\frac{E}{c}$  (E = Extinktion, c = molare Konzentration des Plutonium-VI) gerechnet werden.

In Abb. 5 a sind zum Vergleich die Messungen von Costanzo und Biggers<sup>6)</sup> aufgezeichnet. Sie benutzten eine größere Spaltbreite von 0,135 mm (4,5 Å spektrale Bandbreite), was sich in einem stärkeren Absinken des  $\frac{E}{c}$  mit steigender Plutoniumkonzentration bemerkbar macht. Abb. 5 b zeigt diesen Effekt noch deutlicher. Es wurde bei einer spektralen Bandbreite von ca. 40 Å gemessen.

Veränderungen der Absorptionscharakteristik mit der HNO<sub>3</sub>-Konzentration:

Bis ca. 5 m HNO<sub>3</sub> gelingt es durch genügenden Überschuß an Hydroxylammoniumnitrat zumindest über den Zeitraum der Absorptionsmessung Pu-III stabil zu halten. Der relative molare Extinktionskoeffizient der Plutonium-III-Bande bei 602 m $\mu$  hat in 0,5; 1,1 und 2,7 molarer HNO<sub>3</sub> praktisch den selben Wert (siehe Tab. 1). Colvin<sup>3)</sup> fand auch bei noch höheren Salpetersäure-Konzentrationen keine Veränderung des molaren Extinktionskoeffizienten der 565 m $\mu$  Bande.

Beim Plutonium-IV treten durch Komplexbildungsvorgänge erhebliche Veränderungen der spezifischen Extinktionen mit Änderung der HNO<sub>3</sub>-Konzentration auf (Abb. 3). Darüber hinaus verändert sich auch die Lage der 476 m $\mu$  Bande. In Tab. 1 sind für die wichtigsten Wellenlängen die relativen molaren Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration aufgetragen.

Die Werte der Tab. 1 stimmen befriedigend mit den Ergebnissen von Colvin<sup>3)</sup> überein.

Auch beim Plutonium-VI sind offenbar durch die Bildung von Nitratokomplexen erhebliche Änderungen des relativen molaren Extinktionskoeffizienten mit Veränderung der Salpetersäure-Konzentration festzustellen (siehe Tab. 1). In 7,1 m  $\text{HNO}_3$  tritt neben der 831 m $\mu$  Bande bei 815 m $\mu$  eine neue Bande auf. Mit weiter zunehmender Salpetersäure-Konzentration verstärkt sich diese Bande. Wie aus Abb. 4 ersichtlich, ist in 14 m  $\text{HNO}_3$  die 815 m $\mu$  Bande größer als die 831 m $\mu$ . Dieser Effekt könnte durch die Bildung des  $[\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ -Komplexes erklärt werden (siehe auch W.E. Keder<sup>5</sup>).

#### Absorptionsspektren des Uran-IV:

Zur Kontrolle der Abtrennung des Urans vom Plutonium ist es notwendig, Uran-IV neben Plutonium-III zu bestimmen. Abb. 6 zeigt die Spektren des Uran-IV in verschiedenen Salpetersäurekonzentrationen. Wie leicht zu erkennen, unterliegt besonders die Bande bei 644 m $\mu$  einer starken Veränderung bei Variierung der Salpetersäure-Konzentration. Die Bande bei 478 m $\mu$  ist zwar nur halb so hoch wie die bei 644 m $\mu$ , hat aber für die quantitative Bestimmung den Vorteil, daß der relative molare Extinktionskoeffizient praktisch unabhängig von der Säurekonzentration ist (siehe auch Tab.1). Freilich läßt sich auch sofort der Nachteil erkennen, wenn diese Bande zur Bestimmung von Uran-IV neben Plutonium-III herangezogen werden soll. Ist neben Plutonium-III auch Plutonium-IV (476 m $\mu$ ) vorhanden, so wird dies als Uran-IV bestimmt. Zur Bestimmung von Uran-IV neben Plutonium-III kann also die Bande bei 644 m $\mu$  und wenn kein Plutonium zugegen ist, auch die bei 478 m $\mu$  verwendet werden. Zur Auswertung muß der von Plutonium-III stammende Untergrund berücksichtigt werden.

#### Absorptionsspektrum des Plutonium-IV in 20 %-iger Tributylphosphat-(TBP)-Dodekan-Lösung:

Abb. 7 zeigt ein Absorptionsspektrum von Plutonium-IV in 20 %-iger TBP-Dodekan-Lösung. Der Säuregehalt der organischen Lösung liegt bei rund 0,2 molar  $\text{HNO}_3$ . Das Absorptionsmaximum, das in der wäßrigen Phase bei 476 m $\mu$  auftritt, verschiebt sich in dieser Lösung auf 492 m $\mu$  und befolgt das Lambert Beer'sche Gesetz. Der relative molare Extinktionskoeffizient beträgt 67 (gemessen wurde die Differenz der molaren Extinktionen der Bande bei 492 m $\mu$  und dem Tal bei 525 m $\mu$ ).

Abb. 8 zeigt zum Vergleich ein Absorptionsspektrum von Uran-VI und Plutonium-IV nebeneinander in TBP-Dodekan-Lösung. Der Plutonium-IV-Gehalt beträgt 2,4 mg/ml und der Uran-VI-Gehalt 45 mg/ml. Die Salpetersäure-Konzentration in der organischen Phase liegt bei 0,2m.

Quantitative Bestimmung der Plutoniumwertigkeiten und Bestimmung von Uran-IV und Plutonium-III nebeneinander

---

Liegen alle drei Wertigkeiten des Plutoniums nebeneinander vor, so werden folgende Gleichungen angesetzt:

$$\Delta E_1 = \Delta \bar{E}_{\text{III},1} \cdot m_{\text{III}} + \Delta \bar{E}_{\text{IV},1} \cdot m_{\text{IV}} + \Delta \bar{E}_{\text{VI},1} \cdot m_{\text{VI}}$$

$$\Delta E_2 = \Delta \bar{E}_{\text{IV},2} \cdot m_{\text{IV}} + \Delta \bar{E}_{\text{III},2} \cdot m_{\text{III}} + \Delta \bar{E}_{\text{VI},2} \cdot m_{\text{VI}}$$

$$\Delta E_3 = \Delta \bar{E}_{\text{VI},3} \cdot m_{\text{VI}} + \Delta \bar{E}_{\text{III},3} \cdot m_{\text{III}} + \Delta \bar{E}_{\text{IV},3} \cdot m_{\text{IV}}$$

Bezeichnungen:

$m_{\text{III}}$  = molare Konzentration des Pu-III

$m_{\text{IV}}$  = molare Konzentration des Pu-IV

$m_{\text{VI}}$  = molare Konzentration des Pu-VI

$\Delta E_1$  gemessene Extinktionen bei 602 m $\mu$  (Peak)-650 m $\mu$  (Tal)

$\Delta E_2$  " " " 476 m $\mu$  (Peak)-493 m $\mu$  (Tal)

$\Delta E_3$  " " " 831 m $\mu$  (Peak)-870 m $\mu$  (Tal)

$\Delta \bar{E}_{\text{III},1}$  relative molare Extinktionskoeffizienten der einzelnen Wertigkeiten gemäß Tab. 1. Wobei der römische Index die Wertigkeit und der arabische Index die Wellenlänge bezeichnet.

Unter Verwendung von Determinanten lassen sich die Gleichungen bequem lösen. Nach der Cramer'schen Regel ist:

$$m_{\text{III}} = \frac{D_1}{D}, \quad m_{\text{IV}} = \frac{D_2}{D}, \quad m_{\text{VI}} = \frac{D_3}{D}$$

Mit den in Tabelle 1 angegebenen relativen molaren Extinktionskoeffizienten ergeben sich für drei spezielle  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen folgende Lösungen:

1. 0,5 m  $\text{HNO}_3$

$$m_{\text{III}} = 0,0266 \Delta E_1 + 0,00858 \Delta E_2 - 0,0000615 \Delta E_3$$

$$m_{\text{IV}} = 0,0155 \Delta E_2 - 0,000858 \Delta E_1 - 0,000201 \Delta E_3$$

$$m_{\text{VI}} = 0,00184 \Delta E_3 - 0,000134 \Delta E_2 + 0,00000738 \Delta E_1$$

2. 1,1 m  $\text{HNO}_3$

$$m_{\text{III}} = 0,0265 \Delta E_1 + 0,00781 \Delta E_2 - 0,0000533 \Delta E_3$$

$$m_{\text{IV}} = 0,0141 \Delta E_2 - 0,000895 \Delta E_1 - 0,000189 \Delta E_3$$

$$m_{\text{VI}} = 0,00189 \Delta E_3 - 0,000101 \Delta E_2 + 0,00000643 \Delta E_1$$

3. 2,7 m  $\text{HNO}_3$

$$m_{\text{III}} = 0,0266 \Delta E_1 + 0,00830 \Delta E_2 - 0,0000616 \Delta E_3$$

$$m_{\text{IV}} = 0,0137 \Delta E_2 - 0,000744 \Delta E_1 - 0,000190 \Delta E_3$$

$$m_{\text{VI}} = 0,00196 \Delta E_3 - 0,0000513 \Delta E_2 + 0,00000276 \Delta E_1$$

Bestimmung von U-IV und Pu-III:

1. Die 644  $m_{\mu}$  Bande des U-IV wird zur Auswertung herangezogen.

Nach Aufstellung der beiden Gleichungen ganz ähnlich wie bei der Bestimmung der 3 Pu-Wertigkeiten ergibt sich für 2,5 m  $\text{HNO}_3$ :

$$m_{\text{III}} = 0,0264 \Delta E_5 - 0,00277 \Delta E_4$$

$$m_{\text{U IV}} = 0,0322 \Delta E_4 - 0,000748 \Delta E_5$$

wobei die Bezeichnungen folgende Bedeutungen haben:

$m_{\text{III}}$  molare Konzentration des Pu-III

$m_{\text{U-IV}}$  " " " U-IV

$\Delta E_4$  gemessene Extinktionen bei 644  $m\mu$  (Peak) - 700  $m\mu$  (Tal)

$\Delta E_5$  " " " 602  $m\mu$  (Peak) - 700  $m\mu$  (Tal)

2. Wird die 478  $m\mu$  Absorptionsbande des U-IV zur Auswertung herangezogen, ergibt sich:

$$m_{\text{III}} = 0,0267 \quad \Delta E_7 - 0,00238 \quad \Delta E_6$$

$$m_{\text{U-IV}} = 0,0504 \quad \Delta E_6 - 0,00157 \quad \Delta E_7$$

wobei

$\Delta E_6$  gemessene Extinktionen bei 478  $m\mu$  (Peak) - 700  $m\mu$  (Tal)

und

$\Delta E_7$  " " " 560  $m\mu$  (Peak) - 700  $m\mu$  (Tal)

bedeutet.

## Nachweisgrenzen und Fehler

Die Nachweisgrenze liegt für Pu-VI bei  $0,01$  mg/ml, für Pu-IV bei  $0,1$  mg/ml und für Pu-III bei  $0,2$  mg/ml bei Anwendung von  $1$  cm Schichtdicke.

Die Fehlergröße hängt von der Genauigkeit der Bestimmung der einzelnen relativen molaren Extinktionskoeffizienten ab. Im einfachsten Fall, wenn die drei Wertigkeiten einzeln vorliegen, kann mit einem "zufälligen Fehler" von  $\pm 0,005$  Extinktion gerechnet werden. Dieser Wert wurde von uns durch wiederholte Messung einer Pu-IV-Probe als Durchschnittswert bestimmt.

Kleine relative molare Extinktionskoeffizienten, etwa der den Untergrund des Pu-III bestimmende molare Extinktionskoeffizient bei der  $831$  nm-Bande des Pu-VI, lassen sich nur schwierig genau bestimmen. Abhängig von der Zusammensetzung der Spektren können jedoch Ungenauigkeiten solcher relativer molarer Extinktionskoeffizienten zu erheblichen Fehlern bei der Auswertung führen. Es ist leicht einzusehen, daß Proben, in denen der Anteil der Einzelwertigkeit so verteilt ist, daß sich nahezu gleich große Extinktionen pro Einzelwertigkeit ergeben, mit guter Genauigkeit bestimmt werden können. Betrachtet man dagegen eine Probe mit hohem Gehalt an Pu-VI ( $90\%$ ) und wenig Pu-III und IV, so ist leicht einzusehen, daß Pu-III und Pu-IV nur mit geringer Genauigkeit bestimmt werden kann. Für diesen Fall sollten, wenn möglich, von der Probe zwei Spektren aufgenommen werden. Eines so, daß die Teile des Spektrums, in denen Pu-III und IV gemessen werden, mit großen Extinktionswerten erscheinen (Aufnahme des "Untergrundes") und das andere, daß die Extinktion der Pu-VI-Bande mit ihren hohen relativen molaren Extinktionskoeffizienten bestimmt werden kann.

Durch Verwendung von mehreren Bezugswellenlängen und äußerst genauen Bestimmungen, auch der kleinen relativen molaren Extinktionskoeffizienten durch Ausgleichsregelung, könnte die Genauigkeit der Methode verbessert werden.

In einem Annual Report<sup>7)</sup> wird ein von Costanzo in Zusammenarbeit mit der Rechenabteilung von Oak Ridge ausgearbeitetes Computer-Programm zur Auswertung von komplexen Spektren erwähnt.

Zur Beurteilung der Fehlergröße bei der Bestimmung von Plutonium-III und Uran-IV wurden Proben, in denen U-IV polarographisch und Pu-III radiometrisch bestimmt war, gleichzeitig spektralphotometrisch analysiert. Zur spektralphotometrischen Auswertung wurde für Pu-III die Absorptionsbande bei 602 m $\mu$  und für U-IV bei 644 m $\mu$  verwendet. Tab. 2 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse.

Tab. 2 Vergleich der spektralphotometrischen Bestimmung von Pu-III und U-IV nebeneinander mit der polarographischen Bestimmung von U-IV und radiometrischer Bestimmung von Pu.

Probe	Pu-III (mg/ml)		U-IV (mg/ml)	
	radiometr.	spektral- fotometr.	polaro- graf.	spektral- fotometr.
1	0,53	0,52	42,6	39,7
2	5,29	5,26	21,1	21,3
3	11,0	10,8	9,53	10,1
4	11,5	11,4	5,04	3,87 ?
5	8,18	7,40	0,02	0,04

Herrn E. Kuhn und Herrn P. Schwab danken wir für die Mitarbeit.

Literaturnachweis

- 1) Seaborg, Katz, Manning:  
"The Transuranium Elements"  
NNES IV-14 B (1949), Paper 4.2, 4.5, 4.22
- 2) M.N. Myers:  
"Absorption Spectra of Plutonium and Impurity Ions in Nitric Acid Solution".  
HW-44744 (1956)
- 3) C.A. Colvin:  
"Quantitative Determination of Plutonium Oxidation States in variable Nitric Acid Solutions for Control Laboratories, Spectrophotometric"  
RL-SA-33, (1965)
- 4) P.F. Thomason:  
"Spectrum of  $\text{PuO}_2^{++}$  in Sulfate Media-Resolution of the 8350 Å Absorption Peak of  $\text{PuO}_2^{++}$  into a Doublet"  
ORNL-2453 (1957) S.1
- 5) W.E. Keder, L.J. Ryan and A.S. Wilson:  
"Actinide Nitrate Species in Xylene Solutions of Tri-n-Octylamine"  
J. Inorg. Nucl. Chem. (1961), Vol. 20, S. 131-139
- 6) D.A. Costanzo, R.E. Biggers:  
"A Study of the Polymerization, Depolymerization, and Precipitation of Tetravalent Plutonium as Functions of Temperature and Acidity by Spectrophotometric Methods; Preliminary Report.  
ORNL-TM-585
- 7) "A Computer Program for the Analysis of Spectrophotometric Absorption Data for Dynamic Multicomponent System.  
Annual Progress Report 1963, May 31  
ORNL-3452, Sect. 15, 4 S. 213

**Tab: I** Relative molare Extinktionskoeffizienten der einzelnen Wertigkeiten des Pu und des UIV in Anhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$  Konzentration.

Relative molare Extinktionskoeffizienten																	
$\text{HNO}_3$ (mol)	$\frac{e_{602} - e_{640}}{C}$			$\frac{e_{476} - e_{493}}{C}$			$\frac{e_{831} - e_{870}}{C}$			$\frac{e_{602} - e_{700}}{C}$		$\frac{e_{644} - e_{700}}{C}$		$\frac{e_{478} - e_{700}}{C}$		$\frac{e_{560} - e_{700}}{C}$	
	Pu III $\Delta\bar{E}_{\text{III},1}$	Pu IV $\Delta\bar{E}_{\text{IV},1}$	Pu VI $\Delta\bar{E}_{\text{VI},1}$	Pu IV $\Delta\bar{E}_{\text{IV},2}$	Pu III $\Delta\bar{E}_{\text{III},2}$	Pu VI $\Delta\bar{E}_{\text{VI},2}$	Pu VI $\Delta\bar{E}_{\text{VI},3}$	Pu III $\Delta\bar{E}_{\text{III},3}$	Pu IV $\Delta\bar{E}_{\text{IV},3}$	Pu III $\Delta\bar{E}_{\text{III},5}$	UIV $\Delta\bar{E}_{\text{UIV},5}$	UIV $\Delta\bar{E}_{\text{UIV},4}$	Pu III $\Delta\bar{E}_{\text{III},4}$	UIV $\Delta\bar{E}_{\text{UIV},6}$	Pu III $\Delta\bar{E}_{\text{III},6}$	Pu III $\Delta\bar{E}_{\text{III},7}$	UIV $\Delta\bar{E}_{\text{UIV},7}$
0,52	37,0	-20,5	-1	63,5	2,05	7	544, <sup>d</sup>	0,0	4,7								
1,11	37,1	-20,5	-1	69,5	2,35	7	529 <sup>d</sup>	0,0	3,8		3,40 <sup>a</sup>	38,2 <sup>c</sup>	0,88	19,8 <sup>c</sup>	1,17	37,6	1,90 <sup>c</sup>
2,73	37,0	-22,3	-1	71,5	2,00	7	511 <sup>d</sup>	0,0	1,9	37,9	3,28 <sup>a</sup>	31,3 <sup>c</sup>	0,88	19,9 <sup>c</sup>	1,17	37,6	1,79 <sup>c</sup>
7,10				35,1 <sup>a</sup>		7	271		2,9		2,98	26,5 <sup>c</sup>		19,6 <sup>c</sup>			1,73 <sup>c</sup>
14,0							35 141 <sup>b</sup>										

- a) Maximum verschiebt sich auf 478 m $\mu$ . Relativer molarer Extinktionskoeffizient ergibt sich durch  $\frac{e_{478} - e_{521}}{C}$
- b) Neue Absorptionsbande bei 815 m $\mu$ .
- c) Die relativen molaren Extinktionskoeffizienten des UIV wurden in 1,0 m; 2,5 m; und 5,0 m  $\text{HNO}_3$  bestimmt.
- d) Die relativen molaren Extinktionskoeffizienten für Pu VI wurden in 0,50 m; 0,98 m und 2,68 m  $\text{HNO}_3$  bestimmt.

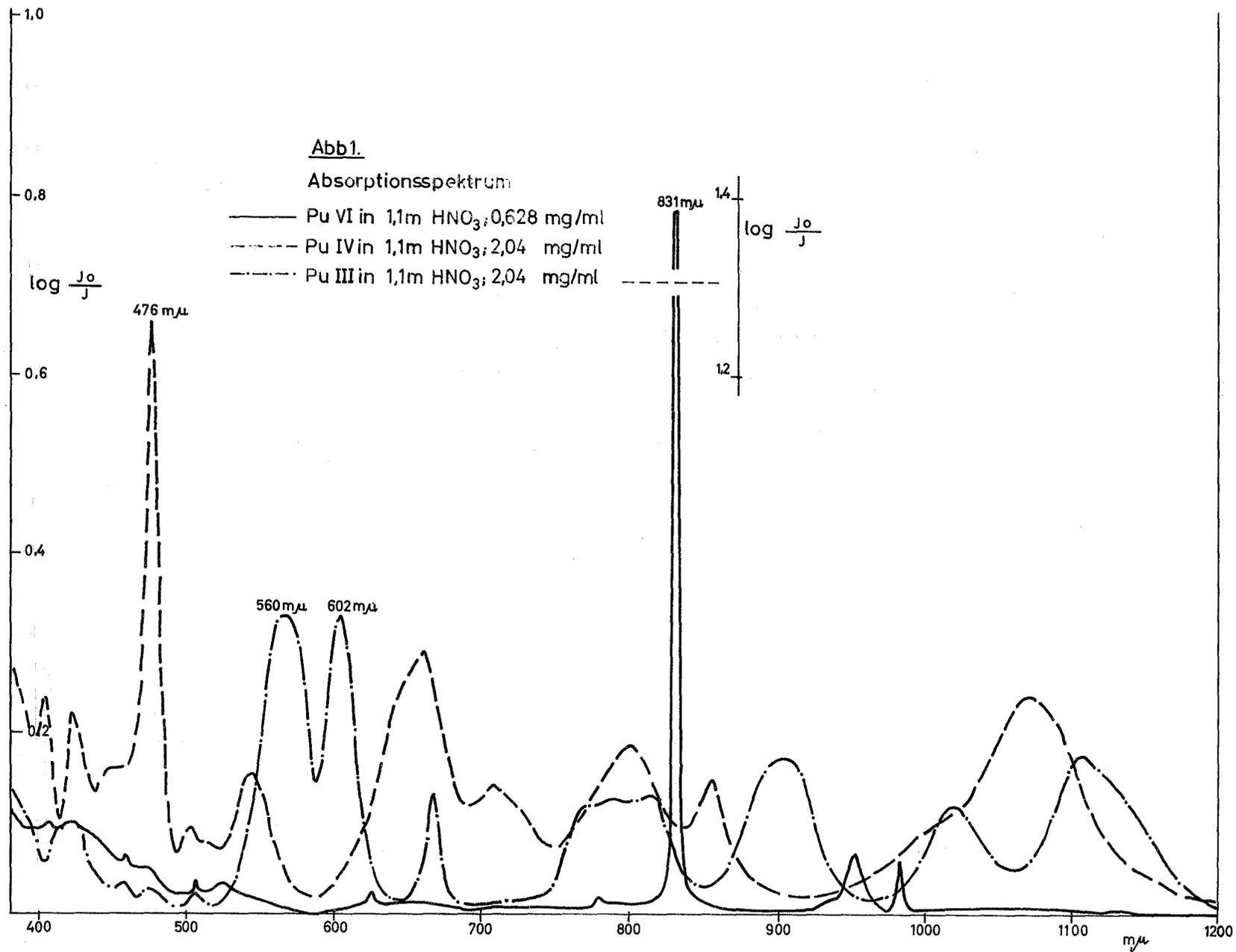
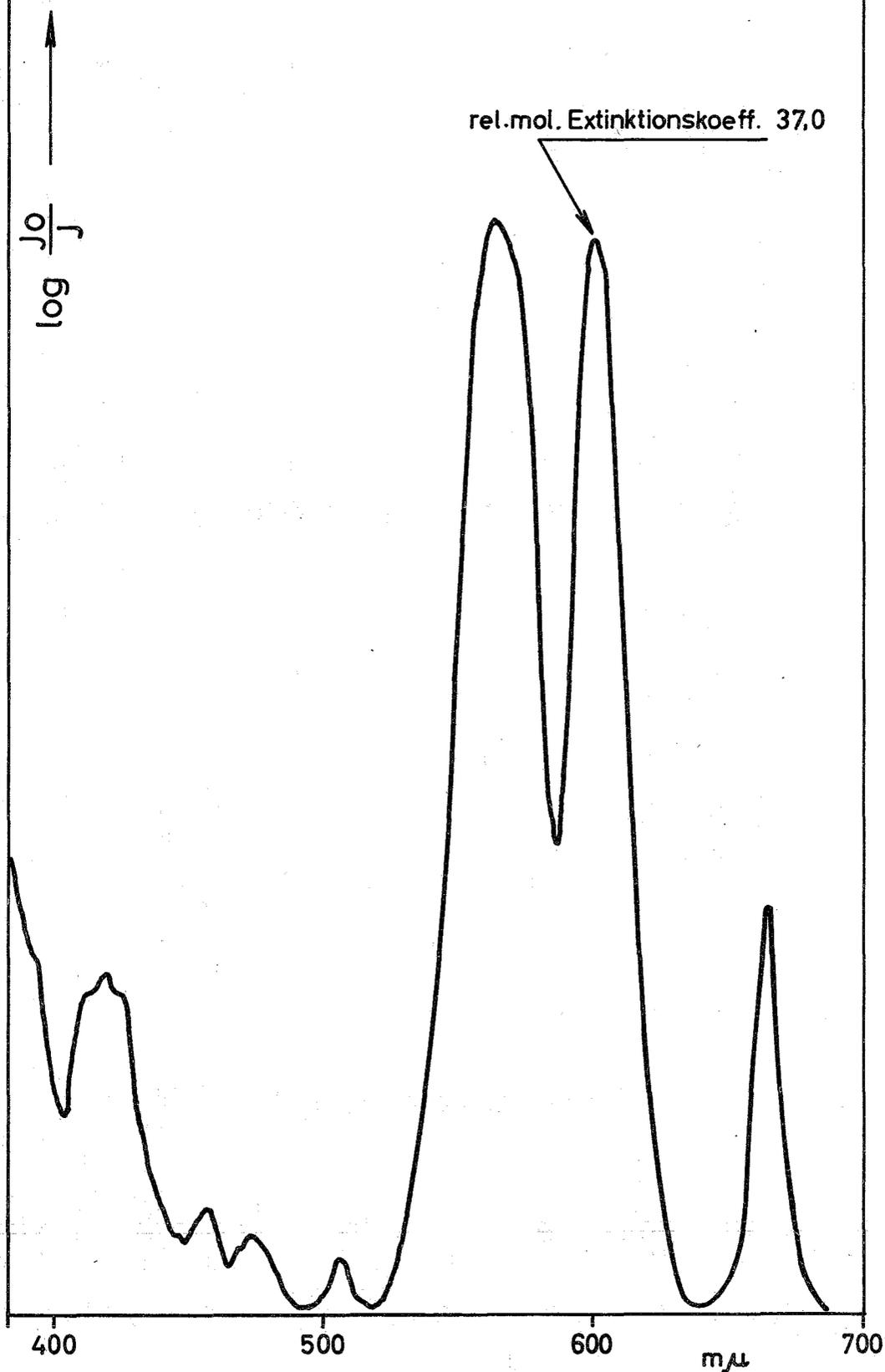
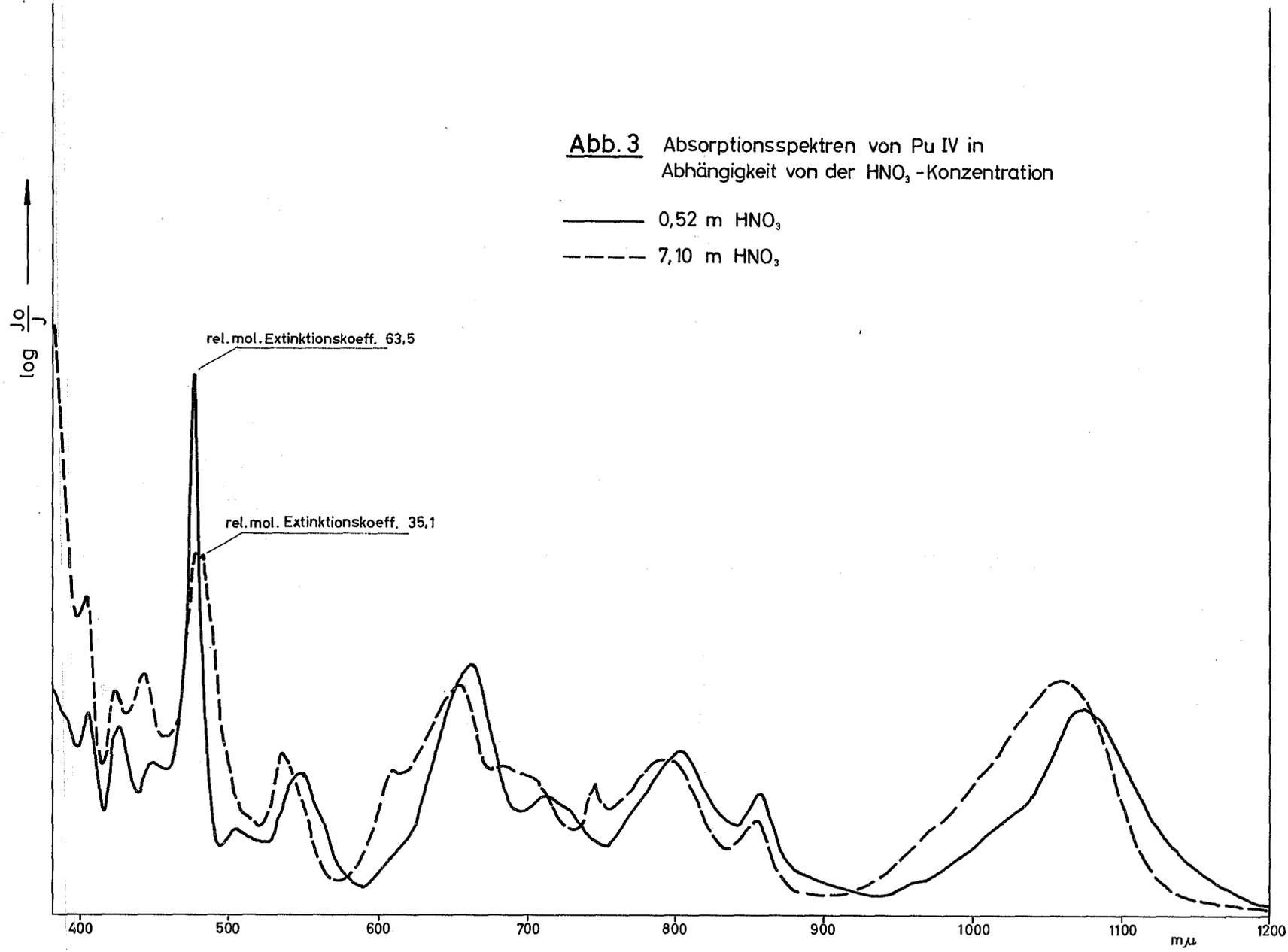


Abb. 2

Absorptionsspektrum von  
Pu III in 1,1 m HNO<sub>3</sub>





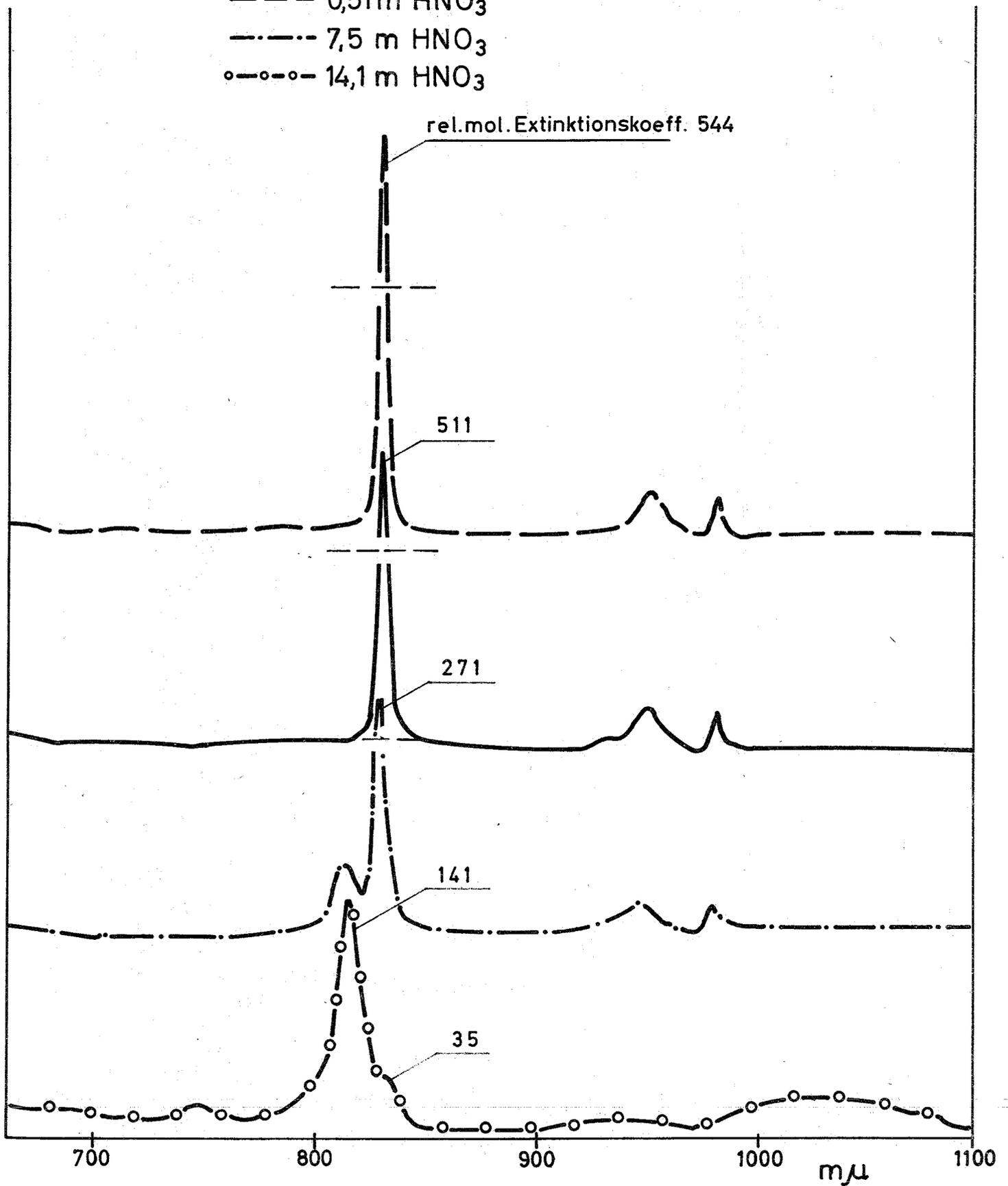
**Abb. 3** Absorptionsspektren von Pu IV in  
Abhängigkeit von der HNO<sub>3</sub>-Konzentration

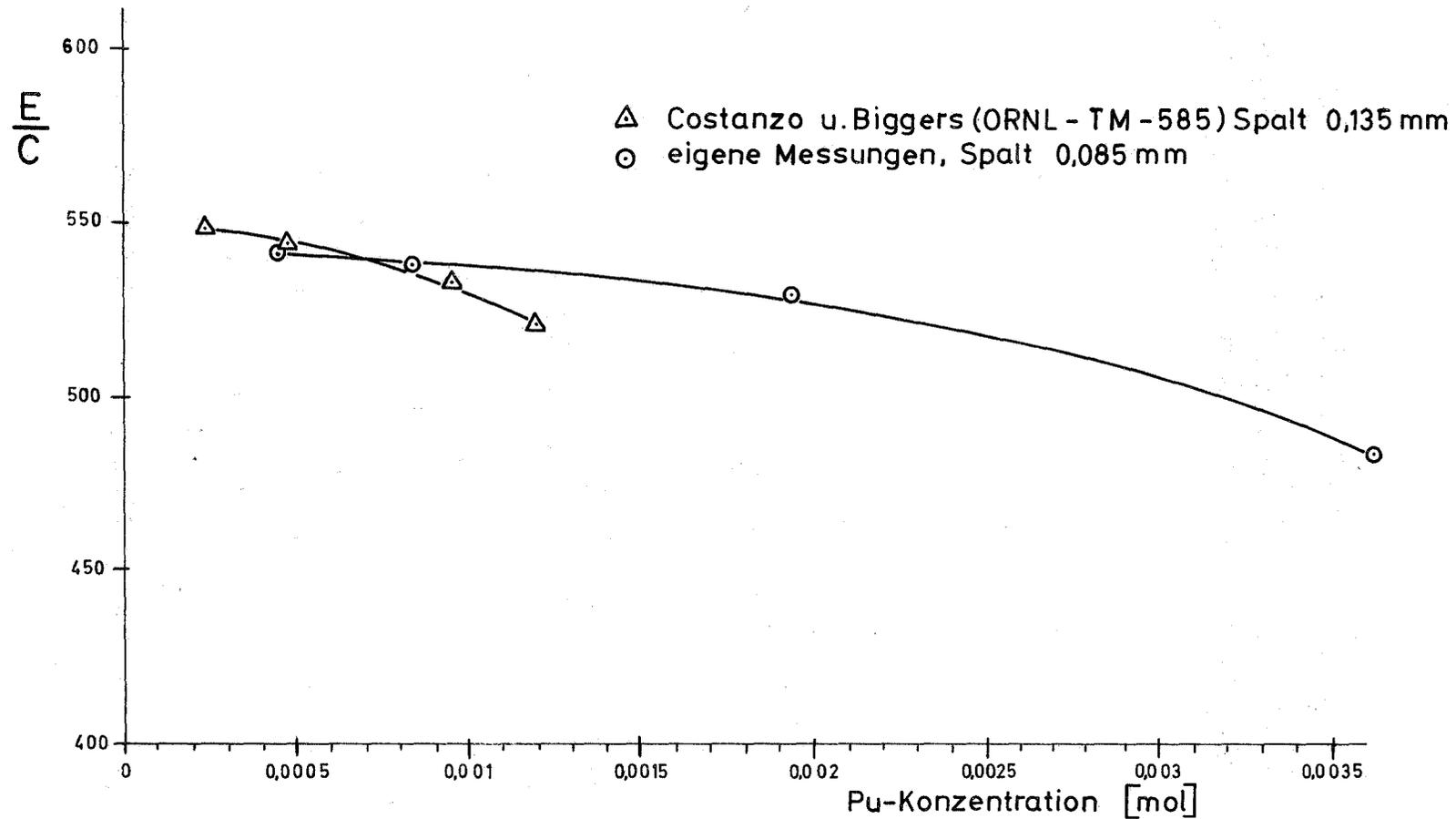
— 0,52 m HNO<sub>3</sub>

- - - 7,10 m HNO<sub>3</sub>

Abb4 Absorbtionsspektren des Pu VI  
in Abhängigkeit von der HNO<sub>3</sub>-Konz.

- 2,7 m HNO<sub>3</sub>
- - - 0,51 m HNO<sub>3</sub>
- · - · 7,5 m HNO<sub>3</sub>
- - ○ - ○ - 14,1 m HNO<sub>3</sub>





**Abb. 5a** E/C des Pu VI (831 m $\mu$  Absorptionsbande)

in Abhängigkeit von der Pu-Konzentration. Gemessen mit dem Cary  
 Spektralphotometer Modell 14. Spektrale Bandbreite bei 831 m $\mu$  ~ 2,9 Å  
 Peakbreite in 50 % Höhe : 26 Å  
 in 90 % Höhe : 10 Å

1,0 m HNO<sub>3</sub>; Raumtemperatur.

Abb. 5b  $E/C$  in Abhängigkeit von  
Pu VI-Konzentration gemessen mit einem  
UNICAM SP 700, 1,1m HNO<sub>3</sub>, Raumtemperatur

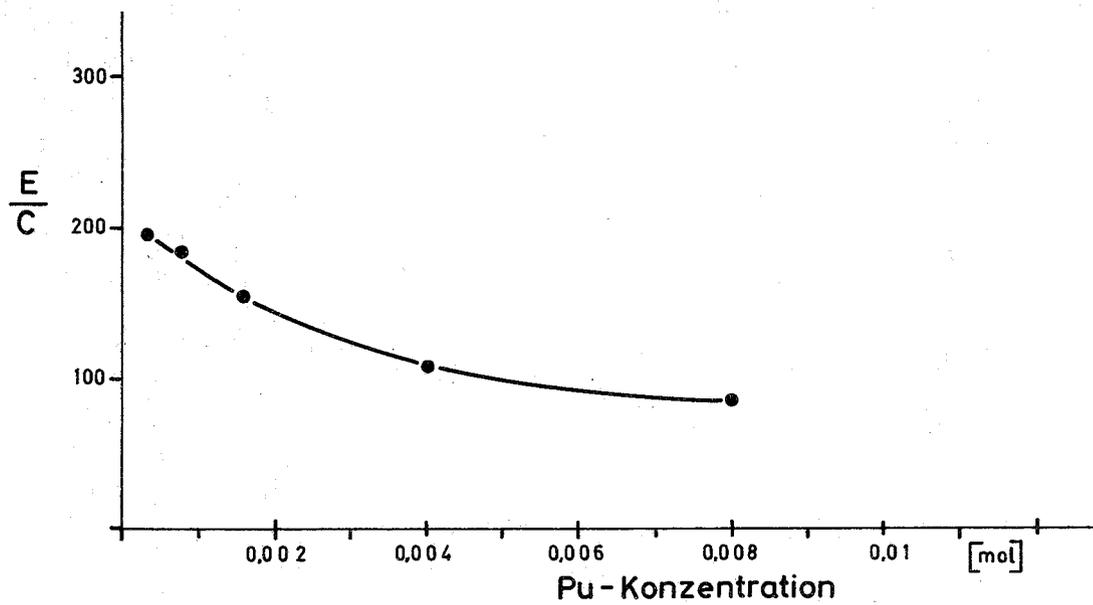
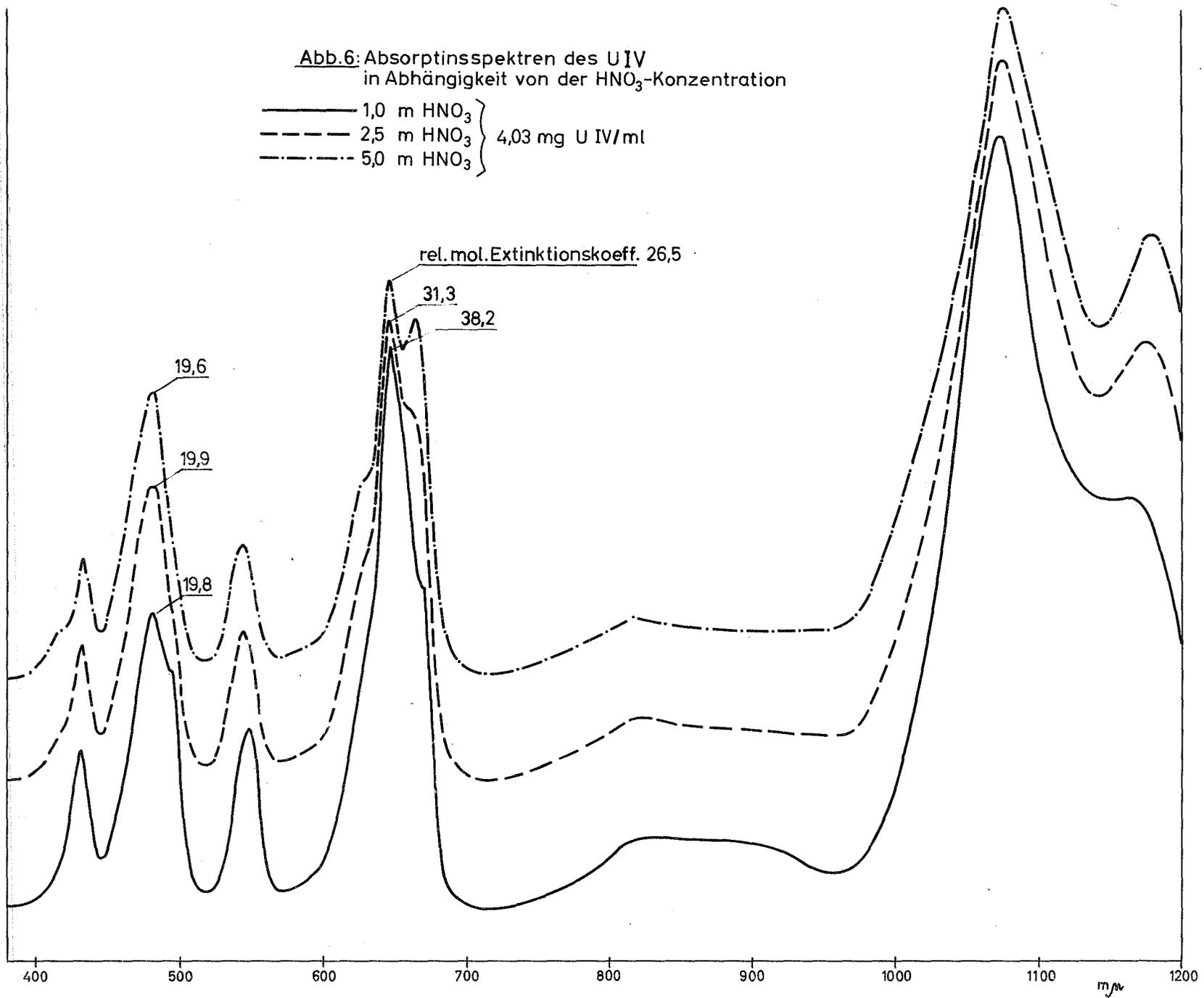


Abb.6: Absorptinsspektren des UIV  
in Abhängigkeit von der HNO<sub>3</sub>-Konzentration

— 1,0 m HNO<sub>3</sub> }  
- - - 2,5 m HNO<sub>3</sub> } 4,03 mg U IV/ml  
- · - 5,0 m HNO<sub>3</sub> }



rel. mol. Extinktionskoeff. 67

Abb. 7 Absorptionsspektrum von Pu IV in  
20 V% TBP - Dodekanlösung

