

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

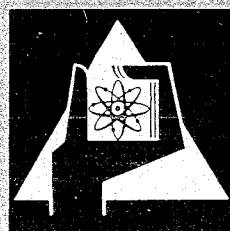
Juni 1969

KFK 1035

Institut für Heiße Chemie

Bestimmung der freien Säure in Plutonium-, Uran- und
Thorium-Lösungen

H. Schmieder, E. Kuhn



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

BESTIMMUNG DER FREIEN SÄURE IN PLUTONIUM-, URAN- UND THORIUM- LÖSUNGEN

HELMUT SCHMIEDER und ERWIN KUHN

Institut f. Heiße Chemie der Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.,
D75 Karlsruhe, B.R.D.

(Eingegangen am 19. November 1968. Angenommen am 15. Januar 1969)

Zusammenfassung—Es wird ein Verfahren beschrieben zur Bestimmung der freien Säure in Gegenwart von Plutonium, Uran und Thorium. Die Titration erfolgt wegen der leichten Hydrolisierbarkeit der Aktiniden im nichtwäßrigen System (2-Propanol), wobei die Kationen Plutonium, Uran und Thorium durch Zugabe von Cäsiumchlorid als Doppelsalze in 2-Propanol ausgefällt werden. Als Titriermittel wird Natriumäthylat verwendet. Die Äquivalenzpunktanzeige erfolgt durch Phenolphthalein, wofür neben der visuellen Erkennung auch die Verwendung eines Kolortitrators getestet wurde.

ZUR AUFARBEITUNG und Wiederaufarbeitung der Kernbrennstoffe Plutonium, Uran und Thorium werden meist wäßrige Extraktionsverfahren verwendet. Das Extraktionsverhalten ist stark abhängig von der in den Lösungen vorhandenen freien Säure. Darüber hinaus ist bei höher konzentrierten wäßrigen Plutonium(IV)-Lösungen insofern die genaue Kenntnis der Säurekonzentration von besonderer Wichtigkeit, als in solchen Lösungen bereits im relativ stark sauren Bereich ($\sim 0.5\text{m HNO}_3$) Hydrolyse auftritt, die zur Bildung polymerer Species führt.¹

Unsere Arbeiten zielten darauf ab, in den bei der Wiederaufarbeitung von Schnell-Brüter-Brennstoffen durch das Purex-Verfahren anfallenden Lösungen die freie Säure genau und auch möglichst schnell, wie es für die Betriebskontrolle notwendig ist, bestimmen zu können. Das bedeutet, daß die freie Säure in Lösungen, die neben Uran(VI), Plutonium(IV) auch Plutonium(III) und Uran(IV) (Uran-Plutonium-Trennkolonne) enthalten, bestimmt werden muß.

Einige Arbeiten beschäftigten sich bereits mit der Bestimmung der freien Säure in wäßrigen Uran(VI)-Lösungen. Bei einem molaren Verhältnis von Säure/Uran > 10 ist die direkte acidimetrische Titration möglich.² Ist das Säure/Uran-Verhältnis kleiner, so schlagen verschiedene Autoren die Ausfällung des Urans, z.B. mit Kaliumhexacyanoferrat(III) vor,³ oder verwenden geeignete Komplexbildner, wie Oxalate,⁴⁻⁶ Sulfate⁷ oder Fluoride.^{8,9} Motojima und Izawa¹⁰ u.a. komplexieren das Uran(VI) mit Ammoniumsulfat, titrieren die freie Säure und bestimmen anschließend nach Zugabe von Wasserstoffperoxid das Uran über die freigewordenen H^+ -Ionen. Eine andere Möglichkeit ergibt sich durch Absorption des Urans an Kationenaustauschern, die mit Wasser bis zur neutralen Reaktion eluiert werden.¹³ Für sehr kleine molare Verhältnisse $\text{H}^+/\text{UO}_2^{2+}$ wird eine Methode beschrieben, bei der in wäßrigen Lösungen von Natriumnitrat oder Natriumchlorid in Anwesenheit von n-Tributylphosphat (Extraktion der Uranylinitrates) die freie Säure titriert wird.¹⁴

Weit weniger Publikationen liegen über die Bestimmung der freien Säure in plutoniumhaltigen Lösungen vor. Einerseits ist dies auf die starke Hydrolyse neigung des Plutonium(IV) im Vergleich zu anderen Aktiniden der Oxidationsstufe IV und VI zurückzuführen, wie es durch die folgenden Hydrolysegleichungen und pK_h -Werte grob veranschaulicht wird:

		Ref.
$pK_h \sim 3,4;$	$\text{Th}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Th}(\text{OH})^{3+} + \text{H}_3\text{O}^+$	32
$pK_h \sim 0,7;$	$\text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{U}(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	33
$pK_h \sim 6;$	$2\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{U}_2\text{O}_5^{2+} + 2\text{H}^+$	34
$pK_h \sim 7,3;$	$\text{Pu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	35
$pK_h \sim 5,7;$	$\text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PuO}_2(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	15
$pK_h \sim 0,7^*;$	$\text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$	33

* extrapoliert auf Ionenstärke 0.

Andererseits treten in wäßrigen Lösungen infolge der geringen Unterschiede in den Redoxpotentialen, besonders bei niedrigen Säurekonzentrationen, die Oxidationsstufen III, IV und VI des Plutoniums nebeneinander auf. Diese Tatsachen komplizieren die Maskierung des Hydrolyseeinflusses vom Plutonium während der acidimetrischen Titration.

Von Pflug und Miner¹¹ wurde eine Methode beschrieben, die für geringe Plutoniumkonzentrationen den Hydrolyseeinfluß durch Komplexbildung mit Citrat oder Oxalat verhindert. In den Wiederaufarbeitungs-Anlagen von Windscale und Eurochemic-Mol¹² wird Plutonium(IV) mit Natriumfluorid ausgefällt und so maskiert. Für die Bestimmung der freien Säure neben hohen Plutoniumkonzentrationen wurden Methoden beschrieben, die das Plutonium durch Ausfällen als Plutoniumjodat maskieren. Smith¹⁶ schlägt Kaliumjodat als Fällungsreagenz vor. Thiele und Bähr¹⁷ modifizierten dieses Verfahren, da sie schon bei Plutoniumkonzentrationen von <30 mg/ml erhebliche positive Fehler erhielten, in der Art, daß sie statt Kaliumjodat zur Ausfällung des Plutoniums Jodsäure verwendeten. Für 0,9m Plutoniumlösungen ($\text{H}^+/\text{Pu} = 2,5$) erhielten sie dabei Fehler von rund 4%. Für kleine Plutoniumkonzentrationen (bis zu 0,3m), jedoch in Anwesenheit von Uran (bis zu 0,8m), welches durch Ammoniumsulfat komplexiert wurde, verringerte sich der Fehler auf 1-2%.¹⁸

Damien und Cauchetier¹⁹ maskieren das Plutonium durch Komplexbildung mit EDTA. Das Verfahren ist nur für einen engen Säurebereich geeignet und wird schon durch 10 mg Uran in der Probe gestört. Vogg²⁰ diskutiert eine Möglichkeit zur Bestimmung der freien Säure in Plutonium(IV)-Lösungen durch Oxidation des Pu^{4+} zu PuO_2^{2+} . Die freie Säure kann dann direkt oder bei höheren PuO_2^{2+} -Konzentrationen nach Komplexbildung mit Ammoniumsulfat neben PuO_2^{2+} titriert werden.²¹

Nach Kraus und Dam²² kann auch in Lösungen, die Pu^{3+} enthalten, die freie Säure, zumindest bei kleinen Pu(III)-Konzentrationen, direkt (ohne Maskierung) titriert werden. Bähr und Thiele²³ erhielten auch für höhere Pu(III)-Konzentrationen (bis zu 15 mg Pu/Probe) ohne Zusatz von Komplexbildnern von der Hydrolyse unbeeinflusste Ergebnisse.

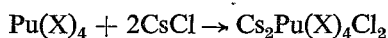
Für die Bestimmung der freien Säure in Lösungen, die Thorium(IV) enthalten, wird die Verwendung von Kaliumoxalat als Komplexbildner vorgeschlagen.^{24,25} Außerdem ergibt sich die Möglichkeit nach Verdünnung bzw. Neutralisation der Lösung über pH-Messung im Vergleich mit Standardlösungen quantitative Aussagen über den Gehalt an freier Säure zu machen.²⁴

Für die Säurebestimmung in Uran(IV)-Lösungen fanden wir keine Hinweise in der Literatur.

Eine Versuchsreihe, in verschiedenen hochkonzentrierten Salzlösungen $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{KNO}_3, \text{LiCl}$ usw.], die freie Säure in Gegenwart von Thorium(IV) und Plutonium(IV) zu bestimmen, verlief unbefriedigend. Erst nach Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel verbesserten sich die Ergebnisse, insbesondere im Hinblick auf die Erkennung des Äquivalenzpunktes. Außerdem setzten wir einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung Cäsiumchlorid zu und fällten durch Zugabe von Methanol die Salze aus. Dadurch konnte anschließend die freie Säure neben Plutonium(IV) mit einer alkoholischen Natronlauge titriert werden. Bei dieser Verfahrensweise zeigten sich jedoch durch das alkoholische Medium erhebliche Schwierigkeiten, hervorgerufen von den großen Mengen an Salzniederschlag und durch Funktionsstörungen der verwendeten Glas-Kalomel Elektrodenmeßkette.

Nach einer großen Zahl von Variationen erwies sich für die Bestimmung der freien Säure neben UO_2^{2+} , U^{4+} , Pu^{3+} , Pu^{4+} und Th^{4+} (Metallkonzentrationen bis zu 1m) folgendes Verfahren am geeignetsten.

Die in 2-Propanol gering löslichen Doppelsalze der hydrolysierbaren Kationen werden durch Zugabe eines Überschusses von Cäsiumchlorid ausgefällt.^{26,27}



In einem Volumen von 30 ml 2-Propanol, worin 50 mg Plutonium mit 1,5 g CsCl ausgefällt worden waren, lösten sich nur 6 μg Plutonium. Nach der Titration mit NaOC_2H_5 erhöht sich die Löslichkeit nur unwesentlich (Pu 9 $\mu\text{g}/30$ ml).

Als Titrationsmittel verwenden wir, um keine zusätzlichen OH^- -Ionen einzubringen, in 2-Propanol gelöstes Natriumäthylat. Zur Endpunktsanzeige erwies sich bei unseren Versuchen und insbesondere für Serienanalysen die Verwendung von Phenolphthalein als Indikator am geeignetsten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Geräte

Metrohm-Potentiograph E 336 mit Kolortitrator E 1018; Kolbenbürette 5 oder 10 ml.

Radiometer-Titrierausrüstung bestehend aus: Auto-Bürette ABU 1b, mit 2,5 ml Bürette, Titrator SBR 2c, Titrator 11, pH-Meter 28 und photometrische Titriereinrichtung TTA4.

Alle titriermittelführenden Leitungen sollten aus Teflon oder Polyäthylen (nicht aus Polyvinylchlorid) sein.

Chemikalien

2-Propanol, p.a.

Cäsiumchlorid, p.a.

Natriumäthylat, pract.

1%ige Phenolphthalein-Lösung in Alkohol

Herstellung der Natriumäthylat-Lösung. Natriumäthylat-Pulver wird in siedendem 2-Propanol gelöst. Ungelöste Anteile werden, nachdem die Lösung im Kühlschrank abgekühlt wurde, abfiltriert. Erfahrungsgemäß zeigen diese Lösungen nach einigen Tagen eine Trübung, weshalb täglich Kontrolltitrationen durchgeführt werden sollten. Bei starker Trübung oder gar Ausfällung muß filtriert werden. Die Lösung sollte nicht stärker als 0,2m angesetzt werden, da bei größeren Konzentrationen die Stabilität der Lösungen schlechter wird.

Säurestandard-Lösungen

Plutonium(IV)-sulfat-Lösungen. Das Plutonium(IV)-sulfat wurde nach einem von Pietri beschriebenen Verfahren hergestellt.^{28,29} Die coulometrische Bestimmung des Plutoniumgehaltes der Substanz

ergab eine Abweichung von <0,5% vom theoretischen Wert. Die Standardlösungen wurden durch Zugabe einer genau definierten Menge Schwefelsäure hergestellt.

Plutonium(IV)-nitrat-Lösungen. Erfahrungsgemäß ist die Herstellung konzentrierter Plutonium(IV)-nitratlösungen sehr schwierig, da es z.B. unsicher ist, durch Ausfällung exakt stöchiometrisches Plutonium(IV)-hydroxid zu erhalten, welches nach Auflösung in einer definierten Menge Salpetersäure die genaue Berechnung der freien Säure zuläßt. Für die Herstellung unserer Plutonium(IV)-nitratlösungen wurde Plutoniummetall in Salzsäure gelöst und das entstandene Plutoniumchlorid als Peroxid ausgefällt. Nach mehrmaligem Waschen wurde der Niederschlag in 10m Salpetersäure aufgelöst. Durch dieses Verfahren ist die Säurekonzentration der Lösung jedoch nicht genau bestimmt.

Plutonium(III)-chlorid-Lösungen. Nachdem Plutoniumchlorid durch Chlorierung von PuO_2 im $\text{CCl}_4\text{-Cl}_2$ -Argon-Strom hergestellt und anschließend sublimiert worden war,³⁰ wurden von dieser Substanz Lösungen mit genau definierter Menge Salzsäure hergestellt.

Uranylinitrat-Lösungen. Die Uranylinitratlösungen wurden entweder direkt durch Auflösung von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *p.a.*, in einer definierten Salpetersäuremenge hergestellt oder das Uranylinitrat wurde mit einer Chloroform-Wäsche und anschließender Trocknung im Vakuum über NaOH vorbehandelt.

Uran-IV-nitrat-Lösungen. Die salpetersauren Uran(IV)-nitrat-Lösungen wurden durch elektrolytische Reduktion hergestellt.³¹ Der Gehalt an freier Säure in diesen Lösungen ist nicht bekannt.

Thoriumnitrat-Lösungen. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ *p.a.* wurde entweder direkt, oder nach ähnlicher Vorbehandlung wie bei den Uranylinitrat-Lösungen beschrieben, in genau definierten Mengen Salpetersäure gelöst.

Titration

Ein aliquoter Teil der Probe (Metallmenge ≤ 60 mg, Volumen ≤ 1 ml) wird abgenommen und in den Titrierbecher gegeben. Danach wird mit $\sim 1,5$ g gemörsertem Cäsiumchlorid überschichtet. Anschließend werden 30 ml 2-Propanol sowie 2–3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung zugegeben. Es wird sowohl bei der visuellen Erkennung des Phenolphthalein-Umschlages, wie auch bei der Verwendung von Glas-Kalomel Elektroden-Meßketten in einem 50-ml Becherglas mit einem kräftigen Magnetrührer gearbeitet. In jedem Fall muß darauf geachtet werden, daß eine möglichst homogene Suspension entsteht und keine Salzkrusten an der Wandung des Titrierbeckers haften bleiben. Die Titrierspitze wird in die Lösung eingetaucht und es wird bis zum deutlichen Umschlag von farblos nach rot titriert. Die Umschlagsnähe kündigt sich durch die Bildung von rosa Schlieren an. Erfahrungsgemäß muß ein Blindwert berücksichtigt werden, der für die angegebenen Bedingungen *ca.* 0,03 ml Titriermittel beträgt.

ERGEBNISSE

Für 25 Titrationsen einer 0,974m Salpetersäure im beschriebenen System ergab sich bei Anwendung des Kolortitrators zur Endpunktanzeige und 0,500 bzw. 0,100 ml Probenvolumen eine relative Standardabweichung von 0,9%.

Tabelle I zeigt die Titrationsergebnisse der Säurestandardlösungen in Anwesenheit von Plutonium(IV)-sulfat. Die relativen Standardabweichungen sind aus mindestens

TABELLE I.—TITRATIONEN DER SÄURESTANDARDLÖSUNGEN IN ANWESENHEIT VON PLUTONIUM(IV)-SULFAT

Lösung	Pu eingesetzt, <i>mÄq</i>	H^+ , <i>mÄq</i>	
		eingesetzt	gefunden*
0,959n H_2SO_4 -0,26m $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$	0,21	0,192	0,194†
0,959n H_2SO_4 -0,26m $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$	0,11	0,096	0,098†
0,960n H_2SO_4 -0,22m $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$	0,22	0,240	0,237‡
0,480n H_2SO_4 -0,487m HNO_3 -0,11m $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$	0,09	0,193	0,196‡
0,480n H_2SO_4 -1,54m HNO_3 -0,11m $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$	0,09	0,404	0,405‡
0,480n H_2SO_4 -2,57m HNO_3 -0,11m $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$	0,09	0,610	0,605‡

* Standardabweichung wurde zu 1,2% ermittelt.

† Endpunktanzeige mit Glas-Kalomel-Meßkette.

‡ Endpunktanzeige mit Phenolphthalein (visuell).

10 Titrationen ermittelt, wobei auch über Ergebnisse mit unterschiedlichen Proben-
volumina gemittelt wurde.

In Tabelle II sind die Titrationsergebnisse der Plutoniumnitratlösungen zusam-
mengefaßt. Die Lösungen wurden parallel auch nach der Methode von Thiele und
Bähr¹⁷ bestimmt. Die Titrationen in den letzten beiden Reihen der Tabelle wurden
mit dem Kolortitrator von Radiometer ausgeführt.

TABELLE II.—TITRATIONEN VON SALPETERSÄURESTANDARDLÖSUNGEN IN
ANWESENHEIT VON PLUTONIUM(IV)-NITRAT

Lösung	Pu eingesetzt, <i>mÄq</i>	H ⁺ , <i>mÄq</i>	
		eingesetzt	gefunden*
3,33m HNO ₃ -0,97m Pu(NO ₃) ₄	0,19	0,166†	0,162‡
3,33m HNO ₃ -0,97m Pu(NO ₃) ₄	0,39	0,333†	0,331‡
3,33m HNO ₃ -0,97m Pu(NO ₃) ₄	0,97	0,833†	0,820‡
3,56m HNO ₃ -1,12m Pu(NO ₃) ₄	0,45	0,356†	0,348‡
3,56m HNO ₃ -1,12m Pu(NO ₃) ₄			
1:1 verdünnt mit 0,974m HNO ₃	0,45	0,445	0,450‡
3,56m HNO ₃ -1,12m Pu(NO ₃) ₄			
1:1 verdünnt mit 3,08m HNO ₃	0,45	0,656	0,647‡
3,56m HNO ₃ -1,12m Pu(NO ₃) ₄	0,45	0,356†	0,349§
3,56m HNO ₃ -1,12m Pu(NO ₃) ₄	0,90	0,712†	0,697§

* Die Standardabweichung wurde zu 1,1% ermittelt.

† durch HJO₃-Methode¹⁷ bestimmt.

‡ Endpunktsanzeige mit Phenolphthalein (visuell).

§ Endpunktsanzeige mit Phenolphthalein (Kolortitrator Radiometer).

Tabelle III zeigt die Ergebnisse der Titrationen neben Uranylнитrat, und in der
letzten Spalte neben Uranylнитrat und Plutonium(IV)-nitrat. Das Uranylнитrat wurde,
wie vorher beschrieben, vorbehandelt. Lösungen die aus nicht vorbehandeltem
Uranylнитrat hergestellt wurden, ergaben einen einheitlich höheren Säuregehalt von
~2,8 mÄq Säure pro 100 mÄq Uran.

TABELLE III.—TITRATIONEN VON SALPETERSÄURELÖSUNGEN IN
ANWESENHEIT VON URANYLNITRAT

Lösung	UO ₂ ²⁺ eingesetzt, <i>mÄq</i>	H ⁺ , <i>mÄq</i>	
		eingesetzt	gefunden*
0,513m HNO ₃ -0,4m UO ₂ (NO ₃) ₂	0,40	0,256	0,254†
0,881m HNO ₃ -0,8m UO ₂ (NO ₃) ₂	0,40	0,220	0,218†
4,58m HNO ₃ -0,8m UO ₂ (NO ₃) ₂	0,40	1,14	1,14†
4,58m HNO ₃ -0,8m UO ₂ (NO ₃) ₂	0,40	1,144	1,150‡
2,47m HNO ₃ -0,8m UO ₂ (NO ₃) ₂	0,16	0,246	0,245‡
2,88m HNO ₃ -0,49m Pu(NO ₃) ₄ -0,40m UO ₂ (NO ₃) ₂	0,20 Pu ⁴⁺ 0,08 UO ₂ ²⁺	0,287	0,290†

* Die Standardabweichung wurde zu 1% ermittelt.

† Endpunktsanzeige mit Phenolphthalein (visuell).

‡ Endpunktsanzeige mit Phenolphthalein (Kolortitrator, Metrohm).

Zur Überprüfung der Säurebestimmung neben Plutonium(III)-chlorid wurden
salzsaure Lösungen hergestellt und titriert. Tabelle IV zeigt die Ergebnisse.

TABELLE IV.—TITRATIONEN VON SALZSÄURESTANDARDLÖSUNGEN IN ANWESENHEIT VON PLUTONIUM(III)-CHLORID

Lösung	Pu eingesetzt, <i>mÄq</i>	H ⁺ , <i>mÄq</i>	
		eingesetzt	gefunden*
0,807m HCl–0,80m PuCl ₃	0,60	0,202	0,205†
4,00m HCl–0,80m PuCl ₃	0,60	1,00	1,00†

* Die Standardabweichung wurde zu 1% ermittelt.

† Endpunktsanzeige mit Phenolphthalein (visuell).

Tabelle V und VI zeigen die Titrationsergebnisse der Thoriumnitrat-bzw. der Uran(IV)-nitrat-Lösungen. Zur Endpunktbestimmung wurde bei diesen Titrationen neben der visuellen Erkennung auch der Kolortitrator von Metrohm verwendet.

TABELLE V.—TITRATIONEN VON SALPETERSÄURESTANDARDLÖSUNGEN IN ANWESENHEIT VON THORIUM

Lösung	Th ⁴⁺ eingesetzt, <i>mÄq</i>	H ⁺ , <i>mÄq</i>	
		eingesetzt	gefunden*
4,38m HNO ₃ –0,8m Th(NO ₃) ₄	0,80	1,09	1,11†
4,38m HNO ₃ –0,8m Th(NO ₃) ₄	0,80	1,09	1,08§
HNO ₃ unbestimmt–0,8m Th(NO ₃) ₄	0,80		0,277†
0,609m HNO ₃ –0,4m Th(NO ₃) ₄ ‡	0,80	0,305	0,309†
1,040m HNO ₃ –0,4m Th(NO ₃) ₄ ‡	0,80	0,520	0,530†

* Die Standardabweichung wurde zu 1,3% ermittelt.

† Endpunktsanzeige mit Phenolphthalein (visuell).

‡ Die Lösungen wurden durch Verdünnung der unbestimmten Th(NO₃)₄-Lösung mit bekannter Säure hergestellt.

§ Endpunktsanzeige mit Phenolphthalein (Kolortitrator, Metrohm).

TABELLE VI.—TITRATIONEN VON SALPETERSÄURE IN ANWESENHEIT VON URAN(IV)-NITRAT

Lösung	U ⁴⁺ eingesetzt, <i>mÄq</i>	H ⁺ , <i>mÄq</i>	
		eingesetzt	gefunden*
HNO ₃ unbestimmt–0,89m U(NO ₃) ₄	0,89		0,511†
HNO ₃ unbestimmt–0,89m U(NO ₃) ₄	1,78		1,02†
1,51m HNO ₃ –0,45m U(NO ₃) ₄ ‡	0,36	0,301	0,305†
3,59m HNO ₃ –0,45m U(NO ₃) ₄ ‡	0,36	0,719	0,721†

* Die Standardabweichung wurde zu 1,3% ermittelt.

† Endpunktsanzeige mit Phenolphthalein (visuell).

‡ Die Lösungen wurden durch Verdünnung der unbestimmten U(NO₃)₄-Lösung mit bekannter Säure hergestellt.

Die direkte Bestimmung der freien Säure im Purex-Extraktionsmittel n-Tributylphosphat, verdünnt mit Dodecan, ist nach diesem Verfahren nicht möglich. Die Endpunktsanzeige durch Phenolphthalein ist in Anwesenheit von n-TBP gestört. Die Ergebnisse liegen zu hoch. In Tabelle VII sind die Versuche zusammengestellt, bei denen mit gesättigter wäßriger Cäsiumchlorid-Lösung mehrmals gestript wurde.

Der Gehalt an freier Säure in den organischen Proben wurde aus dem Gehalt in den Ansatzlösungen und dem Gehalt in den anorganischen Phasen nach der Extraktion mit 20 V% n-TBP-Dodecan berechnet.

TABELLE VII

Probe		Analyse	
UO ₂ ²⁺ mÄq	H ⁺ errechnet, mÄq	H ⁺ gefunden,* mÄq	relative Standardabweichung
—	0,070	0,069	~2%
—	0,374	0,369	~1%
0,30	0,059	0,058	~5%
0,15	0,340	0,341	~2%

* Endpunktsanzeige mit Phenolphthalein (visuell).

Zur Überprüfung des Einflusses von Eisen(III) auf die Bestimmung wurden zwei 0,05m Eisen(III)-Ammoniumsulfat-Lösungen hergestellt, die 0,49m bzw. 2,58m an freier Salpetersäure waren. Die Titrationsergebnisse zeigten, daß die Methode durch Eisen(III) in diesen Konzentrationen nicht gestört wird.

DISKUSSION

Auf Grund der genannten Schwierigkeit bei der Herstellung von Plutonium(IV)-nitrat-Lösungen mit genau bekanntem Säuregehalt beschränken wir uns für die Beurteilung der Genauigkeit auf folgende Schlüsse: (a) Analogie mit den Titrationen der genau bestimmten Plutoniumsulfat-Lösungen; (b) wenn die Hydrolyse die Bestimmung beeinflussen würde, müßte bei Anwendung von unterschiedlichen Probevolumina und variierten H⁺/Pu-Verhältnissen der Hydrolyseeinfluß in den Ergebnissen sichtbar werden; das ist nicht der Fall, wie aus Tabelle II zu ersehen ist; (c) das Verfahren wurde mit der Jodsäure-Methode¹⁷ verglichen und zeigt gute Übereinstimmung, wie die Werte der Tabelle II zeigen.

Ganz ähnlich liegt die Situation bei der Bestimmung der freien Säure in Uran(IV)-nitrat-Lösungen. Darüberhinaus besteht beim Uran(IV) die Möglichkeit, daß während der Titration eine teilweise Oxidation zum Uran(VI) eintritt, wodurch die Säurebestimmung verfälscht würde. Versuche mit 2-Propanol, welches über Natronlauge und Eisen(II) destilliert wurde, und Einleiten von Stickstoff während der Titration bestätigten jedoch diesen Verdacht nicht. Wurden die Titrationen unter Kühlung durchgeführt (5°), so zeigte sich im Gegenteil eine kleine Erhöhung des Natriumäthylatverbrauches.

Zur Erkennung des Äquivalenzpunktes fanden wir Phenolphthalein-Indikator am geeignetsten, obwohl der Farbumschlag nur kurze Zeit (20 sec) anhält und dadurch die Gefahr des Übertitierens gegeben ist. Die gute Übereinstimmung der visuell bestimmten Ergebnisse mit denen, die mit dem Kolortitrator von Metrohm und der photometrischen Titriereinrichtung von Radiometer ausgeführt wurden, sowie die Reproduzierbarkeit von ca. 1%, erweisen die gewählte Methode jedoch als hinreichend genau.

Versuche mit einer Leitfähigkeits-Meßzelle von Radiometer erwiesen sich als wenig geeignet, da eine sichere Endpunktserkennung stark vom Wassergehalt im System, d.h. vom Probenvolumen abhängig ist.

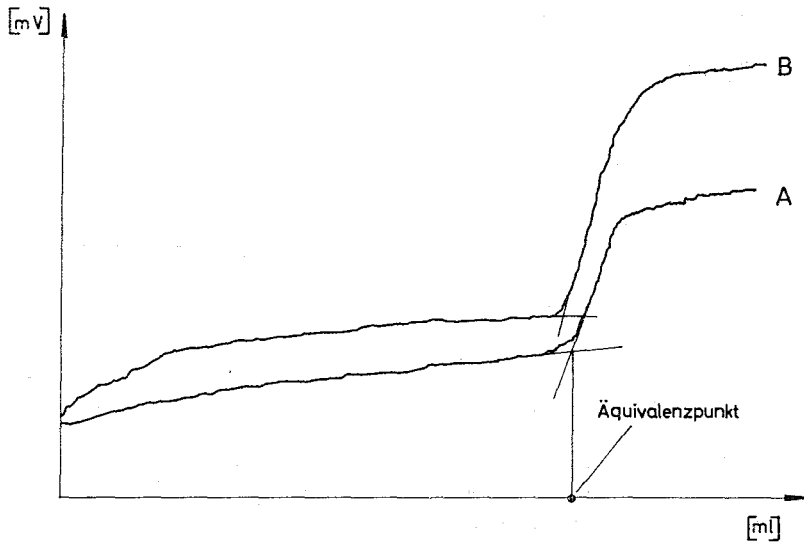


ABB. 1.—(A) Titrationskurve eines Metrohm-Kolortitrators, 1 mV/mm.
(B) Titrationskurve eines Radiometer-Kolortitrators, 1 mV/mm.

Abbildung 1 zeigt typische Titrationskurven, wie sie bei Verwendung des Radiometer- und Metrohm-Kolortitrators erhalten werden. Die relativ kleinen Sprünge am Äquivalenzpunkt sind auf die starken Trübungen der Lösungen zurückzuführen.

In der Abb. 2 ist der Titrationsverlauf, wie er bei Verwendung einer Glaselektrode S-30050/17 und einer Kalomelelektrode S-30080/17 der Fa. Schott erhalten wird, dargestellt. Die zweite Kurve der Abb. 2 zeigt den Verlauf mit einer Einstabmeßkette

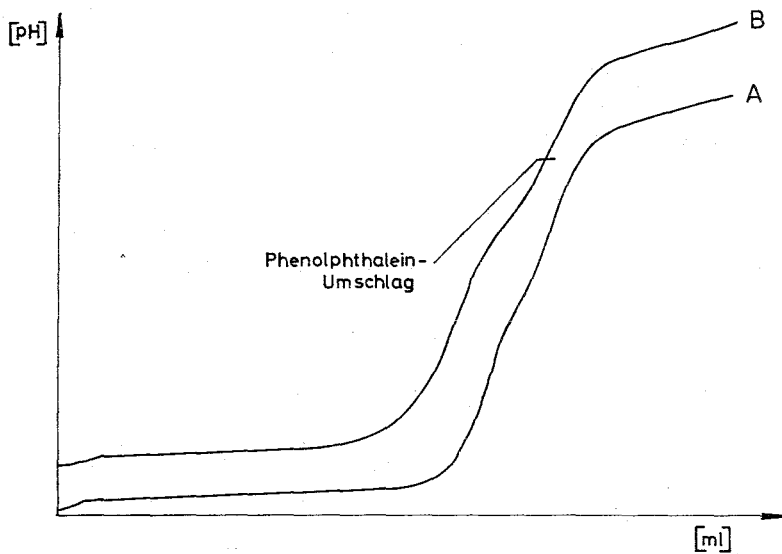


ABB. 2.—(A) Titrationskurve mit Glas- und Kalomel-Elektroden; [Elektrolytschlüssel $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in CH_3OH ; Fa. Schott].
(B) Titrationskurve mit Einstabmeßkette UX (Fa. Metrohm).

UX von Metrohm. Die verwendeten Elektroden zeigten schon nach kurzem Gebrauch in 2-Propanol Funktionsstörungen, die sich durch unscharfen Umschlag und erhöhten Titrationsmittelverbrauch bemerkbar machten. Wahrscheinlich ist es jedoch möglich durch geeignete Auswahl und spezielle Behandlung Elektroden zu finden, die für die Methode geeignet sind.

Wir danken Herrn Prof. Dr. F. Baumgärtner für die Anregung zu dieser Arbeit. Herrn U. Lamek danken wir für seine wertvolle Mitarbeit bei den Experimenten. Herrn Dr. B. Kanellakopulos und Herrn Dr. E. Schwind haben wir für die Herstellung des Plutonium(III)-chlorid, bzw. der Uran(IV)-nitrat-Lösungen zu danken.

Summary—A method for the determination of free acid in the presence of plutonium, uranium and thorium is described. Since the actinides easily undergo hydrolysis, the titration is performed in a non-aqueous system (2-propanol). Plutonium, uranium and thorium are precipitated as double salts by the addition of caesium chloride. Sodium ethoxide is used as titrant, with phenolphthalein serving as a visual indicator. A photometric titrator has also been tested.

Résumé—On décrit une méthode pour le dosage d'acide libre en présence de plutonium, uranium et thorium. Etant donné que les actinides sont aisément hydrolysables, le titrage est effectué dans un système non aqueux (2-propanol). Le plutonium, l'uranium et le thorium sont précipités à l'état de sels doubles par l'addition de chlorure de caesium. On utilise l'éthoxyde de sodium comme agent de titrage, la phénolphthaléine servant d'indicateur visuel. On a aussi essayé un appareil de titrage photométrique.

LITERATUR

1. A. Brunstad, *Ind. Eng. Chem.*, 1959, **51**, 39.
2. I. M. Kolthoff und C. Rosenblum, *Acid-base Indicators*, Macmillan, New York, 1946.
3. C. Rodden, *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*, S. 209, 214–216. McGraw-Hill, New York, 1950.
4. G. L. Booman, M. C. Elliot, R. B. Kimball, F. O. Cartan und J. E. Rein, *Anal. Chem.*, 1958, **30**, 284.
5. J. A. Ryan, J. R. D. Sanderson und D. Winsor, *U.S. At. Energy Comm. Rept.*, SCS/R-378, 1955.
6. R. A. Schneider und M. J. Rasmussen, *U.S. At. Energy Comm. Rept.*, HW/53368, 1959.
7. S. Ahrlund, *Tech. Rep. Eurochemic Mol.*, ETR-74, 1960.
8. O. Menis, D. L. Manning und G. Goldstein, *U.S. At. Energy Comm. Rept.*, ORNL-2178, 1956.
9. R. L. Moore und H. R. Schmidt, *U.S. At. Energy Comm. Rept.*, HW/14603, 1949.
10. H. Motojima und K. Izawa, *Anal. Chem.*, 1964, **36**, 733.
11. J. L. Pflug und F. L. Miner, *Anal. Chim. Acta*, 1960, **23**, 362.
12. Reprocessing Plant, Windscale, G.B., Eurochemic Mol., Belgien, Privatmitteilung.
13. Z. I. Dizdar und I. D. Obrenovic, *Anal. Chim. Acta*, 1959, **21**, 560.
14. J. Mashall und A. Bar-Nun, *ibid.*, 1963, **29**, 22.
15. K. A. Kraus und J. R. Dam, *U.S. At. Energy Comm. Rept.*, CN-2831, 1946; CL-P-432, 1945; CLP-P-449, 1949.
16. M. E. Smith, *U.S. At. Energy Comm. Rept.*, LA-1846, 1955.
17. W. Bähr und D. Thiele, *Kernforschungszentrum, Karlsruhe, Rept.* KFK-499, 1966.
18. D. Thiele und W. Bähr, *ibid.*, KFK-503.
19. N. Damien und P. Cauchetier, *Anal. Chim. Acta*, 1968, **41**, 483.
20. H. Vogg, *Kernforschungszentrum, Karlsruhe, Rept.* KFK-622, 1967.
21. K. A. Kraus und J. R. Dam, *The Transuranium Elements*, S. 528. National Nuclear Energy Series: IV-14B. McGraw-Hill, New York, 1949.
22. *Idem, ibid.*, S. 466.
23. W. Bähr und D. Thiele, Veröffentlichung in Vorbereitung.
24. W. W. Sabol und B. F. Rider, *U.S. At. Energy Comm. Rept.*, KAPL-1477, 1956.
25. Report of the Chemistry and Chemical Engineering Section for May–July 1954, *U.S. At. Energy Comm. Rept.*, KAPL-1159, S. 73.
26. O. J. Wick, *Plutonium Handbook*, Vol. 1, S. 364, 377–378. U.S. At. Energy Comm. Division of Technical Information.

27. E. Staritzky und A. L. Truitt, *U.S. At. Energy Comm. Rept.*, AECD-3017, 1950.
28. C. E. Pietri, *Anal. Chem.*, 1962, **34**, 1604.
29. A. W. Wenzel und C. E. Pietri, *ibid.*, 1963, **35**, 1324.
30. B. Kanellakopulos, Kernforschungszentrum, Karlsruhe, unveröffentlicht.
31. E. Schwind, *Schneller-Brüter-Bericht* Nr. 242. Kernforschungszentrum, Karlsruhe.
32. J. Kasper, *Dissertation*, John Hopkins University, Baltimore, 1941.
33. K. A. Kraus und F. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3901.
34. J. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1949, S. 275.
35. K. A. Kraus und J. R. Dam, *op. cit.*,²¹ S. 466.