

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

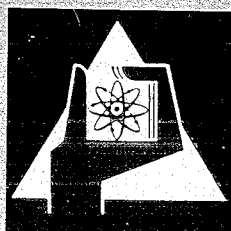
Januar 1970

KFK 1133

Institut für Heiße Chemie

Bestimmung der freien Säure in Plutonium (IV)-Lösungen

D. Thiele, W. Bähr



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Januar 1970

KFK 1133

Institut für Heiße Chemie

Projekt Schneller Brüter

Bestimmung der freien Säure in Plutonium (IV)- Lösungen

D. Thiele u. W. Bähr

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



Zusammenfassung:

Die Bestimmung der freien Säure in salpetersauren, bis zu 0,5 M Plutonium (IV)- Lösungen wird beschrieben. Pu^{4+} wird mit Hg zu Pu^{3+} reduziert. Reagenz und Reaktionsprodukte brauchen vor der acidimetrischen Titration nicht abgetrennt zu werden. Ein 10-facher Uranüberschuß stört nicht. Pu (VI) darf nicht in großen Mengen anwesend sein. Die relative Standardabweichung beträgt 0,4 - 1 %.

Summary:

The determination of free acid in nitric acid solutions of Plutonium (IV) (up to 0,5 M) is described. Pu^{4+} is reduced to Pu^{3+} with mercury. Separation of reagents and reactionproducts is not needed before acidimetric titration. Uranium in a ratio of 10 to Plutonium does not interfere. Pu (VI) in larger amounts should not be present. Relative standard deviation is 0,4 - 1 %.



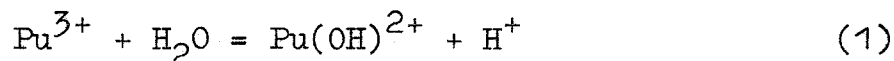
Die Bestimmung der freien Säure in Plutonium (IV)-Lösungen höherer Konzentration (z.B. 0,5 M) stößt wegen der starken Hydrolyse auf erhebliche Schwierigkeiten.

Grundsätzlich können drei Wege zur Eliminierung der Hydrolyse des Pu^{4+} besprochen werden.

- 1.) Abtrennung des Plutoniums durch Fällung oder Ionenaustausch.
- 2.) Komplexierung der Pu^{4+} -Ionen.
- 3.) Überführung in eine nicht hydrolysierende Wertigkeitsstufe.

Einen Überblick über die Methoden der ersten beiden Gruppen geben W. BÄHR und D. THIELE (1) sowie H. SCHMIEDER und E. KUHN (2). Zur dritten Gruppe berichtet H. VOGG (3) über eine Methode, bei der das Plutonium mit Mangandioxid in die sechswertige Stufe überführt wird, neben der die Bestimmung der freien Säure ohne merkbare hydrolytische Störungen möglich ist. Im folgenden soll ein neues Verfahren beschrieben werden, das sich - nach Reduktion des vierwertigen Plutoniums mit Quecksilber - die nur schwache Hydrolyse des Pu^{3+} -Ions zunutze macht.

Für die Hydrolysekonstante der Reaktion

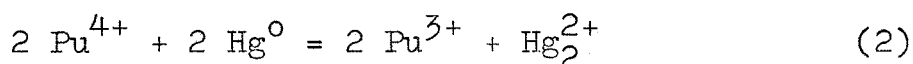


fanden KRAUS und DAM (4) $p_k = 7,3$ bei einer ionalen Konzentration zwischen 0,024 und 0,069. Die ihrer Rechnung zugrundeliegende Titrationskurve zeigt, daß die freie Säure gut neben Pu^{3+} titrierbar ist und daß eine geringe Oxidation zu Pu^{4+} erst nach dem Äquivalenzpunkt der Säuretitration bei $p_H 6,3$ auftritt. Bei diesen Versuchen lag aber die Pu-Konzentration unter dem analytisch geläufigen Bereich, während wir die Bestimmung der freien Säure in bis zu 0,5 M Plu-

tonium - Lösungen anstrebten. Wenn dieses Verhalten von Pu^{3+} bei der Bestimmung der freien Säure von Pu^{4+} -Lösungen ausgenutzt werden soll, muß bei der Reduktion des Plutoniums darauf geachtet werden, daß die Konzentration der H-Ionen nicht verändert wird. Diesen Bedingungen genügen die elektrochemische Reduktion mit Metallen oder Metallionen. Bei der ersten Methode kann die Selektivität durch Kontrolle des Kathodenpotentials leicht erreicht werden. Wegen des für eine Routinemethode zu großen Apparate- und insbesondere Zeitaufwandes haben wir diesen Weg vorerst nicht verfolgt. Die Einschränkungen der Reduktion mit Metallen ergeben sich aus der Tatsache, daß deren Oxidationsprodukte hydrolysieren (Al) oder daß auch Wasserstoffionen reduziert werden können (Cd, Zn). Werden Metallstäube angewendet, besteht außerdem noch die Gefahr des Säureverbrauchs durch anhaftendes Oxid. Bei Metallionen wie Ti^{3+} oder Cr^{2+} kommt noch die zu negative Lage der Redoxpotentiale hinzu.

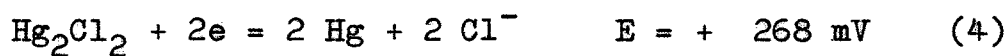
Quecksilber hat neben dem Fehlen dieser Nachteile den Vorzug, daß es durch Schütteln leicht in eine fein verteilte, von Oxidschichten freie Form gebracht werden kann, wodurch sich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

Die Gesamtreaktion, die in salpetersaurem Milieu verlaufen soll, führt wegen des vorhandenen Überschusses an Quecksilber immer nach Gl. 2 zu einwertigem Quecksilber.



Zur Beurteilung der Möglichkeiten der Reduktion werden die unten zusammengestellten Standardpotentiale der infrage kommenden Reaktionen herangezogen. Wegen der Unkenntnis der Kinetik der Reaktion nach Gl. 2

wurden die nachstehenden Überlegungen nur als Orientierungshilfe angesehen, ohne quantitative Schlüsse daraus zu ziehen.



Für eine Reaktion nach Gl. 2 entnimmt man eine Potentialdifferenz von nur 271 mV, für die sich nach der Nernstschen Gleichung der Quotient $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ zu etwa 3×10^{-4} berechnet. Das verbleibende Pu^{4+} würde bei der Titration dann laufend durch Hydrolyse aus dem Redoxgleichgewicht entfernt werden, wodurch sich das Redoxpotential entsprechend der neuen Konzentration an Pu^{4+} auf einen neuen Wert einstellt. Dieser läge wegen der sehr geringen Löslichkeit des Plutonium-(IV)-hydroxids noch negativer als das Standardpotential der Gl. 3, d.h. es könnte, sofern keine kinetische Hemmung der Redoxreaktion vorliegt, zu einer Rückoxidation des Pu^{3+} kommen. Dem kann durch Zugabe von Cl^- -Ionen, d.h. durch Ausfällung von Hg_2Cl_2 begegnet werden, wodurch das Redoxpotential des Paares $\text{Hg}_2^{2+}/2 \text{ Hg}^0$ drastisch vermindert wird (Gl. 4). Unter diesen Bedingungen errechnet sich für $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ ein Wert von etwa 10^{-13} . Da in Gl. 2 keine H^+ -Ionen eingehen, bleibt der Quotient während der acidimetrischen Titration konstant, solange das Puffergebiet der Plutonium (III)-hydroxidfällung nicht erreicht wird. Auf diese Weise kann also eine weitgehende Eliminierung des störenden Plutoniums bewirkt werden. Wir haben unsere Bestimmungen der freien Säure diesen Überlegungen entsprechend in salpetersauren Lösungen in Gegenwart von metallischem Quecksilber und einem Überschuß (bezogen auf das entstehende Hg_2^{2+}) an KCl ausgeführt. Zur Kontrolle des Reduk-

tionsverlaufes haben wir die Potentialänderung des Systems in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Das in Abb. 1 wiedergegebene E, t- Diagramm zeigt, daß die Reaktion einen schleppenden Verlauf hat, was offensichtlich auf die Bildung eines grauen, das blanke Quecksilber abschirmenden Belages zurückzuführen ist. Dieser kann auch durch sehr hohe Drehzahlen des Magnetrührers nicht wirksam aufgerissen werden, sodaß das metallische Quecksilber von der weiteren Einwirkung auf die Lösung ausgeschlossen bleibt. Diese Schwierigkeit konnte durch intensives Schütteln mittels eines schnellaufenden Exzentermischers umgangen werden. In diesem Fall wird das Ende der Reduktion schon nach einigen Minuten erreicht.

Aus der Titrationskurve (Abb. 2) ist ersichtlich, daß die einzelnen Stufen sehr gut getrennt werden. Nach dem Äquivalenzpunkt der Neutralisation der freien Säure ($p_H = 4,3$) beginnt das Puffergebiet der Pu(III)- Fällung ($p_H = 6$). Bei sehr kleinen Plutoniumkonzentrationen wird der Bereich für die Hydroxidfällung von Pu (III) ebenfalls sehr klein, so daß eine Trennung bzw. Auswertung der beiden Stufen etwas schwieriger wird. Dann werden aber auch so kleine Quotienten Pu^{3+} / H^+ erreicht, daß dadurch nur ein geringer Fehler bei der Bestimmung der freien Säure entsteht.

Eine Störung der Titration der freien Säure durch Hydrolyse von Hg_2Cl_2 ist, wie aus der Kurve (Abb.2) weiter hervorgeht, nicht gegeben. Die Ausfällung von Quecksilberoxid beginnt erst bei p_H -Werten größer als 8.

Bei sechs Bestimmungen an Proben, die 0,1 M an Plutonium und 2,2 M an Salpetersäure waren, wurde mit

diesem Verfahren eine relative Standardabweichung von 0,4 % erreicht. Der Fehler gegenüber der Bestimmung nach der Jodsäure-Methode (1) betrug - 0,3 %.

Der Einfluß von Uran auf die Bestimmung.

Wenn man das Verfahren auf Lösungen ausdehnen will, die auch Uran enthalten, so muß man fordern, daß erstens die Hydrolyse des UO_2^{2+} zurückgedrängt wird, und daß zweitens unter den oben gegebenen Reduktionsbedingungen kein U^{4+} entsteht, das nicht nur erheblich stärker hydrolysiert, sondern bei seiner Entstehung auch H^+ -Ionen verbraucht. Die Hydrolyse des sechswertigen Urans kann durch Komplexierung mit Sulfationen (5) leicht in dem erforderlichen Maße herabgesetzt werden. Damit ist auch eine negative Verschiebung des Potentials des $\text{Pu}^{4+} - \text{Pu}^{3+}$ -Paares verbunden, die jedoch die vollständige Reduktion des vierwertigen Plutoniums nicht berührt, weil die Potentialdifferenz zum $\text{Hg}^0 - \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Paar immer noch etwa 470 mV beträgt, woraus sich für den Quotienten $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ 10^{-8} errechnet. Nach Lage des Standardpotentials der Reaktion nach Gl. 4 entsteht unter den gegebenen Bedingungen auch U^{4+} . Versuche zeigten, daß die Reduktion aber relativ langsam verläuft. Wählt man die Acidität der zu reduzierenden uran-plutoniumhaltigen Titrierlösung kleiner als 0,15 M und beschränkt die Reduktionszeit auf 5 Minuten, so zeigen die Ergebnisse an Proben, bei denen das Verhältnis U/Pu etwa 10 betrug, keine Abweichung gegenüber den ohne Uranzusatz erhaltenen Werten. Bei einer Reduktionszeit von 10 Minuten wurden hingegen nur 95 % und nach 30 Minuten nur noch 85 % der ursprünglich vorhandenen freien Säure gefunden.

Diskussion der Ergebnisse.

Bei Proben, die etwa 0,1 M an Plutonium waren, deckt sich die erreichte relative Standardabweichung (0,4%) mit der bei solchen automatischen Titrationen überhaupt erreichbaren. Die Übereinstimmung mit der Jodsäure-Methode (1) ist innerhalb dieser Grenze vollständig. Bei der Bestimmung der freien Säure in Proben, die 0,5 M an Plutonium waren, betrug die relative Standardabweichung 1,0%, die Abweichung von der Jodsäure-Methode -1,9 %. Es kann angenommen werden, daß eine gewisse Hydrolyse, die die Streuung der Resultate beeinflußt, in keinem Falle vermeidbar ist. Wenn die bei hohen Plutoniumkonzentrationen auftretende und eine Standardabweichung von etwa 1 % mitbewirkende Hydrolyse in gleichem Maße bei kleineren Plutoniumkonzentrationen (z.B. 0,1 %) stattfindet, so ist ihre Auswirkung in einem Endergebnis mit höherer Standardabweichung nicht mehr feststellbar. Die eindeutig negative Abweichung (-1,9 %) von der Jodsäure-Methode wird auf die mit zunehmender Plutoniumkonzentration wahrscheinlicher werdende Hydrolyse bei der Jodsäure-Methode zurückgeführt. Diese Annahme wird durch die vergleichende Wertung von Säurebestimmungen unterstützt, die H. SCHMIEDER u. E. KUHN (2) nach einem, von unserem unabhängigen, Verfahren ausgeführt hat. Nach diesen Erwägungen können die Resultate nach der Quecksilbermethode, im Sinne der Definition der freien Säure von BOOMAN (7), als die richtigeren betrachtet werden.

Die Titrationen wurden mit einem registrierenden Titratoren (Metrohm E 473 und E 425) unter Verwendung einer 5 ml - Kolbenbürette ausgeführt. Die Ablesegenauigkeit betrug bei 2 ml Titrationsvolumen 0,2 %. Zum Aliquotieren wurden Mikroliterpipetten benutzt.

Herstellung der Probelösungen.

Die Plutoniumlösungen wurden durch Auflösen von metallischem Plutonium in HCl und nachfolgenden Abrauchen mit HNO_3 erhalten. Die freie Säure dieser Lösungen wurde nach der Jodsäure-Methode (1), das Plutonium durch α -Zählung bestimmt.

Lsg. 1 2,125 M HNO_3 (aus 3 Bestimmungen, $\epsilon = 0,6 \%$)
0,105 M Pu (NO_3)₄

Lsg. 2 2,695 M HNO_3 (aus 3 Bestimmungen, $\epsilon = 0,6 \%$)
0,500 M Pu (NO_3)₄

Ausführung der Titrationsen.

Um einen guten Kontakt des Quecksilber mit der Probelösung zu gewährleisten, soll das Volumen der zu reduzierenden Lösung bei Verwendung von Gläsern mit 2 cm \varnothing mindestens 1 ml betragen. Des weiteren soll deren Acidität zur Vermeidung einer Hydrolyse des vierwertigen Plutoniums größer als 0,05 M sein, andererseits aber auch unter etwa 1 M liegen, um eine Oxidation des Quecksilbers durch salpetrige Säure, entstanden durch α -Radiolyse der Salpetersäure, auszuschließen.

Ein Aliquot der Probe wird in ein Schraubdeckelglas pipettiert. Nach Zugabe von 0,2 ml 1 M Kaliumchloridlösung wird mit Wasser, bei Proben, deren Acidität kleiner als 0,05 M ist, mit einer bekannten Menge einer etwa 0,05 M Salpetersäure auf etwa 1 ml aufgefüllt. (Bei der Berechnung ist die eventuell zugegebene Säure selbstverständlich abzuziehen). Man fügt ungefähr 0,2 ml Quecksilber zu und schüttelt das verschlossene Glas nicht länger als 5 Minuten intensiv auf einem Exzentermischer. Zur Titration wird das Volumen mit Wasser auf etwa 5 ml erhöht. Eine vorherige Abtrennung des Quecksilber ist nicht

erforderlich. Enthält die Probe auch Uran, so wird soviel einer 4 M $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ - Lösung zugegeben, daß letzteres sich in mindestens 1,5 fachem Überschuß gegenüber Uran befindet.

Ergebnisse.

Es wurden 14 Bestimmungen in Abwesenheit und 4 Bestimmungen in Gegenwart von Uran ausgeführt (Tab. 1 - 3).

Die relative Standardabweichung der Proben 1 - 6 beträgt danach = 0,3 %, der für die Proben 7 - 10 = 0,4 % und der für die Proben 11 - 18 = 1,0 %.

Herrn E. Hamburger und K. Flory danken wir für die sorgfältige Durchführung der Versuche.

Literatur

- 1) BÄHR, W., THIELE, D., KFK 499 (1966).
- 2) SCHMIEDER, H., KUHN, E., Talanta 16 (1969) 691.
- 3) VOGG, H., KFK 622 (1967).
- 4) KRAUS, K.A., DAM, J.R., The Transuranium Elements,
SEABORG, KATZ, MANNIG, Eds., IV, 14 B, Part I
(1949) 528.
- 5) MOTOJIMA, K., IZAWA, K., Analytic. Chem. 36
(1964) 733-35.
- 6) BOOMAN, G.L., ELLIOTT, M.C., KIMBALL, R.B., CARTAN, F.,
REIN, J.E., Analytic. Chem. 30 (1958) 284.

Tabelle 1

Gegeben 2,215 M H⁺, 0,105 M Pu

Nr.	H ⁺ (frei) gef.; mM	relative Abweichung v. Mittel
1.	2,125	+ 0,2 %
2.	2,125	+ 0,2 %
3.	2,115	- 0,3 %
4.	2,110	- 0,5 %
5.	2,125	+ 0,2 %
6.	<u>2,125</u>	+ 0,2 %
Mittelwert 2,121		

Tabelle 2

Gegeben 2,125 M H⁺, 0,105 M Pu, 1,03 M U

7.	2,110	- 0,1 %
8.	2,125	+ 0,7 %
9.	2,110	- 0,1 %
10.	<u>2,105</u>	- 0,4 %
Mittelwert 2,113		

Tabelle 3

Gegeben 2,695 M H⁺, 0,500 M Pu

11.	2,650	- 0,2 %
12.	2,665	- 0,8 %
13.	2,675	- 1,1 %
14.	2,600	- 1,7 %
15.	2,635	- 0,4 %
16.	2,645	- 0,2 %
17.	2,620	- 0,1 %
18.	<u>2,680</u>	- 0,1 %
Mittelwert 2,645		

Abb. 1 Potentialverlauf bei der Reduktion von Pu^{4+} durch Hg in 0,05M HNO_3 bei Anwesenheit von Cl^-

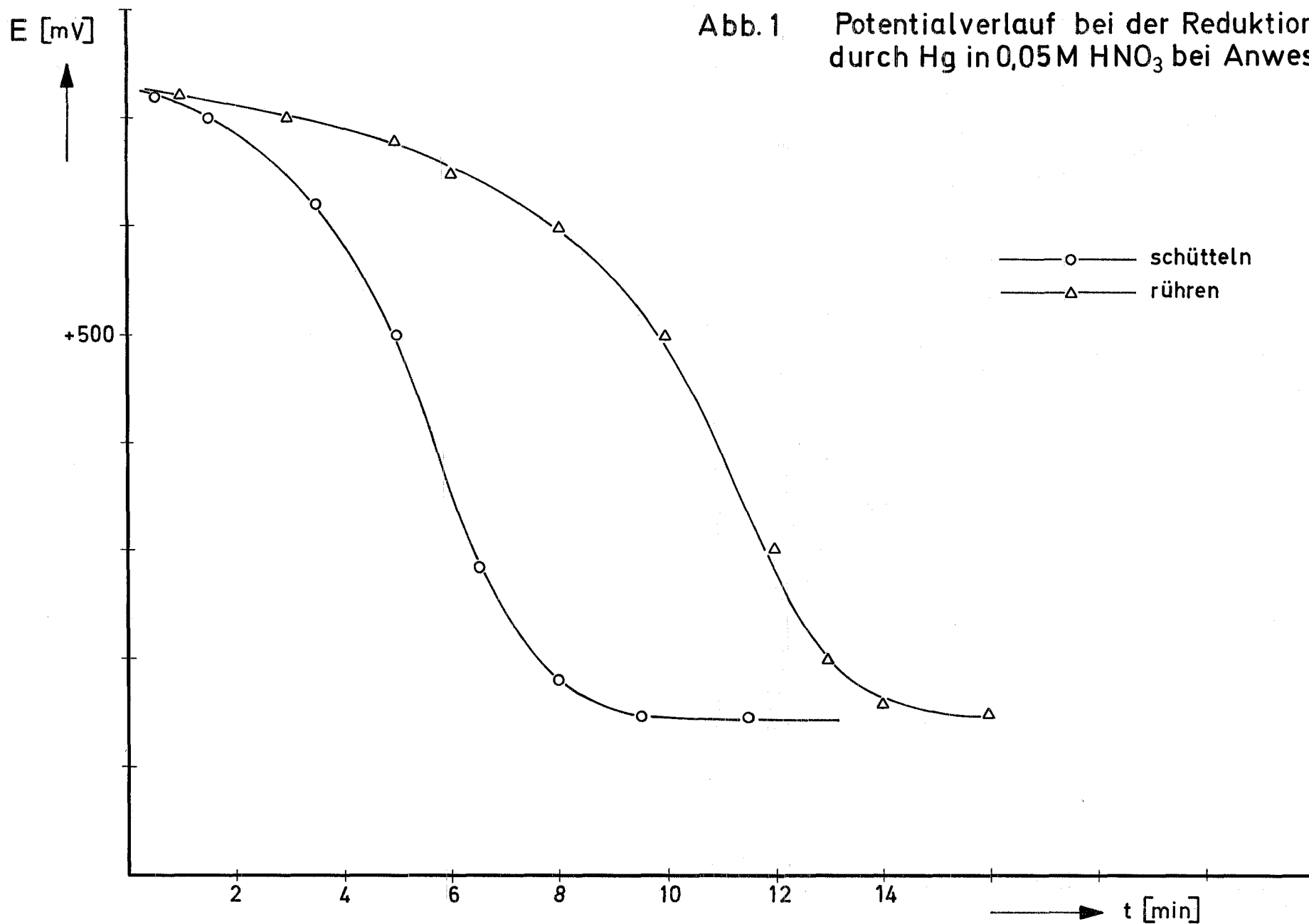


Abb. 2 Potentiometrische Titration einer salpetersauren Pu-(III)-Lösung

