

## Untersuchung stark verdünnter Cer(IV)-Lösungen mit Hilfe von $^{144}\text{Ce}$

VON CHRISTO DAIEV

Mit 4 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

$\text{Ce}^{144}$  wird als markiertes Atom bei der Untersuchung stark verdünnter Lösungen ( $1,10^{-3}$  bis  $1,10^{-9}$  n) von Cerium(IV) verwendet. Es wird aus den Zerfallsprodukten von  $\text{U}^{235}$  durch Extraktion mittels bis(2-äthyl, hexyl)-Phosphorsäure in 10 n Salpetersäure isoliert.

Die Reduktion des Cerium(IV) durch Wasser im überchlor-, salpeter- und schwefelsaurem Medium wurde mittels dieses Isotops verfolgt. Im Zusammenhang mit der analytischen Bestimmung geringer Cerium-Mengen wurde eine Konzentrationsgrenze für die Stabilität der Cerium(IV)-Lösungen in verschiedenen Säuren definiert. Der Gang der Reduktionskurven von Cerium(IV) unterstützt die Annahme eines radikalischen Reaktionsmechanismus. Es ist anzunehmen, daß zwischen dem Verhalten des Cerium(IV) in stark verdünnter Lösung und unter Einwirkung von radioaktiven Strahlungen eine Analogie besteht.

### Einleitung

Die wichtigsten Bestimmungsverfahren des Cer beruhen auf der oxydierenden Wirkung des Cer(IV)-Ions. Es ist weiterhin bekannt, daß die stark verdünnten Cer(IV)-Lösungen nicht stabil sind. Thermodynamische Untersuchungen von CUNNINGHAM<sup>1)</sup> zeigen, daß es sich dabei um eine Redox-Reaktion zwischen dem Cer(IV)-Ion und Wasser handelt. In der Literatur findet man keine Angaben über die Geschwindigkeit dieser Reaktion in verschiedenen Säuren. Um geringere Mengen des Cer bestimmen zu können, stellten wir uns das Ziel, die Stabilität stark verdünnter Cer(IV)-Lösungen (bis  $1 \times 10^{-9}$  normal) im perchlor-, salpeter- und schwefelsaurem Medium zu untersuchen. Als markiertes Atom verwendeten wird  $\text{Ce}^{144}$ .

### Experimentelles

Die Reduktion des Cer(IV) wurde durch Extraktion mittels Di(2-äthyl-hexyl)-phosphorsäure verfolgt. Die Verteilungskoeffizienten des Cer(IV)- und Cer(III)-Ions in Salpeter-

<sup>1)</sup> B. B. CUNNINGHAM, XVII. Intern. Kongreß für theor. u. prakt. Chemie (1959) T. I. Moskau 1963, S. 104.

säure sind von der Säurekonzentration abhängig (Ce(IV): 1 n HNO<sub>3</sub>—1000; 10 n—10,000; Ce(III): 1 n HNO<sub>3</sub>—0,01, 10 n HNO<sub>3</sub>—0,1<sup>2)</sup><sup>3)</sup>). Das bedeutet, daß im salpetersaurem Medium Ce(IV)-Ionen praktisch quantitativ extrahiert werden. Die Cer(III)-Ionen verbleiben in der wäßrigen Phase. Unter geeigneten Versuchsbedingungen liefert die Verteilung von Cer<sup>144</sup> zwischen organischer und wäßriger Phase das Konzentrationsverhältnis von Cer(IV)/Cer(III).

Die Konzentration des Cer(III) vor der Oxydation wurde gravimetrisch (CeO<sub>2</sub>) und des Cer(IV) nach der Oxydation potentiometrisch mit Wasserstoffperoxyd bestimmt. Die Oxydation wird im stark saurem Medium mit Ozon durchgeführt.

## Chemikalien und Lösungen

Wegen der niedrigen Cer-Konzentration mußte besonders auf die Reinigung der Chemikalien und des Cer<sup>144</sup>-Isotops geachtet werden.

### 1. Reinigung des Wassers

Das einmal destillierte Wasser enthält viele Elemente in Konzentrationen bis zu 10<sup>-5</sup>%, sowie organische Verbindungen. Die Reinigung wurde in folgender Weise durchgeführt: Mittels zwei 50-cm-Ionenaustauschersäulen (1. Kationit, 2. Anionit) wird das Wasser von anorganischen Verunreinigungen befreit. Die organischen Verunreinigungen wurden mit Ozon oxydiert. Es folgten 2 Destillationen in einer Quarzapparatur.

### 2. Reinigung der Säuren

#### a) Reinigung der Schwefelsäure

Schwefelsäure z. A. von Merck (Garantieschein: Cl<sup>-</sup> 0,00006%; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0,0002%; Schwermetalle 0,0002%; KMnO<sub>4</sub> reduzierende Stoffe 0,0002%) wurde zweimal in Quarzapparaten unter schwachem Vakuum destilliert.

#### b) Reinigung der Salpetersäure

Die Reinigung der Salpetersäure ist ein sehr schwieriges Problem. Die Ursachen dafür sind: 1. Ionenaustauschmethoden sind nicht verwendbar. 2. Die Salpetersäure löst Metallionen aus den Glaswänden heraus (bis 10<sup>-4</sup>%). 3. Es bilden sich Stickstoffoxide, die Cer(IV) reduzieren können.

Die Untersuchungen zeigten, daß es bequemer ist, die Salpetersäure aus Stickstoffoxiden und nach Punkt 1 gereinigtem Wasser zu gewinnen, als die Salpetersäure z. A. zu destillieren.

### 3. Reinigung des Extraktionsmittels

Die Reinigung der Di(2-Äthyl-hexyl)-phosphorsäure wurde nach PEPPARD und Mitarbeiter durchgeführt<sup>2)</sup><sup>3)</sup>).

### 4. Reinigung des Cer<sup>144</sup>

Die zur einwandfreien Messung notwendige Radioaktivität erreicht man durch Zugabe von 10<sup>-9</sup>—10<sup>-10</sup> g Cer<sup>144</sup>. Nichtaktive Verunreinigungen sind für die durchgeführte Analyse

<sup>2)</sup> D. PEPPARD, G. W. MASSON, J. MAIER, u. W. DRISCOLL, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 334 (1957).

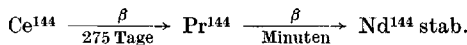
<sup>3)</sup> D. PEPPARD, G. W. MASSON u. S. MOLINE, J. Inorg. Nucl. Chem., S. 141 (1957).

ohne Bedeutung. Die Anwesenheit von radioaktiven Isotopen anderer Elemente, auch in sehr geringer Menge, kann zu großen Fehlern führen. Das benutzte  $\text{Ce}^{144}$  wurde aus jungen Zerfallsprodukten des Uran $^{235}$  isoliert. Es enthält etwas nicht aktives  $\text{Ce}^{140}$  und  $\text{Ce}^{142}$  und kleine Mengen  $\text{Ru}^{106}$  und  $\text{Eu}^{152-154}$ . Die Trennung des Cer von den letztgenannten Isotopen erreicht man in folgender Weise:

a)  $\text{Ru}^{106}$  wurde durch dreimaliges Abdampfen mit Perchlorsäure als Rutheniumtetroxid entfernt.

b) Die Abtrennung der Cerisotope von den Europiumisotopen wurde durch zweimalige Extraktion mit Di-(2-äthyl-hexyl)phosphorsäure in 10 normaler Salpetersäure durchgeführt. Die radiochemische Reinheit des  $\text{Ce}^{144}$  wurde am 400 Kanal- $\gamma$ -Spektrometer SA überprüft. Es wurde das Maximum von 134 keV benutzt, dabei erfolgten etwa 200–2000 Zerfälle pro Minute.

Die Messungen wurden 2 Stunden nach der Entnahme der aliquoten Teile von beiden Phasen durchgeführt. Diese Zeit genügt für die Einstellung des Gleichgewichts:



Nach der statistischen Bearbeitung der so gewonnenen Daten wurden die Verteilungskoeffizienten und das Verhältnis Cer(IV) zu Cer(total) berechnet (Abb. 1, 2, 3, 4). Da eine Reduktion des Cer(IV) durch Tageslicht beschleunigt wird, wurden die Lösungen in der Dunkelheit aufbewahrt. Die Extraktionen wurden bei rotem Licht durchgeführt.

### Diskussion

Die Abb. 1, 2, 3 erlauben es, interessante Besonderheiten der Redoxreaktion  $[\text{Ce(IV)}-\text{H}_2\text{O}]$  festzustellen. Besonders ist zu bemerken, daß bei Ver-

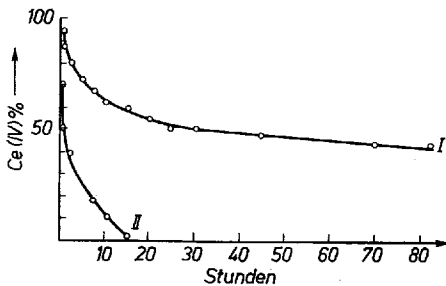


Abb. 1. Stabilität der Ce(IV)-Lösungen im 5 N  $\text{HClO}_4$  Medium: I— $1 \cdot 10^{-2}$  N Ce(IV); II— $1 \cdot 10^{-3}$  N Ce(IV)

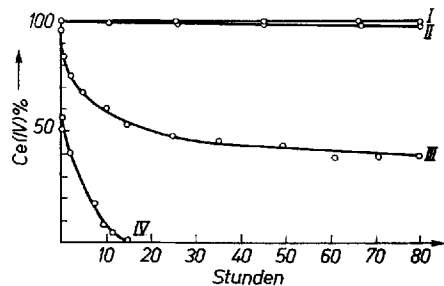
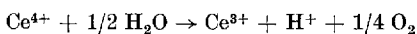


Abb. 2. Stabilität der Ce(IV)-Lösungen im 5 N  $\text{HNO}_3$  Medium: I— $5 \cdot 10^{-2}$  N Ce(IV); II— $5 \cdot 10^{-3}$  N Ce(IV); III— $5 \cdot 10^{-4}$  N Ce(IV); IV— $5 \cdot 10^{-5}$  N Ce(IV)

minderung der Cer(IV)-Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit größer wird. Diese Tatsache scheint der Reaktion von CUNNINGHAM



zu widersprechen, da nach ihr eine Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten ist.

Die Reduktionskurven des Cer(IV) lassen sich mit der Annahme erklären, daß bei der Reduktion des Cer(IV) freie OH-Radikale gebildet werden. Nach CHALLENGER und MASTERS<sup>4)</sup> können OH-Radikale Cer(III) oxydieren. Dann läßt sich die Reduktion des Cer(IV) in folgender Weise schreiben:



Die Oxydation durch OH-Radikale erfolgt nach folgender Gleichung:



Die nach (1) gebildeten OH-Radikale können auch miteinander reagieren:



Die Konzentration an Radikalen kann demnach durch zwei miteinander konkurrierenden Reaktionen abnehmen [(2), (3)]. Die Geschwindigkeit der Reaktion (2) hängt von der Reaktionsfähigkeit des entsprechenden Cer-Komplexes ab. Da wir zur Zeit noch keine quantitativen Daten über die Reaktionsgeschwindigkeiten der Cer(III)-Komplexe mit OH-Radikalen haben, können wir keine quantitative Erklärung der Reduktionskurven angeben. Neuere Angaben über die Geschwindigkeit des Elektronenaustausches zwischen Cer(IV) und Cer(III) zeigen, daß im schwefelsauren Medium die Geschwindigkeit der Reaktion des Cer(III) mit OH-Radikalen größer als im perchlorsauren Medium ist. Weiterhin verläuft die Reaktion (1) im schwefelsauren Medium langsamer als im perchlorsauren, weil im ersteren das Cer(IV) als stabiler Cer(IV)-Sulfat-Komplex vorliegt, im letzteren die Cer(IV)-Ionen jedoch direkt auf das Wasser einwirken können. Dies ist unseres Erachtens eine ausreichende Erklärung für die große Stabilität der stark verdünnten schwefelsauren Cer(IV)-Lösungen (s. Abb. 3). Im perchlorsauren Medium ist die Geschwindigkeit des Prozesses (1) groß und die des Prozesses (2) klein,

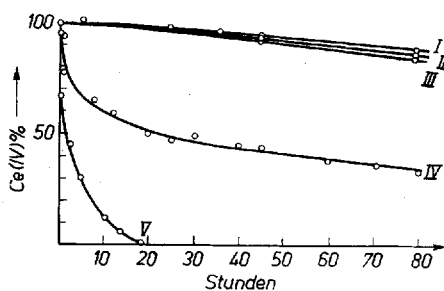


Abb. 3. Stabilität der Ce(IV)-Lösungen im  $5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  Medium: I  $1.10^{-3} \text{ N Ce(IV)}$ ; II  $1.10^{-4} \text{ N Ce(IV)}$ ; III  $1.10^{-5} \text{ N Ce(IV)}$ ; IV  $1.10^{-6} \text{ N Ce(IV)}$ ; V  $1.10^{-7} \text{ N Ce(IV)}$

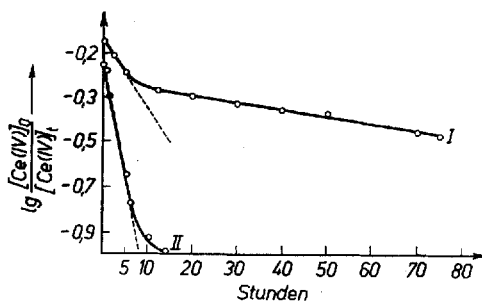


Abb. 4. Abhängigkeit des  $\lg \frac{[\text{Ce(IV)}]_0}{[\text{Ce(IV)}]_t}$  von der Zeit: I— $1.10^{-6} \text{ N Ce(IV)}$  im  $5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ ; II— $1.10^{-7} \text{ N Ce(IV)}$  im  $5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$

<sup>4)</sup> G. E. CHALLENGER and B. J. MASTERS, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1063 (1955).

d. h. die Reduktion des Cer(IV)- erfolgt auch noch in konzentrierteren Lösungen (s. Abb. 1). Bis zu Cer(IV)-Konzentrationen von  $10^{-3}$  normal tritt im schwefelsauren Medium keine Reduktion ein. In sehr verdünnten Cer(IV)-Lösungen vermindert sich die Geschwindigkeit der Reaktion (2), infolge der Verkleinerung der Cer(III)- und OH-Konzentration. Die Geschwindigkeit des Reduktionsprozesses hängt dann praktisch nur noch von der Geschwindigkeit der Wechselwirkung des Cer(IV) mit dem Wasser ab. Da in stark verdünnten Lösungen die Konzentration des Wassers praktisch konstant ist, verläuft die Reduktion als Reaktion 1. Ordnung (Abb. 4). In konzentrierten Lösungen verläuft die Reaktion nur am Anfang nach dem Geschwindigkeitsgesetz der 1. Ordnung, da zu diesem Zeitpunkt die Cer(III)-Konzentration noch gering ist und damit der Prozeß (2) sehr langsam verläuft. Mit der Vergrößerung der Cer(III)- und OH-Konzentration wächst auch die Geschwindigkeit der Reaktion (2). Die Folge davon ist, daß die Cer(IV)-Konzentration langsamer abnimmt. Das ist die Erklärung für die zwei Teile der Cer(IV)-Reduktionskurven.

Die salpetersauren Cer(IV)-Lösungen nehmen bezüglich der Stabilität eine Mittelstellung zwischen den perchlor- und schwefelsauren Lösungen ein (s. Abb. 2).

In analytischer Hinsicht ist es wichtig, eine Konzentrationsgrenze zu definieren, oberhalb derer die Stabilität der Cer(IV)-Lösungen den Anforderungen genügt. Diese Grenze hängt vom Zustand des Cer(IV) in der Lösung, von der Beobachtungsdauer, von der Art und Intensität des einfallenden Lichts, von der Reinheit der Chemikalien usw. ab.

Der Analytiker arbeitet einerseits mit Cer(IV)-Standard-Lösungen, die möglichst längere Zeit stabil sein müssen (Wochen, Monate) und andererseits mit Lösungen, die erst beim Analysenprozeß anfallen und somit nicht so stabil sein können.

Wegen der Instabilität der Cer(IV)-Lösungen benutzt man nur konzentriertere Standardlösungen (etwa ab  $10^{-2}$  normal), die man vor der Bestimmung verdünnt. Aus diesem Grund ist eine Bestimmung der Stabilitätsgrenze nicht sinnvoll, wichtig ist diese Bestimmung jedoch für die Lösungen, die erst beim Analysenprozeß erhalten werden.

Ausgehend von der Genauigkeit der Methoden der Cer(IV)-Bestimmung und der zeitlichen Abhängigkeit der Extinktion bei photometrischen Cer-Bestimmungen, schlagen wir als Konzentrationsgrenze ( $C_{\text{lim}}$ ) die Cer(IV)-Konzentration vor, bei der innerhalb von 30 Minuten nur etwa 5–10% Cer(IV) reduziert wird.

Den Abb. 1, 2, 3 sind diese Konzentrationsgrenzen zu entnehmen:

- a)  $C_{\text{lim}} [\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-} = 1 \times 10^{-6}$  normal,
- b)  $C_{\text{lim}} [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-} = 5 \times 10^{-4}$  normal,
- c)  $C_{\text{lim}} [\text{Ce}(\text{ClO}_4)_6]^{2-} = 1 \times 10^{-2}$  normal.

Diese drei Konzentrationsgrenzen entsprechen den ersten Meßpunkten folgender Kurven: I = Abb. 1; III = Abb. 2; IV = Abb. 3. In stärker verdünnten Lösungen verläuft die Reduktion so schnell, daß die analytische Bestimmung des Cer(IV) praktisch unmöglich wird (s. a. folgende Kurven: IV = Abb. 1; IV = Abb. 2; V = Abb. 3).

Es ist interessant, daß die Reduktion auch unter der Wirkung radioaktiver Strahlung eintritt. Es ist anzunehmen, daß zwischen dem Verhalten des Cer(IV) in stark verdünnten Lösungen und dem des Cer(IV), welches radioaktiver Strahlung ausgesetzt wurde, eine Analogie besteht. Unter dem Einfluß von Strahlen verläuft die Reduktion schneller, weil in diesem Falle freie Wasserstoffatome teilnehmen. In beiden Fällen oxydieren die OH-Radikale das Cer(III)-Ion, d. h. sie wirken inhibierend auf die Cer(IV)-Reduktion. Im nicht aktiven Medium ist diese Wirkung wegen der Abwesenheit der Wasserstoffatome größer. Einige unserer Untersuchungen zeigen, daß eine solche Analogie auch bei anderen Redoxsystemen (Ir(IV)/Ir(III); Tl(III)/Tl(I) usw. besteht. Dies läßt uns die Vermutung aussprechen, daß man auf Grund des strahlungsschemischen Verhaltens der Elemente Angaben über ihren Valenzzustand in sehr verdünnten Lösungen gewinnen kann.

Sofia (Bulgarien), Staatsuniversität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1966.