

Das Austauschverhalten von Neptunium in salpetersaurer Lösung in Gegenwart von Uranylionen*

Von

H. Steinwandter, O. Bobleter und F. Hecht

Aus dem Atominstitut der Österreichischen Hochschulen und dem
Analytischen Institut der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Juli 1970)

Die Verteilungskoeffizienten (D) von Neptunium zwischen salpetersauren Lösungen, in denen dieses Transuranelement in (IV)-, (V)- und (VI)-wertigen Oxydationsstufen vorlag, und einem Anionenaustauscher wurden gemessen.

Die Verteilungskoeffizienten $D(\text{IV})$ für das $\text{Np}(\text{IV})$ wurden nach Reduktion einer Probenreihe bestimmt, während $D(\text{V})$ aus der Literatur bekannt war und $D(\text{VI})$ aus Analogiegründen gleich $D(\text{V})$ gesetzt wurde. Die Anteile der einzelnen Oxydationsstufen in der jeweiligen Lösung wurden quantitativ bestimmt. Aus diesen Daten ließen sich nun die D -Werte auch rechnerisch ermitteln. Dabei stellte sich heraus, daß in Systemen mit Oxydationsmitteln ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und Ce^{4+}) im Austauscherharz nach kurzer Zeit eine Reduktion eintritt, die das Gleichgewicht nach $\text{Np}(\text{IV})$ verschiebt, und daß D dann nur durch den Anteil an $\text{Np}(\text{IV})$ bestimmt wird. In nichtoxydierenden Lösungen tragen alle Oxydationsstufen entsprechend ihrer Konzentration additiv zur Größe des D -Wertes bei.

Distribution of Np in Nitric Acid Solution Containing Uranyl Ion

The distribution coefficients (D) of Neptunium in the valence states (IV), (V) and (VI) between nitric acid solutions and an anion exchanger were determined.

The distribution coefficient $D(\text{IV})$ for $\text{Np}(\text{IV})$ was determined after reduction of a series of samples, $D(\text{V})$ being taken from literature, and $D(\text{VI})$ was assumed to be equal to $D(\text{V})$ for reasons of analogy. The ratios of the valence states in the respective solutions were determined quantitatively. From this data, the D -values could also be ascertained by calculations. It was found that reduction takes place in the exchanger resin, which displaces the equilibrium towards $\text{Np}(\text{IV})$, and D is only determined by the portion of $\text{Np}(\text{IV})$. In solutions free of oxidizers, D is an additive value of all valence states and their respective concentrations.

* Herrn Univ.-Prof. Dr. Engelbert Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

1. Einleitung

Die Interpretation der in der Literatur vorhandenen Meßdaten über das Ionenaustauschverhalten des Neptuniums wird vor allem durch den Mangel an Angaben über die in den Experimenten vorhandenen Oxydationsstufen erschwert. *Marcus*¹ wies daher auf die Unsicherheit der bisher veröffentlichten Neptunium-Verteilungskoeffizienten hin.

Zudem stellte sich heraus, daß das Austauschharz auch bei einem anfänglich großen Überschuß an dem Oxydationsmittel eine reduzierende Wirkung auf das Neptunium ausüben kann. Es wurde daher in der vorliegenden Arbeit besonderes Augenmerk auf die Bestimmung der Neptunium-Oxydationsstufen gelegt, um eine Deutung für die in den verschiedenen Experimenten beobachteten stark unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten erhalten zu können.

Das salpetersaure System erwies sich für diese Untersuchungen als besonders vorteilhaft, da so die Neptunium-Prozentsätze der einzelnen Oxydationsstufen bis zu relativ hoher Säurekonzentration bestimmbar sind. Durch Extraktion mit *TTA* wurde die (IV)-wertige Stufe bestimmt². In der wäßrigen Phase verbleiben Np(V) und Np(VI). Durch Fällung der (IV)- und (V)-wertigen Stufe mit Lanthanfluorid³ kann die (VI)-wertige Stufe, die in Lösung bleibt, bestimmt werden.

1.1. Reagentien

Herstellung der ²³⁹Np-Lösung: ²³⁸U₃O₈ wurde 45 Min. in der Drehkranz-Bestrahlungseinrichtung des TRIGA Mark II-Reaktors des Atomintitutes mit einem thermischen Neutronenfluß von $10^{12} n \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ bestrahlt. In einer (*n, γ*)-Reaktion entsteht dabei bekanntlich ²³⁹U, das durch einen β-Zerfall in ²³⁹Np übergeht. ²³⁹Np läßt sich durch seine γ-Linien (0,106; 0,23 und 0,28 MeV) sehr gut nachweisen. Das bestrahlte Uran wurde in Salpetersäure aufgelöst, eingedampft und in 10*n*-HNO₃ aufgenommen. 1 ml dieser Standardlösung enthielt 0,1 bis 0,2 mg UO₂²⁺. Die Aktivität eines Milliliters der ²³⁹Np-Standardlösung betrug $2 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$ Impulse/min (Einkanal-Gammaspektrometer).

1.2. Ionenaustauscher

In dieser Arbeit wurde der stark basische Anionenaustauscher Dowex 1X8 (100 bis 200 mesh) in der Nitratform verwendet.

1.3. Kernstrahlmeßapparatur

Zur Aktivitätsbestimmung wurde ein Einkanalgammaspektrometer (Tracerlab) mit einem Natriumjodidkristall ($1\frac{3}{4} \times 2''$) verwendet.

¹ *Y. Marcus*, Israel Atomic Energy Comm., Tel Aviv, Pub(UP) R-20 (1960).

² *S. C. Foti* und *E. C. Freiling*, *Talanta* **11**, 385 (1964).

³ *T. H. Sidall* und *E. K. Dukes*, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 790 (1959).

1.4. Meßmethodik

Je 1 g Ionenaustauscher, 1 ml ^{239}Np -Lösung und 9 ml wäbr. Lösung verschiedener Säurenormalität wurden in verschließbaren Polyäthyleneprouvetten ins Gleichgewicht gebracht. 5 ml der aktiven Lösung wurden in Gallenkampbehälter (Polyäthylen) einpipettiert. Gemessen wurde die 0,106-MeV-Linie des ^{239}Np -Spektrums. Aus der Aktivität der Standardlösung und der Aktivität der Lösung nach der Gleichgewichtseinstellung kann der Verteilungskoeffizient D berechnet werden:

$$D = \frac{A_{\text{St}} - A_{\text{GL}}}{A_{\text{GL}}} \cdot 10 \quad (1)$$

Dabei ist A_{St} die Aktivität der Standardlösung und A_{GL} die Aktivität der Lösung nach der Gleichgewichtseinstellung, die durch mehrstdg. Schütteln erreicht wurde.

2. Versuchsergebnisse

2.1. Bestimmung der Verteilungskoeffizienten des Np(IV)

Das Neptunium, das auf Grund seiner Herstellung nur in (unwägbarer) Spuren-Konzentration neben einem großen Überschuß an Uranylionen vorlag, wurde mit Fe^{2+} + Hydrazin zur (IV)-wertigen Oxydationsstufe reduziert. Die Verteilungskoeffizienten des Np(IV) wurden in der beschriebenen Weise in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration bestimmt (Abb. 1). Die D -Werte liegen im angegebenen Säurebereich zwischen 30 und 75.

Im reinen Np(IV)-System werden demgegenüber viel höhere Verteilungskoeffizienten gefunden. Dieser Unterschied kann entweder durch die Verdrängung des Neptunium-Komplexes von den sterisch begünstigten Austauscherplätzen durch die relativ hohe Uranylnitratkonzentration oder durch die Bildung von niederwertigeren Uranyl-Np(IV)-Mischkomplexen gedeutet werden.

2.2. Bestimmung der Neptuniumoxydationsstufen und D -Werte in verschiedenen Systemen

2.2.1. System A: Das neben Uranylnitrat vorliegende Neptunium wurde mit Dichromat oxydiert. Nach Zugabe der Lösung zum Austauscherharz konnte an der Farbveränderung des Dichromats eine langsame Reduktion durch das Harz festgestellt werden. Im Anschluß an ein 2stdg. Schütteln wurde den Lösungen, die 1–6*n* an Salpetersäure waren, Ce^{4+} zugefügt. Nach einer weiteren Stunde Schüttelzeit wurde der Versuch abgebrochen. Unmittelbar nach der Probenahme für die D -Wertbestimmung (D_{ex} -Werte in Abb. 2a) wurden gemäß S. 1649 die Prozentsätze der einzelnen Oxydationsstufen gemessen, die für Np(IV), Np(V) und Np(VI) in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration

in Abb. 2b wiedergegeben sind. In Abb. 2c sind die Prozentsätze des Np(IV) in vergrößertem Maßstab aufgetragen, um die charakteristische Kurvenform besser sichtbar zu machen.

2.2.2. *System B*: Das Neptunium in den uranyl-nitrathaltigen Ausgangslösungen, die wiederum 1—6*n* an Salpetersäure waren, wurde mit Ce^{4+} oxydiert. 3 Stdn. wurden die Lösungen mit dem Austauscherharz

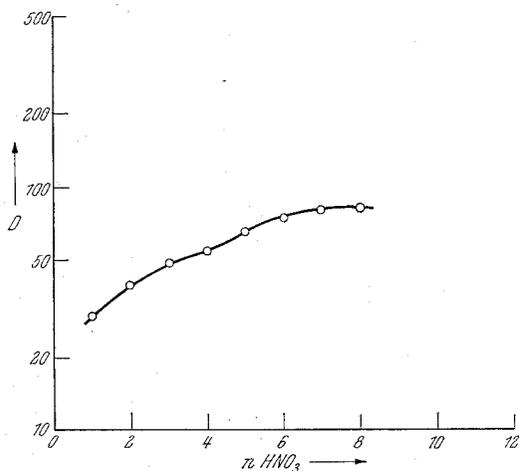


Abb. 1. Np(IV)-Verteilungskoeffizienten (D) in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration. ^{239}Np im Uranyl-nitratsystem. Reduktion mit Fe^{2+} und Hydrazin. Austauscher: Dowex 1X8 (100—200 mesh)

geschüttelt und anschließend 12 Stdn. stehengelassen. Wie im vorhergehenden Beispiel wurden die D -Werte bestimmt (D_{ex} -Werte in Abb. 3a) und die Prozentsätze des Np(IV), Np(V) und Np(VI) gemessen (Abb. 3b). Die Kurve für das Np(IV) ist wieder in vergrößertem Maßstab (Abb. 3c) herausgezeichnet.

2.2.3. *System C*: Die Uranyl-nitrat—Neptuniumlösungen, die 1—6*n* an Salpetersäure waren, wurden mit keinem Reduktions- oder Oxydationsmittel versetzt. Der Austauschversuch wurde erst nach 100stdg. Schütteln abgebrochen. Diese D -Werte sind in Abb. 4a und die Prozentsätze des Np(IV), Np(V) und Np(VI) in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration in Abb. 4b wiedergegeben. Auch in diesem Fall ist die Kurve für das Np(IV) in vergrößertem Maßstab (Abb. 4c) dargestellt.

3. Berechnung der D -Werte

Sind am Ionenaustausch mehrere Neptunium-Oxydationsstufen beteiligt, so wird sich der experimentell bestimmte Verteilungskoeffizient

(D) aus dem Verhältnis der Konzentration aller im Harz befindlichen Neptuniumionen (N_{Pr}) zur Konzentration der in der Lösung vorhandenen (N_{pL}) zusammensetzen:

$$D = \frac{N_{Pr}}{N_{pL}} = \frac{N_{p(IV)r} + N_{p(V)r} + N_{p(VI)r}}{N_{p(IV)L} + N_{p(V)L} + N_{p(VI)L}} \quad (2)$$

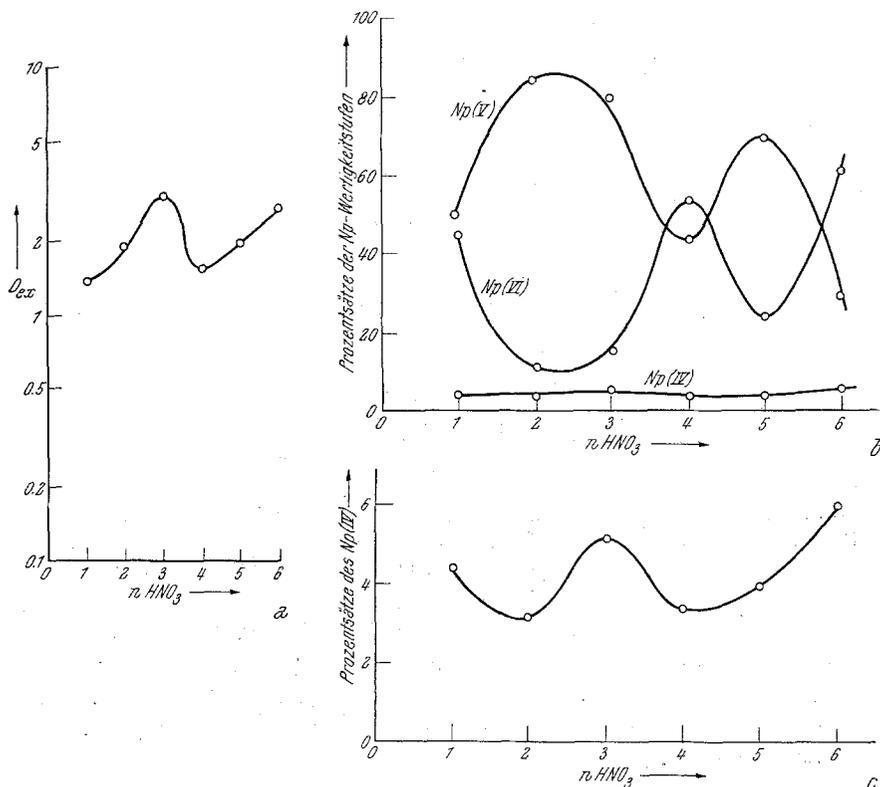


Abb. 2. System A. ^{239}Np und Uranylnitrat in 1–6*n*- HNO_3 . Oxydation mit $Cr_2O_7^{2-}$ und Ce^{4+} . a) Experimentell bestimmte Verteilungskoeffizienten (D_{ex}) in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration. Austausch: Dowex 1X8 (100–200 mesh); b) Prozentsätze der Np-Wertigkeitsstufen in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration; c) Prozentsätze des $Np(IV)$ in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration.

Bei Anwesenheit einer einzigen Species [z. B. $Np(IV)$] vereinfacht sich der Ausdruck entsprechend:

$$k_D = D(IV) = \frac{N_{p(IV)r}}{N_{p(IV)L}} \quad (3)$$

Wird die Konzentration des in der Lösung befindlichen Neptuniums zusammengefaßt (Np_L), so erhält man aus Gl. (2):

$$D = \frac{Np(IV)_r}{Np_L} + \frac{Np(V)_r}{Np_L} + \frac{Np(VI)_r}{Np_L}. \quad (4)$$

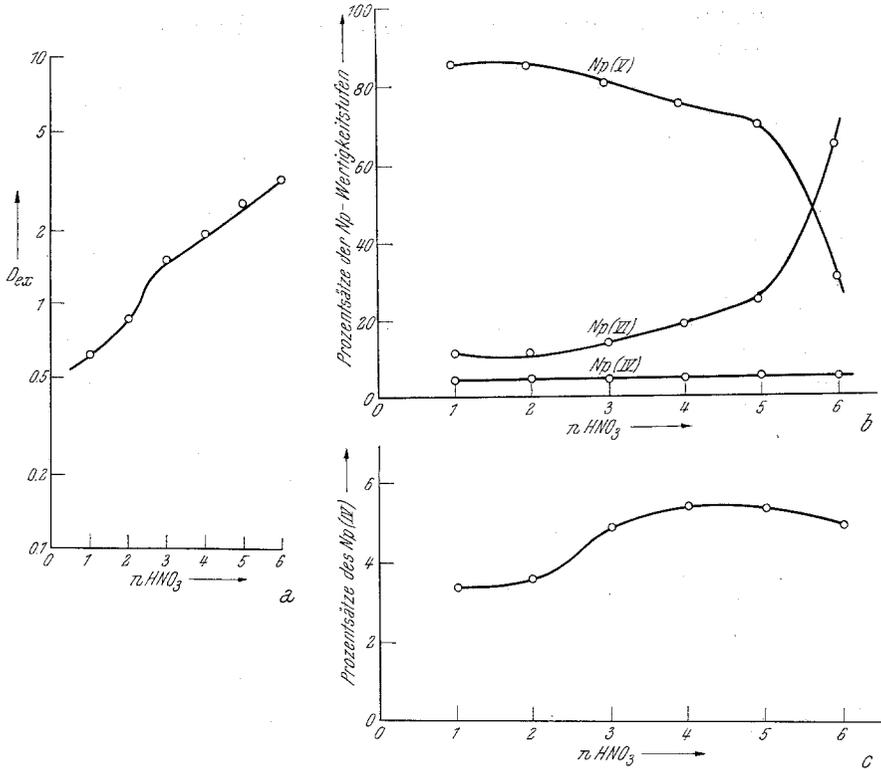


Abb. 3. System B. ^{239}Np und Uranylnitrat in $1^*-6n-HNO_3$. Oxydation mit Ce^{4+} . a) Experimentell bestimmte Verteilungskoeffizienten (D_{ex}) in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration. Austauschere: Dowex 1X8 (100 bis 200 mesh); b) Prozentsätze der Np-Wertigkeitsstufen in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration; c) Prozentsätze des $Np(IV)$ in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration

Durch Multiplikation jedes Terms auf der rechten Seite der Gl. (4) mit den zugehörigen Ausdrücken $Np(IV)_L/Np(IV)_L$ usw. ergibt sich:

$$D = \frac{Np(IV)_L}{Np_L} \frac{Np(IV)_r}{Np(IV)_L} + \frac{Np(V)_L}{Np_L} \frac{Np(V)_r}{Np(V)_L} + \frac{Np(VI)_L}{Np_L} \frac{Np(VI)_r}{Np(VI)_L}. \quad (5)$$

Dabei ist

$$\frac{Np(IV)_L}{Np_L} = \alpha, \text{ der Bruchteil des Np(IV) in der Lösung,}$$

$$\frac{Np(V)_L}{Np_L} = \beta, \text{ der Bruchteil des Np(V) in der Lösung und}$$

$$\frac{Np(VI)_L}{Np_L} = \gamma, \text{ der Bruchteil des Np(VI) in der Lösung.}$$

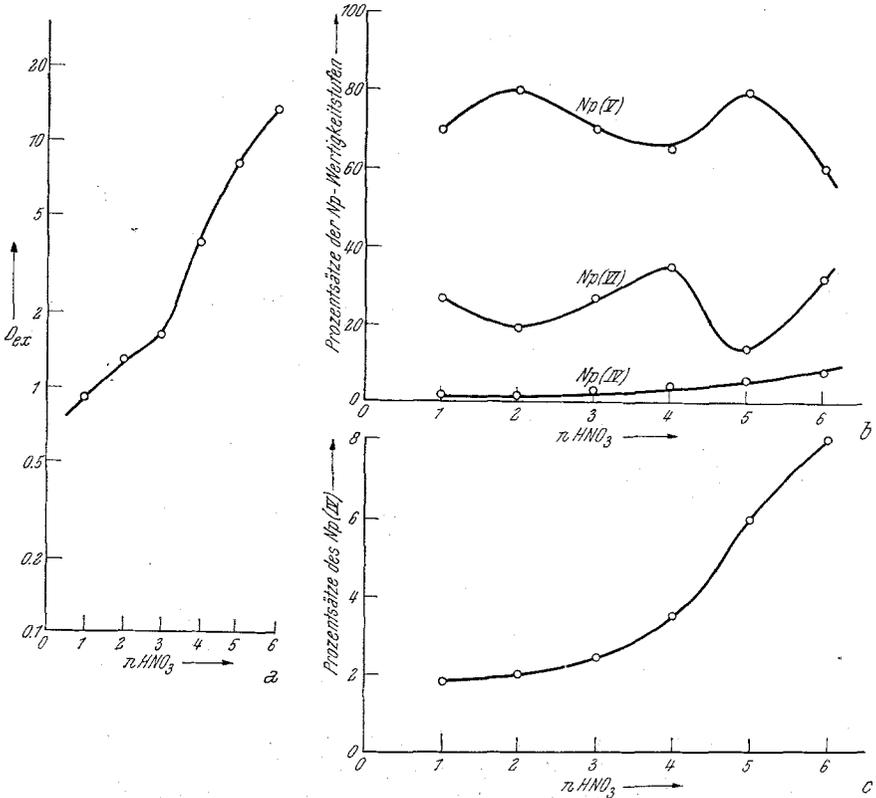


Abb. 4. System C. ^{239}Np und Uranylnitrat in 1—6*n*- HNO_3 . Ohne Oxydations- und Reduktionsmittel. a) Experimentell bestimmte Verteilungskoeffizienten (D_{ex}) in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration. Austauscher: Dowex 1X8 (100—200 mesh); b) Prozentsätze der Np-Wertigkeitsstufen in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration; c) Prozentsätze des $Np(IV)$ in Abhängigkeit von der Konzentration

Die Ausdrücke $Np(IV)_r/Np(IV)_L$ usw. geben die Verteilungskoeffizienten der einzelnen Oxydationsstufen, $D(IV)$, usw. an. Daher kann Gl. (5) auch in der Form

$$D = \alpha \cdot D(\text{IV}) + \beta \cdot D(\text{V}) + \gamma \cdot D(\text{VI}) \quad (6)$$

geschrieben werden.

Nach der Bestimmung der Bruchteile der einzelnen Oxydationsstufen (α , β und γ) in der Lösung (Abb. 2, 3 und 4) und der Kenntnis der einzelnen Verteilungskoeffizienten $D(\text{IV})$, $D(\text{V})$ und $D(\text{VI})$ müßte sich daher der Verteilungskoeffizient für die Mischung (D) errechnen und

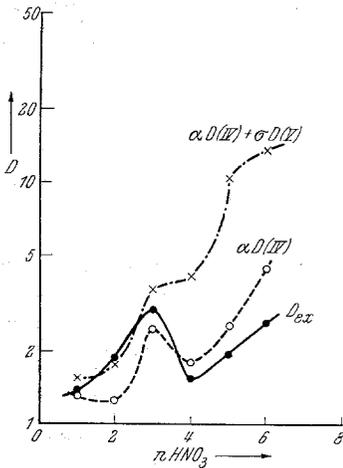


Abb. 5.

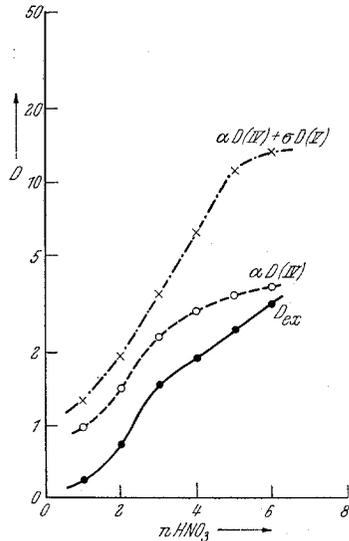


Abb. 6.

Abb. 5. System A. ^{239}Np -Verteilungskoeffizienten (D) in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration. Oxydationsmittel $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und Ce^{4+} . D_{ex} : Experimentell bestimmte D -Werte. Austauscher: Dowex 1X8 (100—200 mesh). $\alpha \cdot D(\text{IV})$: Auf den Anteil an $\text{Np}(\text{IV})$ bezogene D -Werte. $\alpha \cdot D(\text{IV}) + \sigma \cdot D(\text{V})$: Nach Gl. (8) berechnete D -Werte

Abb. 6. System B. ^{239}Np -Verteilungskoeffizienten (D) in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration. Oxydationsmittel Ce^{4+} . D_{ex} : Experimentell bestimmte D -Werte. Austauscher: Dowex 1X8 (100—200 mesh). $\alpha \cdot D(\text{IV})$: Auf den Anteil an $\text{Np}(\text{IV})$ bezogene D -Werte. $\alpha \cdot D(\text{IV}) + \sigma \cdot D(\text{V})$: Nach Gl. (8) berechnete D -Werte

dadurch ein Vergleich mit den experimentell erhaltenen Werten herstellen lassen.

Die experimentell gefundenen $D(\text{IV})$ -Werte sind in Abb. 1 wiedergegeben. Für das (V)-wertige Neptunium können die entsprechenden Werte aus der Literatur⁴ entnommen werden. Die Verteilungskoeffi-

⁴ G. H. Coleman, The Radiochemistry of Plutonium, NAS-NS 3058, U.S. Atomic Energy Comm. (1965), S. 85.

zienten $D(\text{VI})$ für das (VI)-wertige Neptunium sind jedoch nicht verfügbar und müssen daher abgeschätzt werden. Es ist anzunehmen, daß $\text{Np}(\text{VI})$ ein dem $\text{U}(\text{VI})$ verwandtes Austauschverhalten aufweist, da

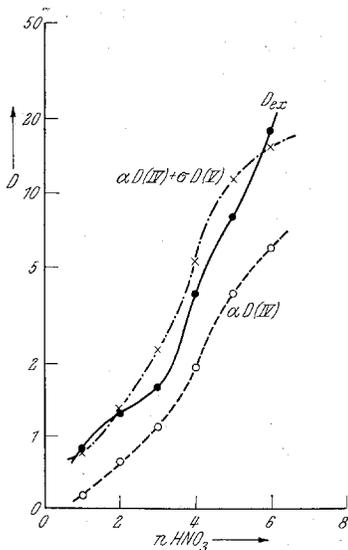


Abb. 7. System *C*. ^{239}Np -Verteilungskoeffizienten (D) in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration. Ohne Oxydations- und Reduktionsmittel. D_{ex} : Experimentell bestimmte D -Werte. Austauscher: Dowex 1X8 (100 bis 200 mesh). $\alpha \cdot D(\text{IV})$: Auf den Anteil an $\text{Np}(\text{IV})$ bezogene D -Werte. $\alpha \cdot D(\text{IV}) + \sigma \cdot D(\text{V})$: Nach Gl. (8) berechnete D -Werte

obwohl das $\text{Np}(\text{V})$ und $\text{Np}(\text{VI})$ in einer wesentlich höheren Konzentration als das $\text{Np}(\text{IV})$ vorliegen.

In derselben Weise (Abb. 6) liegen auch im System *B* die D_{ex} -Werte nahe an der Kurve des (IV)-wertigen Neptuniums, die durch die $\alpha \cdot D(\text{IV})$ -Werte angegeben ist. Auch hier müßte die experimentell gefundene Kurve wesentlich höher liegen, wenn Gl. (8) Gültigkeit besäße.

Im System *C* (frei von Oxydationsmitteln) stellt sich heraus (Abb. 7), daß die D_{ex} -Werte den nach Gl. (8) errechneten Werten gut entsprechen. Daher liegt in diesem Fall der Beitrag $\alpha \cdot D(\text{IV})$ des (IV)-wertigen Neptuniums erwartungsgemäß tiefer als die beiden anderen Kurven.

beide einerseits denselben Ionenaufbau (MO_2^{2+}) besitzen und andererseits auch dieselbe Neigung zur Komplexbildung mit Nitrationen aufweisen. Die D -Werte des $\text{U}(\text{VI})$ im Nitratsystem⁴ liegen jedoch sehr nahe bei denen des $\text{Np}(\text{V})$. Es wurde daher als Näherung $D(\text{V}) = D(\text{VI})$ gesetzt. Unter dieser Voraussetzung wird Gl. (6) zu:

$$D = \alpha \cdot D(\text{IV}) + (\beta + \gamma) \cdot D(\text{V}). \quad (7)$$

Unter Zusammenfassung der Ausdrücke $(\beta + \gamma) = \sigma$ erhält man

$$D = \alpha \cdot D(\text{IV}) + \sigma \cdot D(\text{V}). \quad (8)$$

Damit können die errechneten D -Werte den experimentell erhaltenen (D_{ex}) gegenübergestellt werden.

In Abb. 5 sind für das System *A* die D_{ex} -Werte sowie die nach Gl. (8) erhaltenen Größen und auch die Werte $\alpha \cdot D(\text{IV})$, die dem Austausch des im Bruchteil α vorhandenen $\text{Np}(\text{IV})$ entsprechen, dargestellt. Wie aus dieser Abbildung zu ersehen ist, fallen die experimentell gefundenen Verteilungskoeffizienten ziemlich mit den für das $\text{Np}(\text{IV})$ berechneten Größen zusammen,

4. Diskussion

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß die Bestimmung der Oxydationsstufen für Elemente, die in mehreren Wertigkeiten vorkommen können, unerlässlich ist, wenn man bemüht ist, nähere Aussagen über das System zu machen.

In den Systemen *A* und *B*, bei denen ursprünglich nur Np(VI) vorlag, wird die Kurvenlage durch das Np(IV) bestimmt. In diesen beiden Systemen wird das Oxydationsmittel durch das Austauscherharz reduziert, wodurch die stabilisierende Wirkung von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und Ce^{4+} für Np(VI) verlorengeht. Np(VI) wird nun selbst durch den Austauscher reduziert und kann in Np(V) und Np(IV) übergehen.

Im Austauscherharz oder an seiner Oberfläche wird die reduzierende Wirkung am stärksten sein. Es ist daher zu erwarten, daß die Konzentration an Np(V) und Np(VI) in der Harzphase klein ist. Wenn sich das in diesem Reduktionsvorgang gebildete Np(IV) verhältnismäßig rasch mit der Lösung ins Gleichgewicht setzt, so ist zu erwarten, daß nur der $D(\text{IV})$ -Wert ins Gewicht fällt und bestimmt werden kann. Diese Deutung ist durch die gute Übereinstimmung der D_{ex} - mit den $\alpha \cdot D(\text{IV})$ -Werten bei den oxydativen Systemen *A* und *B* (Abb. 5 und 6) als begründet anzusehen. Auffallend ist, daß selbst bei den niederen Verteilungskoeffizienten in Abb. 5 das bei $3n\text{-HNO}_3$ auftretende Maximum (D_{ex}) durch die berechnete Kurve $[\alpha \cdot D(\text{IV})]$ sehr gut wiedergegeben wird.

Die in Abb. 7 dargestellten Kurven für das nichtoxydierende System *C*, das nach etwa 4täg. Schütteln vollständige Gleichgewichtseinstellung erreicht haben mußte, bestätigt die angeführte Erklärung: Wie aus dieser Abbildung zu entnehmen ist, setzt sich die experimentell bestimmte Kurve (D_{ex}) additiv aus den Anteilen der einzelnen Oxydationsstufen $\alpha \cdot D(\text{IV})$ und $\sigma \cdot D(\text{V})$ entsprechend der Gl. (8) zusammen.