

Das Ionenaustauschverhalten von Neptunium in salpetersauren Lösungen

Von

H. Steinwandter, O. Bobleter und F. Hecht*

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 24. März 1971)

The Ion Exchange Behaviour of Neptunium in Nitric Acid Solutions

The distribution of ^{237}Np — ^{239}Np between nitric acid solutions of different concentration and an anion exchanger (Dowex 1X8) was investigated. By reduction with Fe^{2+} + hydrazine, the Np(IV) was obtained quantitatively and its distribution coefficients (D) in $1n$ to $10n$ - HNO_3 were determined. With hydrazine alone and without any reduction media, strongly varying D -values were found. This was due to different amounts of Np(IV), Np(V), and Np(VI) in the solutions. By determining the fractions of the individual oxidation states the corresponding D -values [$D(\text{IV})$, $D(\text{V})$, and $D(\text{VI})$] could be calculated. The data obtained by this method agreed well with the D -values resulting from determinations of systems, in which the individual Np-oxidation state was the only component of the corresponding solution.

Das Verteilungsverhalten von ^{237}Np — ^{239}Np zwischen salpetersauren Lösungen verschiedener Konzentration und einem Anionenaustauscher (Dowex 1X8) wurde untersucht. Durch Reduktion mit Fe^{2+} + Hydrazin konnte quantitativ das Np(IV) hergestellt und dessen Verteilungskoeffizient (D) in $1n$ — $10n$ - HNO_3 bestimmt werden. Mit Hydrazin allein und bei Lösungen ohne Reduktionsmittel wurden stark schwankende D -Werte gefunden, die auf unterschiedliche Prozentsätze an Np(IV), Np(V) und Np(VI) zurückzuführen waren. Durch die Bestimmung der Anteile der einzelnen Oxidationsstufen konnten jedoch die jeweiligen D -Werte [$D(\text{IV})$, $D(\text{V})$, $D(\text{VI})$] berechnet werden. Die mit dieser Methode erhaltenen Werte stimmten gut mit den Daten überein, die an Systemen gewonnen wurden, in denen jeweils nur eine Neptuniumoxidationsstufe vorlag.

* Herrn Prof. Dr. Hans Nowotny gewidmet.

Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ wurde das Austauschverhalten von Neptunium in salpetersauren Lösungen in Gegenwart von Uranylionen beschrieben. Es konnte dabei gezeigt werden, daß die Uranylionen eine wesentliche Verringerung des Np(IV)-Verteilungskoeffizienten bewirken und daß selbst bei Anwesenheit starker Oxidationsmittel ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und Ce^{4+}) durch eine sekundäre Reduktion am Austauschermaterial 2 bis 8% Np(IV) gebildet wurden.

Die Bestimmung der Anteile der einzelnen Neptuniumoxida-tionsstufen [Np(IV), Np(V) und Np(VI)] erwies sich dabei als notwendige Voraussetzung für die Erklärung des Austauschverhaltens von Neptuniumlösungen, die verschiedene Wertigkeitsstufen enthielten.

In der Literatur² wurde bereits darauf hingewiesen, daß viele Verteilungskoeffizienten-Messungen der Elemente Uran, Neptunium und Plutonium als nicht gesichert angesehen werden können, da über die in den jeweiligen Lösungen vorhandenen Oxidationsstufen keine Angaben gemacht wurden. In der vorliegenden Arbeit sollte daher, unter besonderer Berücksichtigung der Wertigkeit, das Verteilungsverhalten reiner Neptuniumlösungen in salpetersaurem Medium untersucht werden. Von besonderem Interesse war, inwieweit die einzelnen Oxidationsstufen die Verteilung beeinflussen und welche Voraussetzungen für die Berechnung der Verteilungskoeffizienten gegeben sein müssen.

Experimenteller Teil

1. Reagentien

Herstellung der ^{237}Np — ^{239}Np -Lösungen: Natürliches U_3O_8 wurde 45 Min. in der Drehkranzbestrahlungseinrichtung des TRIGA Mark II-Reaktors des Atominstutits mit einem thermischen Neutronenfluß von $10^{12}\text{n cm}^{-2}\text{ sec}^{-1}$ bestrahlt. Durch die Aktivierung des ^{238}U entsteht ^{239}U , das mit einer Halbwertszeit von 23 Min. in ^{239}Np übergeht. Das bestrahlte Uranoxid wurde in HNO_3 aufgelöst und 2mal mit konz. HCl abgeraucht. Als Träger wurden $40\ \mu\text{g}$ ^{237}Np hinzugegeben. Mit 15 ml 6*n*- HCl wurde der Rückstand aufgelöst und die Lösung mit 2 ml HCOOH ³ 10 Min. zum Sieden gebracht. Nach Abkühlen der Lösung wurde mit Wasser auf 1*n*- HCl verdünnt. Mit 1,5 g *TTA* (Thenoyltrifluoraceton) in 15 ml Xylol wurde das Np extrahiert. Die organische Phase wurde mit 2*n*- HCl gewaschen. Mit 10*n*- HCl wurde das Np in eine wäßr. Phase rückextrahiert. Diese Lösung wurde 1 : 10 verdünnt, 1 ml 30proz. H_2O_2 hinzugefügt, sodann mit *TTA*—Xylol extrahiert. Die org. Phase wurde mit 5 ml 30proz. H_2O_2 gewaschen. Mit 10 *n*- HCl wurde das Np aus der org. Phase in die wäßr. Phase rückextrahiert,

¹ H. Steinwandter, O. Bobleter und F. Hecht, Mh. Chem. **101**, 1648 (1970).

² Y. Marcus, Israel Atomic Energy Comm., Tel Aviv, Pub (UP) R-20.

³ G. A. Barnett, W. A. V. Brown und B. J. Ferrett, Reactor Sci. Technol.

die Lösung eingedampft und 3mal mit konz. HNO_3 und 70proz. HClO_4 abgeraucht, um organische Reste zu zerstören. Nun konnte mit der entsprechenden Säure aufgenommen werden.

2. Ionenaustauscher

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

3. Kernstrahlmeßapparatur

Zur Aktivitätsbestimmung wurde ein Einkanalgamma-spektrometer (Tracerlab) mit einem Natriumjodidkristall ($1,75 \cdot 2''$) verwendet.

4. Meßmethodik

Je 1 g Ionenaustauscher, 1 ml ^{239}Np -Lösung und 9 ml wäbr. Lösung verschiedener Säurekonzentration 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:

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

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

Versuchsergebnisse

Verteilungskoeffizienten des Np(IV)

Die vorhergehende Arbeit¹ lieferte den Beweis, daß durch $\text{Fe}^{2+} + \text{Hydrazin}$ das Neptunium quantitativ reduziert und damit in die 4wertige Oxidationsstufe übergeführt werden kann. In Abb. 1 sind die mit diesem Reduktionsmittel durchgeführten Versuche wiedergegeben. Die Verteilungskoeffizienten steigen mit zunehmender Salpetersäurekonzentration bis zu einem Maximum bei etwa $8n\text{-HNO}_3$ stark an^{4, 5}. Während bei Uranylionenzusatz die höchsten D -Werte bei 75 lagen, werden hier Verteilungskoeffizienten bis etwa 3000 gefunden. Bei $1n\text{-HNO}_3$ liegen bei beiden Systemen die D -Werte bei 30.

Verteilungskoeffizienten des Neptuniums (Reduktion mit Hydrazin)

Es sollte auch untersucht werden, inwieweit die Reduktionswirkung des Hydrazins ausreicht, um das Neptunium quantitativ in die vier-

⁴ F. P. Roberts, HW-59032 (1959).

⁵ H. Steinwandter, Dissertation; Univ. Wien, 1969.

wertige Oxidationsstufe überzuführen. In Abb. 2 sind die diesbezüglichen Messungen wiedergegeben. Bei drei verschiedenen Meßreihen wurden in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration sehr unterschiedliche D -Werte gefunden. Während die oberste Kurve noch etwa parallel zu der in Abb. 1 wiedergegebenen verläuft, treten bei den anderen beiden Meßreihen starke Unregelmäßigkeiten auf. Daraus ist zu entnehmen,

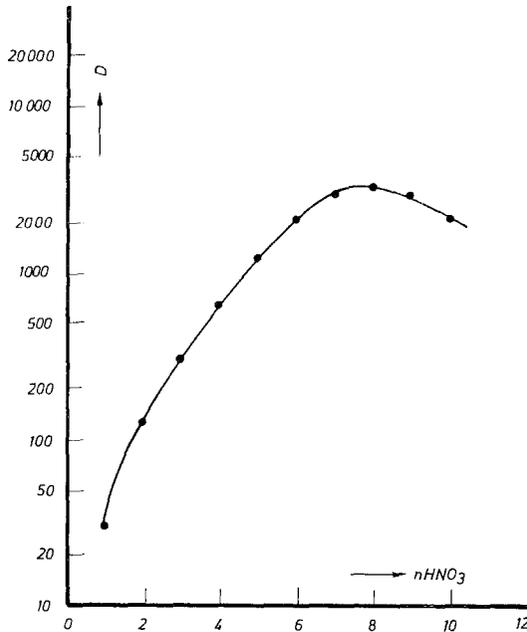


Abb. 1. Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten D des Np(IV) von der HNO_3 -Konzentration im ^{237}Np — ^{239}Np -System. Reduktion mit Fe^{2+} + Hydrazin. Austauscher: Dowex 1X8 (100 bis 200 mesh)

daß sehr uneinheitliche Anteile an Neptunium(IV) vorlagen, die Reduktion also nicht quantitativ verlaufen ist.

Verteilungskoeffizienten des Neptuniums (ohne Reduktions- und Oxidationsmittel)

Aus Abb. 3 ist zu entnehmen, daß die D -Werte des Neptuniums großen Schwankungen unterlagen. In der Lösung sind demnach wieder sehr unterschiedliche Prozentsätze der einzelnen Wertigkeitsstufen des Neptuniums vorhanden.

Bestimmung der Np-Oxidationsstufen und Berechnung der Verteilungskoeffizienten

Wie in einer vorhergehenden Arbeit¹ beschrieben ist, wurden auch in diesem Fall die einzelnen Np-Oxidationsstufen durch Extraktion mit TTA [Np(IV)] und Fällung mit LaF₃ [Np(IV) und Np(V)] bestimmt⁶.

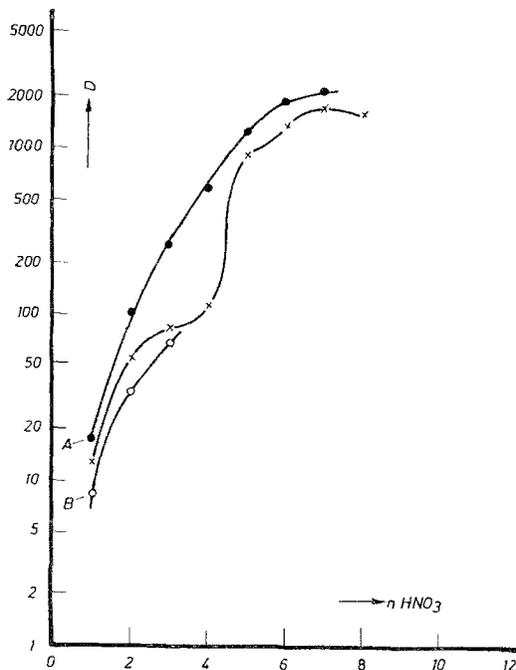


Abb. 2. Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten D des Np von der HNO_3 -Konzentration im ^{237}Np — ^{239}Np -System. Reduktion mit Hydrazin. Austauscher: Dowex 1X8 (100 bis 200 mesh). Punkt A: Lösung ($1n\text{-HNO}_3$) enthielt 63% Np(IV); Punkt B: Lösung ($1n\text{-HNO}_3$) enthielt 47% Np(IV)

Für die Punkte A, B (Abb. 2) und E, F (Abb. 3) sind für die $1n\text{-HNO}_3$ -Lösungen die Prozentsätze an Np(IV) bestimmt worden. Eine einfache Überschlagsrechnung ergibt, daß mindestens bei den hohen D -Werten (z. B. Punkt A) die Verteilungskoeffizienten weitgehend durch den Anteil an Np(IV) bestimmt werden: $18/0,63 = 28,6$. Bei der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten der reinen Np(IV)-Lösung (Abb. 1) wurde demgegenüber ein D -Wert von 30 gefunden.

Wie bereits früher gezeigt wurde¹, setzt sich der Neptuniumverteilungskoeffizient D der Lösung aus den Anteilen der einzelnen Oxidationsstufen (α , β und γ) und den Verteilungskoeffizienten der jeweiligen Wertigkeitsstufen [$D(\text{IV})$, $D(\text{V})$ und $D(\text{VI})$] zusammen:

⁶ S. C. Foti und E. C. Freiling, *Talanta* **11**, 385 (1964).

$$D = \alpha \cdot D(\text{IV}) + \beta \cdot D(\text{V}) + \gamma \cdot D(\text{VI}). \quad (1)$$

In Abb. 4a ist eine graphische Darstellung der Bruchteile der verschiedenen Wertigkeitsstufen wiedergegeben. In der Form eines *Gibbs*schen Dreieckes liegen die Bruchteile der einzelnen Wertigkeitsstufen auf der Dreiecksseite, die der mit dem entsprechenden Verteilungskoeffizienten bezeichneten Ecke gegenüber liegt [z. B.: $D(\text{IV}) \dots \alpha$].

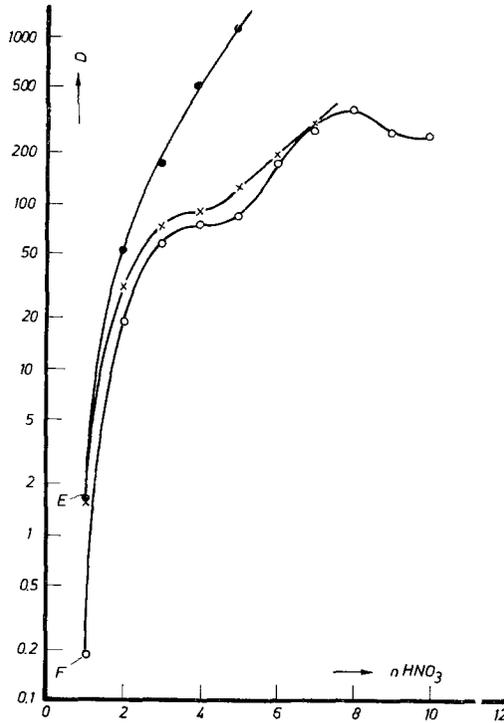


Abb. 3. Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten D des Np von der HNO_3 -Konzentration im ^{237}Np — ^{239}Np -System. Ohne Reduktions- und Oxidationsmittel. Austauscher: Dowex 1X8 (100 bis 200 mesh). Punkt E: Lösung ($1n\text{-HNO}_3$) enthielt 4% Np(IV); Punkt F: Lösung ($1n\text{-HNO}_3$) enthielt 1,4% Np(IV)

Die Verteilungskoeffizienten stehen senkrecht zur Dreiecksfläche (Abb. 4b). Die Senkrechte des Bildpunktes (P_1) durchstößt die D -Fläche bei dem durch Gl. (1) gegebenen D -Wert.

An Hand eines Beispiels im System $^{237}\text{Np} + ^{239}\text{Np}$, in dem keine einheitlichen Oxidationsstufen vorlagen, wurde die aufgestellte Formulierung, Gl. (1), überprüft. Die Gleichung kann nach der Bestimmung von drei D -Werten und den zugehörigen α -, β - und γ -Bruchteilen gelöst werden:

$$D_1 = 1,7 = 0,023 \cdot D(\text{IV}) + 0,357 \cdot D(\text{V}) + 0,62 \cdot D(\text{VI}) \quad (2)$$

$$D_2 = 18,3 = 0,63 \cdot D(\text{IV}) + 0,27 \cdot D(\text{V}) + 0,10 \cdot D(\text{VI}) \quad (3)$$

$$D_3 = 2,8 = 0,076 \cdot D(\text{IV}) + 0,784 \cdot D(\text{V}) + 0,14 \cdot D(\text{VI}) \quad (4)$$

Wird aus Gl. (2) und (3) sowie Gl. (3) und (4) $D(\text{VI})$ eliminiert und aus dem verbleibenden Gleichungspaar $D(\text{V})$ gekürzt, so erhält man

$$D(\text{IV}) = 28,6. \quad (5)$$

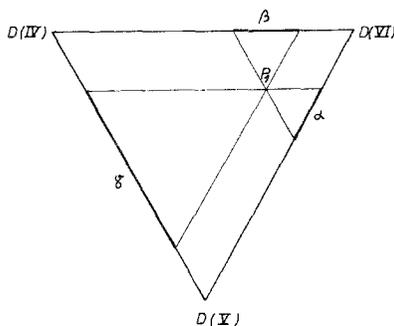


Abb. 4 a

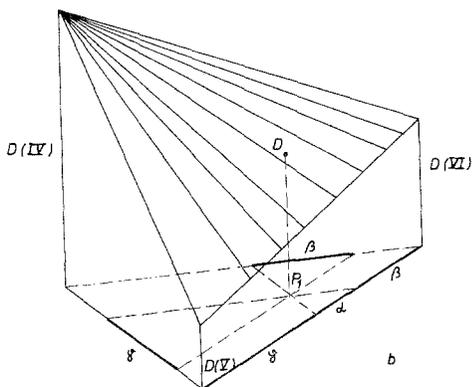


Abb. 4 b

Abb. 4. Graphische Darstellung des 3-Komponentensystems $\text{Np}(\text{IV})$, $\text{Np}(\text{V})$ und $\text{Np}(\text{VI})$. 4a: Die Bruchteile der in der Lösung vorhandenen Komponenten liegen gegenüber den zugehörigen Eckpunkten $\alpha/D(\text{IV})$, $\beta/D(\text{V})$ und $\gamma/D(\text{VI})$. 4b: Die auf den Eckpunkten errichteten Senkrechten geben den Verteilungskoeffizienten der reinen Komponente an. Der Bildpunkt P_1 durchstößt die Fläche der Verteilungskoeffizienten bei dem D -Wert, der der Lösung mit der in Abb. 4a angegebenen Zusammensetzung entspricht

Nach Einsetzen dieses Wertes in eines der genannten Gleichungspaare ergibt sich:

$$D(\text{V}) = 0,38. \quad (6)$$

Unter Verwendung dieser beiden D -Werte in Gl. (2) wird

$$D(\text{VI}) = 1,46 \quad (7)$$

erhalten.

Diese Werte lassen sich nun mit den D -Werten vergleichen, die auf Grund direkter experimenteller Bestimmungen ermittelt wurden. $D(\text{IV})$ wurde aus Abb. 1 entnommen. $\text{Np}(\text{V})$ konnte praktisch quantitativ in $1n\text{-HNO}_3$ durch Oxidation mit H_2O_2 erhalten werden. Der unter diesen Bedingungen bestimmte $D(\text{V})$ -Wert entsprach gut der in der

Literatur⁷ angegebenen Größe. $D(\text{VI})$ wurde erhalten, indem das Neptunium durch $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ in $1n\text{-HNO}_3$ in die 6wertige Stufe oxidiert wurde. In Tab. 1 sind diese Ergebnisse einander gegenübergestellt.

Tabelle 1. Vergleich der D -Werte der einzelnen Np-Oxidationsstufen

I (Isolierte Wertigkeitsstufe)	II (Gemisch der Wertigkeitsstufen)
$D(\text{IV}) = 30$	$D(\text{IV}) = 28,6$ [Gl. (5)]
$D(\text{V}) = 0,3$	$D(\text{V}) = 0,38$ [Gl. (6)]
$D(\text{VI}) = 0,87$	$D(\text{VI}) = 1,46$ [Gl. (7)]

Wie aus diesen Daten zu entnehmen ist, lassen sich die im Gemisch vorliegenden Neptuniumoxidationsstufen (Kolonne II) mit der beschriebenen Methode gut bestimmen und ergeben eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den Werten, die an isolierten Systemen gewonnen wurden.

Diskussion

Die gute Übereinstimmung der in Gemischen bestimmten D -Werte mit den an isolierten Systemen gewonnenen war überraschend, da drei Effekte die Genauigkeit des Verfahrens verringern:

a) Die LaF_3 -Fällung des $\text{Np}(\text{V})$ ist nicht ganz quantitativ (93 bis 97%). Dieser Fehler überträgt sich aber auch auf die Bestimmung des Bruchteiles (γ) des $\text{Np}(\text{VI})$, da $\text{Np}(\text{VI}) = \text{Np}_{\text{total}} - \text{Np}(\text{IV}) - \text{Np}(\text{V})$ ist. Für die Bestimmung so geringer Np-Konzentrationen (0,01 bis 0,03 $\mu\text{g/ml}$) stehen jedoch keine anderen Bestimmungsmethoden zur Verfügung.

b) Die Verteilungskoeffizienten des $\text{Np}(\text{V})$ und $\text{Np}(\text{VI})$ sind in $1n\text{-HNO}_3$ um fast zwei Zehnerpotenzen geringer als die des $\text{Np}(\text{IV})$. Dadurch wird der gesamte Verteilungskoeffizient weitgehend durch das $\text{Np}(\text{IV})$ bestimmt: $\alpha \cdot D(\text{IV})$. Demgegenüber haben daher die Beiträge $\beta \cdot D(\text{V})$ und $\gamma \cdot D(\text{VI})$ üblicherweise nur kleine Werte. Dies kann besonders deutlich an Hand der Abb. 2 (Meßpunkt A) gezeigt werden. $\text{Np}(\text{IV})$ liegt zu 63% vor. Der Wert $\alpha \cdot D(\text{IV}) = 0,63 \cdot 28,6 = 18,02$. Der gemessene gesamte D -Wert ist 18,3. Daher ist die Summe $\beta \cdot D(\text{V}) + \gamma \cdot D(\text{VI})$ nur 0,28.

⁷ G. H. Coleman, The Radiochemistry of Plutonium, NAS-NS 3058, U. S. Atomic Energy Comm. (1965), S. 85.

c) Es stellte sich zudem auch heraus, daß die Einstellung des Gleichgewichtes einen verhältnismäßig langen Zeitraum in Anspruch nimmt. Zu kurze Schüttelzeiten ergaben geringere $\alpha \cdot D(\text{IV})$ -Werte, als sie im isolierten System (Abb. 1) erhalten wurden⁵.

Zusammenfassend kann jedoch gesagt werden, daß die beschriebene Methode einerseits die Bedeutung der quantitativen Oxidationsstufenbestimmung in Lösungen mit Wertigkeitsgemischen für die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten gezeigt und andererseits eine einsichtige Erklärung für die oft stark abweichenden D -Wert-Angaben in der Literatur erbracht hat.