

## Untersuchung der Reaktionen von organischen Jodverbindungen mit feinst auf amorpher Kieselsäure verteiltem Silbernitrat

Von

**Jürgen Furrer und Rolf Kaempffer**

Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik,  
Gesellschaft für Kernforschung mbH,  
Karlsruhe, Bundesrepublik Deutschland

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Januar 1976)

*Investigation of the Reactions of Organic Iodine Compounds with Silver Nitrate very Finely Distributed on Amorphous Silicic Acid*

The reactions are presented which take place between primary, secondary and tertiary alkyl iodides, alicyclic and aromatic iodine compounds on the one hand and very finely distributed  $\text{AgNO}_3$  on amorphous silicic acid on the other hand.

### Einleitung

Das im Auflöser- und Behälterabgas einer Wiederaufarbeitungsanlage für Kernbrennstoffe anfallende Jod, welches vorwiegend aus den radioaktiven Isotopen  $^{129}\text{J}$ ,  $^{131}\text{J}$  und dem inaktiven  $^{127}\text{J}$  besteht, soll in einer endlagerungsfähigen Form abgeschieden werden<sup>1</sup>. Die Hauptmenge des gasförmigen Jodes im Auflöserabgas liegt als elementares Jod vor. Durch den Einsatz von Dodecan als Lösungsmittel, Tri-*n*-butylphosphat als Komplexbildner im Purexprozeß (Pu—U-Extraktion) der Wiederaufarbeitungsanlage treten im Abgas organische Jodverbindungen auf<sup>2</sup>. Als Jod-Sorptionsmaterial dient AC 6120, eine gesinterte amorphe Kieselsäure in Form von Kugeln von 1—2 mm Durchmesser mit einer  $\text{AgNO}_3$ -Imprägnierung<sup>3, 4</sup>. Die nachfolgend aufgeführten Arbeiten wurden zur Aufklärung des Reaktionsverhaltens von primären, sekundären und tertiären Alkyljodiden, von alicyclischen und aromatischen Jodverbindungen an AC 6120 durchgeführt.

## Versuchsdurchführung

Die für die dynamische Umsetzung der organischen Jodverbindungen erforderliche Versuchsanlage ist in Abb. 1 skizziert.

Das Reaktionsrohr der Testapparatur enthält ein 2,5 cm tiefes Sorptionsbett mit Jod-Sorptionsmaterial AC 6120. Die Anströmung des Filterbettes erfolgt mit den org. Jodverbindungen, vermisch mit Argon bzw. mit Luft als Trägergas bei 150 °C, wobei die Verweilzeit im Filterbett 0,1 s beträgt. Eingeleitet wurden gaschromatographisch reine Produkte, auf eine Konzentration von  $1,0-1,6 \cdot 10^{-5}$  Mol/l mit dem Trägergas ver-

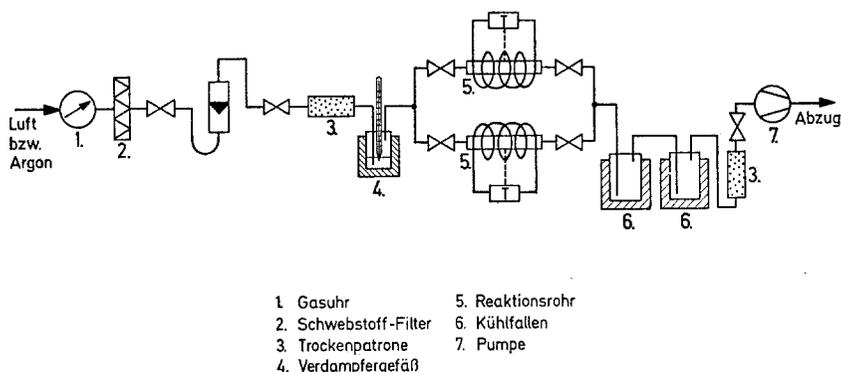


Abb. 1. Testapparatur zur Untersuchung des Verhaltens von AC 6120 gegenüber organischen Jodverbindungen

dünnt. Als Auffanggefäße für die Umsetzungsprodukte dienen mit  $\text{CCl}_4$  gefüllte Kühlfallen.

Für die Untersuchung der primären, sekundären und tertiären Alkyljodide<sup>5</sup> sowie der Reaktionsprodukte wurden folgende Bedingungen am Gaschromatographen (FID) der Fa. Hewlett-Packard, Modell 5700 A, eingehalten:

Säule: 1,8 m,  $\frac{1}{8}$ " Edelstahl, 2,5 Gew% Di-n-decylphthalat auf Chromosorb G AW-DMCS (80—100 mesh).

Temperaturprogramm: 60—120 °C.

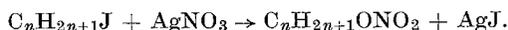
Für die optimale Trennung der alicyclischen und aromatischen Jodverbindungen einschließlich des Lösungsmittels wurden folgende Bedingungen eingehalten:

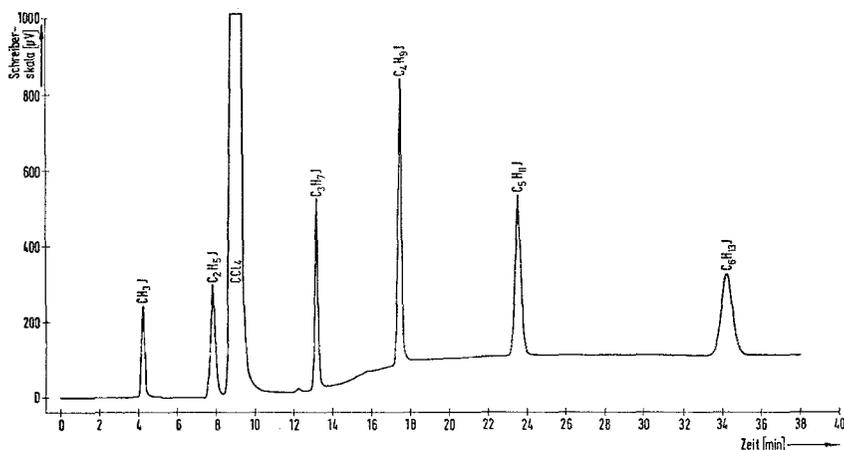
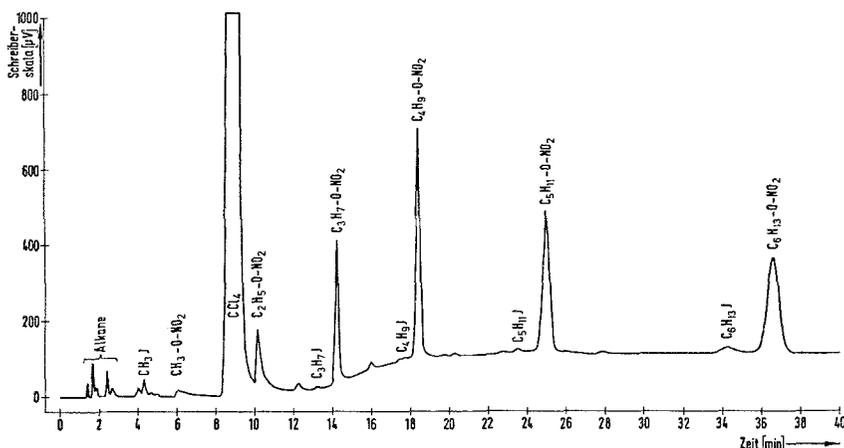
Säule: 1,8 m,  $\frac{1}{8}$ " Edelstahl, 2,5% Carbowax 20 M-Terephthalic Acid Terminated auf Chromosorb G AW-DMCS (80—100 mesh).

Temperaturprogramm: 70—150 °C.

## Ergebnis

Als Ergebnis der Umsetzung von primären Alkyljodiden mit AC 6120 wurde gaschromatographisch folgende Hauptreaktion ermittelt:



Abb. 2. Alkyljodide  $C_nH_{2n+1}J$  ( $n = 1-6$ ) in  $CCl_4$ Abb. 3. Umsetzung von Alkyljodiden  $C_nH_{2n+1}J$  ( $n = 1-6$ ) mit AC 6120 in  $CCl_4$ 

Hauptprodukte: Salpetersäureester der Alkanole und Silberjodid (Abb. 2 und 3).

Als Nebenprodukte dieser Reaktion konnten Alkane nachgewiesen werden, die durch Zersetzung der Alkyljodide an der frisch gebildeten  $AgJ$ -Oberfläche durch radikalische Reaktion entstanden. Bei der Reaktion von AC 6120 mit einem Überschuß an Alkyljodiden wurden Dämpfe von elementarem Jod im Bereich des Jod-Sorptionsmaterials und abluftseitig davon beobachtet. Folgende Reaktion kann angenommen werden:



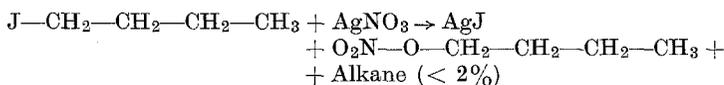
Zum Vergleich der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten wurde bei den Umsetzungen mit AC 6120 den sekundären und tertiären Alkyljodiden ein primäres Alkyljodid hinzugefügt.

Als Modells-substanzen werden folgende Alkyljodide ausgewählt:

1. Primäres Butyljodid (1-Jod-butan).
2. Sekundäres Butyljodid (2-Jod-butan).
3. Tertiäres Butyljodid (1-Jod-1,1-dimethyläthan).

(Zu 1)

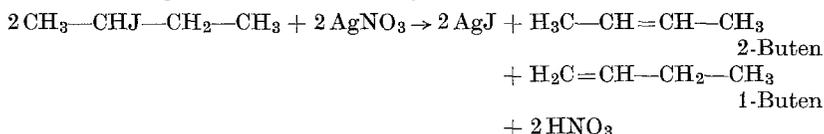
Umsetzung von primären Alkyljodiden mit AC 6120.



Die relative Reaktionsgeschwindigkeit der geradkettigen Alkyljodide mit AC 6120, ermittelt durch den Vergleich der Peakflächen des Chromatogramms, nimmt mit der Kettenlänge der primären Alkyljodide ab.

(Zu 2)

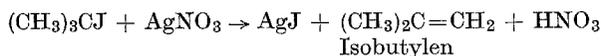
Umsetzung von sekundären Alkyljodiden mit AC 6120.



Als organische Hauptumsetzungsprodukte bilden sich 1-Buten und 2-Buten.

(Zu 3)

Umsetzung von tertiären Alkyljodiden mit AC 6120.



In Abb. 4 wird das Chromatogramm der Umsetzungen von primären, sekundären und tertiären Jodalkanen mit AC 6120 wiedergegeben, wobei die Ausgangsprodukte im Überschuß eingesetzt wurden. Der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten wird durch zeitversetzte Probenahme aus statischen Versuchen bestimmt. Tertiäre Alkyljodide reagieren erheblich schneller mit AC 6120 als primäre und sekundäre Alkyljodide. Während bei der Umsetzung von sekundären Alkyljodiden primäre Alkyljodide nicht nachgewiesen werden konnten, wurde die intermediäre Bildung primärer Alkyljodide bei der Reaktion tertiärer Alkyljodide mit AC 6120 festgestellt, die sich in Folgereaktionen mit AC 6120 zu primären Alkylnitrat und Silberjodid umsetzen.

Für die Umsetzung von alicyclischen und aromatischen (Kern- und

Seitenketten-substituierten) Jodverbindungen mit AC 6120 wurden folgende Modellsubstanzen eingesetzt:

4. Jodcyclohexan (alicyclische Verbindung).
5. Jodbenzol (kernsubstituierte aromatische Verbindung).
6. Benzyljodid (seitenkettensubstituierte aromatische Verbindung).

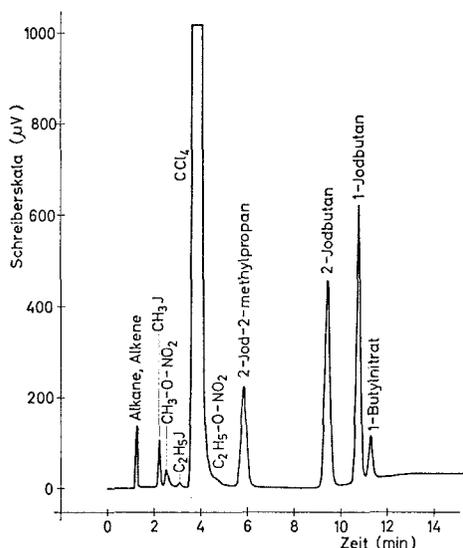
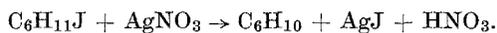


Abb. 4. Umsetzungsprodukte von Jodalkanen  $C_nH_{2n+1}J$  ( $n = 4$ ) mit AC 6120 in  $CCl_4$

(Zu 4)

Jodcyclohexan setzt sich mit AC 6120 vollständig zu Cyclohexen,  $AgJ$  und  $HNO_3$  um



(Zu 5)

Eine Umsetzung des Jodbenzols mit AC 6120 konnte nicht beobachtet werden.

(Zu 6)

Bei der vollständigen Umsetzung von Benzyljodid mit AC 6120 wurde gaschromatographisch sowie IR-spektrophotometrisch Benzylnitrat nachgewiesen.



#### Zusammenfassung

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen zur Abscheidung von organischen Jodverbindungen dürften keine Schwierigkeiten bei der

Jod-Sorption am anorganischen Sorptionsmaterial AC 6120 in den Abgasen einer Wiederaufarbeitungsanlage auftreten.

Die primären Alkyljodide setzen sich mit AC 6120 zu AgJ und primären Alkylnitratem sowie in geringer Ausbeute zu Alkanen um. Die sekundären Alkyljodide bilden bei der Umsetzung mit AC 6120 AgJ, Alkene und HNO<sub>3</sub>. Die tertiären Alkyljodide setzen sich zu AgJ, Alkenen und HNO<sub>3</sub> um.

Tertiäre Alkyljodide reagieren erheblich schneller mit AC 6120 als primäre und sekundäre Alkyljodide.

Jod-cyclohexan als Beispiel einer alicyclischen Jodverbindung reagiert mit AC 6120 wie ein geradkettiges sekundäres Alkyljodid unter Bildung von AgJ und Cyclohexen. Benzyljodid als Vertreter von seitenketten-substituierten aromatischen Jodiden reagiert mit AC 6120 entsprechend den primären Alkyljodiden zu AgJ und Benzylnitrat. Jod-Benzol als kernsubstituierte aromatische Jodverbindung setzt sich auch bei Temperaturen bis 180 °C nicht mit AC 6120 um.

In dem Prozeß der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen ist eine Zugabe von Aromaten bisher nicht vorgesehen. Das Auftreten von kernsubstituierten aromatischen Jodiden in der Abluft in Mengen, die die Filterwirkung wesentlich beeinträchtigen, wird daher nicht erwartet.

### Literatur

- <sup>1</sup> J. Furrer und J. G. Wilhelm, Jodfilterung aus der Abluft von Wiederaufarbeitungsanlagen, Seminar über Jodfilter und ihre Prüfung, Euratom Doc. V/559/74 (1974), S. 185.
- <sup>2</sup> W. A. Haller und R. W. Perkins, Organic Iodine-131 Compounds released from a Nuclear Fuel chemical Processing Plant, Health Physics; Pergamon Press 1967, Vol. 13, pp. 733—738.
- <sup>3</sup> J. G. Wilhelm und H. Schüttelkopf, Inorganic Adsorber Materials for Trapping of Fission Product Iodine, CONF-700 816 (1970), S. 568.
- <sup>4</sup> J. G. Wilhelm und H. Schüttelkopf, An Inorganic Adsorber Material for Off-Gas Cleaning in Fuel Reprocessing Plants, CONF-720 823 (1972), S. 540.
- <sup>5</sup> G. Castello und G. D'Amato, Correlations between physical Properties of halogenated Alkanes and their Gas Chromatographic behaviour on Polar and Non-Polar stationary Phases (Linear Chloro-, Bromo- and Jodoalkanes). J. Chromatogr. **76**, 293 (1973).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. J. Furrer  
 Laboratorium für Aerosolphysik  
 und Filtertechnik  
 Gesellschaft für Kernforschung mbH  
 Postfach 3640  
 D-7500 Karlsruhe  
 Bundesrepublik Deutschland