

Bestimmung der Beweglichkeit von Plutonium (VI) in wäßriger Lösung bei 298 K durch Leitfähigkeitsmessung

F. Arndt und G. Marx

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Abteilung Radiochemie, Berlin (Dahlem)

Z. Naturforsch. **36a**, 1019–1020 (1981);
eingegangen am 20. Juni 1981

Determination of Ionic Mobilities of Plutonium (VI) in Aqueous Solutions at 298 K by Use of Conductivities

In pure water the limiting ionic conductance of $(1/2 \text{ PuO}_2^{2+})$ was found to be $59 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ by use of conductivity measurements of $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ in diluted nitric acid and applying Kohlrausch's law. The values obtained were compared with those of other actinide-ions.

Zur Optimierung der im Rahmen der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen (PUREX) eingesetzten elektrochemischen Verfahren sind die Ereignisse in den Elektrolytlösungen in unmittelbarer Nähe der Elektroden von ausschlaggebender Bedeutung. Deshalb ist das Transportverhalten der Aktiniden in wäßriger Lösung zu untersuchen. Dazu wurden Leitfähigkeitsmessungen von $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ in Salpetersäure im Konzentrationsbereich $3 \cdot 10^{-4} \leq c_{\text{Pu}} \leq 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und Säurebereich von $7 \cdot 10^{-4} \leq c_{\text{H}^+} \leq 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ durchgeführt. Dabei erfolgte die Bestimmung der Plutoniumkonzentration neben Anwendung der α - und γ -Spektrometrie chelatometrisch und potentiometrisch. Die freie Säure wurde unter Komplexierung des Plutoniums titrimetrisch erfaßt. Die Feinreinigung der verwendeten Substanz konnte durch Anionenaustausch und Peroxidfällung, die Aufoxidation in die sechswertige Stufe durch AgO erreicht werden.

Die Auswertung der Meßdaten wurde nach der Methode von Bischoff [1] durchgeführt.

Für die Grenzleitfähigkeit des $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$ ergibt sich im Standard-System „Wasser“ bei 298 K der Wert

$$\Lambda^0 = (130 \pm 2) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Mit dem aus der Literatur bekannten Grenzwert der Ionenleitfähigkeit des Nitrations [2] in Wasser

Reprint requests to Prof. Dr.-Ing. G. Marx, Freie Universität Berlin, Fachbereich Chemie (FB 21) WE 01, Abteilung Radiochemie, Fabeckstr. 34–36, 1000 Berlin 33.

$$\lambda_{(\text{NO}_3^-)}^0 = (71,46 \pm 0,02) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

errechnet sich der Grenzwert der Ionenleitfähigkeit bzw. Beweglichkeit des PuO_2^{2+} -Ions zu

$$\lambda_{(1/2 \text{ PuO}_2^{2+})}^0 = (59 \pm 2) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$u^0 = (6,1 \pm 0,2) 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Die folgende Tabelle zeigt den Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden Werten anderer Aktinidionen:

Elektrolytkomponente	$\lambda_{\text{Kat.}}^0$ $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{ val}^{-1}$	$u^0 10^4$ $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [3]	57 ± 1	$5,9 \pm 0,2$
$\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [4]	57 ± 2	
$\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2$	59 ± 2	$6,1 \pm 0,2$
NpO_2NO_3 [5]	51 ± 1	$5,3 \pm 0,3$
UCl_4 [6]	68 ± 1	$7,0 \pm 0,3$
$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [7]	69 ± 1	$7,1 \pm 0,3$
$\text{Th}(\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [7]	68 ± 1	

Die Werte der Einzelionenleitfähigkeit für das UO_2^{2+} - und Th^{4+} -Kation wurden durch Leitfähigkeitsmessungen im Nitrat- und Perchloratsystem sowie durch Überführungszahlmessungen im Nitratsystem erhalten und somit dreifach abgesichert.

Der λ^0 -Wert für das PuO_2^{2+} -Kation ist unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen gleich dem λ^0 -Wert für das UO_2^{2+} -Kation. Für das NpO_2^{2+} -Kation wurde — verglichen mit UO_2^{2+} und PuO_2^{2+} — ein kleinerer λ^0 -Wert gefunden, was auf die Einwertigkeit des NpO_2^{2+} zurückzuführen sein dürfte. Die betreffenden λ^0 -Werte für das Th^{4+} - und U^{4+} -Kation entsprechen einander und sind aufgrund ihrer Vierwertigkeit die größten in der hier betrachteten Reihe der Aktinidionen.

Wie dieser Vergleich zeigt, fügen sich die Werte für den Grenzwert der Ionenleitfähigkeit bzw. Beweglichkeit des PuO_2^{2+} -Ions gut in die Systematik der bisher erhaltenen Ergebnisse anderer Aktiniden ein.

Zur Zeit erfolgt die Auswertung der Versuchsdaten nach den neueren Leitfähigkeitstheorien von Lee-Wheaton [8].

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung der Forschungsarbeit.

0340-4811 / 81 / 0900-1019 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

- | | |
|--|--|
| [1] H. Bischoff, Dissertation, FU Berlin 1978. | [5] H. Nitsche, Dissertation, FU Berlin 1980. |
| [2] R. Haase, P. F. Sauermann und K. H. Duecker, Z. Phys. Chem. N.F 1965, 129. | [6] W. Lörcher, Diplomarbeit, FU Berlin 1980. |
| [3] G. Marx und H. Bischoff, J. Radioanal. Chem. 30 , 567 (1976). | [7] A. Bestanpouri, Dissertation, FU Berlin 1978. |
| [4] G. Marx und W. D. Wittke, Z. Naturforsch. 32a , 186 (1977). | [8] W. H. Lee und R. J. Wheaton, J. Chem. Faraday Soc., II 74 , 743, 1456 (1978). |