

kation erfolgt potentiometrisch mit dem Titrigraphen von Radiometer. Die relative Standardabweichung beträgt 0,2 %).

2. *Coulometrische Bestimmung*<sup>[2]</sup>: Reduktion zu  $\text{Pu}^{3+}$  an einer potentialkontrollierten Arbeitselektrode bei + 400 mV (geg. gesätt. Kalomelektrode) und anschließende definierte Oxidation zu  $\text{Pu}^{4+}$  bei + 900 mV. (Wir verwenden den Electronic Controlled Potential Coulometric Titrator Modell 600 von Numec. Die rel. Standardabweichung beträgt 0,25 %.) Der Plutoniumgehalt wird zur Kontrolle auch gravimetrisch durch Verglühen bei 1200 °C zum stöchiometrischen  $\text{PuO}_2$  ermittelt. (Die rel. Standardabweichung beträgt 0,1 %; die Ergebnisse liegen im Durchschnitt um 0,1 bis 0,2 % über denen der oxidimetrischen Bestimmungen.)

Zur Bestimmung von Fremdelementen untersuchen wir die Lösung nach Abtrennen des Plutoniums an Anionenaustauschern (8 N  $\text{HNO}_3$ ) emissionsspektrographisch<sup>[3]</sup> auf Al, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb und V mit einem 3,5 m Gitterspektrographen (RSV, Hechendorf). Zur Bestimmung von Kohlenstoffspuren werden die Proben im Sauerstoffstrom bei 1400 °C verglüht und das entweichende  $\text{CO}_2$  in einer Apparatur der Firma Ströhlein coulometrisch bestimmt.

Zwischen den Übergabeanalysen in Hanford und in Karlsruhe, von denen im ersten Halbjahr 1965 ein Teil im Europäischen Institut für Transurane, Karlsruhe, ausgeführt wurde, ergab sich eine relative Standardabweichung von 0,32 %. Die aus den unterschiedlichen Analysenresultaten folgende Differenz für die Gesamtplutoniummenge betrug 0,02 %.

Die Bestimmung des Plutoniumgehalts in  $\text{UO}_2/\text{PuO}_2$ -Brennstoffen führen wir cerimetrisch oder coulometrisch, die der Verunreinigungen emissionsspektroskopisch aus. Den Urangehalt ermitteln wir aus der Summe Uran plus Plutonium<sup>[4]</sup> (Reduktion zu  $\text{U}^{4+}$  und  $\text{Pu}^{3+}$  mit  $\text{TiCl}_4$  und Oxidation mit  $\text{Ce}^{4+}$  bei potentiometrischer Endpunktbestimmung; rel. Standardabweichung 0,3 %), oder (durch definierte Oxidation des  $\text{U}^{4+}$  mit  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  zum  $\text{UO}_2^{2+}$ <sup>[5]</sup>) Reduktion des  $\text{UO}_2^{2+}$  in ca. 60-proz. Phosphorsäure mit  $\text{Fe}^{2+}$  zum  $\text{U}^{4+}$  und Oxidation des überschüssigen  $\text{Fe}^{2+}$  und Verdünnen mit 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Der Endpunkt wird mit Barium-diphenylaminsulfonat bestimmt (rel. Standardabweichung 0,3 %).

Für photometrische Analysen wurde ein Spektralphotometer (Zeiss PMQ II) so umgebaut, daß die normale Probenkammer mit einem Handschuhkasten fest verbunden ist und  $\alpha$ -aktive Substanzen in ihr gemessen werden können. Zwischen der Lichtquelle und dem Monochromator haben wir eine zweite Probenkammer zur Messung inaktiver Proben eingebaut. Die spektralphotometrische Bestimmung von Bor-, Fluor- und Stickstoffspuren in  $\text{PuO}_2/\text{UO}_2$  wird zur Zeit erprobt.

### Trennung von Spaltprodukten durch Extraktionschromatographie

R. Denig, N. Trautmann u. G. Herrmann, Mainz

Zur Analyse von Spaltproduktgemischen und zur Gewinnung einzelner Spaltprodukte wäre ein Trennungsgang nützlich, mit dem aus derselben Probe möglichst viele Bestandteile isoliert werden können. Für einen Teil der Spaltprodukte, die Alkali-, Erdalkali- und Seltenen Erdmetalle, ist ein solches Verfahren in Form der Elutionschromatographie an Kationenaustauscherharzen bekannt. Die übrigen Spaltprodukte sowie die spaltbaren Elemente lassen sich aber nicht ohne weiteres einordnen.

Diese Elemente können durch Extraktionschromatographie salzsaurer Lösungen getrennt werden. Dabei werden die Extraktionsmittel auf einem feinkörnigen Träger adsorbiert und in Säulen gefüllt; das Gemisch wird aufgegeben und durch Elution getrennt. Als Extraktionsmittel prüften wir Di-(2-äthylhexyl)orthophosphorsäure (HDÄHP), Tri-n-butylphosphat (TBP), Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) und Tri-

n-octylamin (TOA), die auf Poly-trifluormonochloräthylen (Hostafion C2) adsorbiert wurden.

Die Verteilungskoeffizienten der Elemente Zn, As(III,V), Sr, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru(III,IV), Rh, Ag, Cd, In, Sn(IV), Sb(III,V), Te(IV), J, Cs, Ba, Ce, Tb, Th, Pa, U, Np(IV,VI) zwischen den stationären Phasen und 0,1 bis 12 N Salzsäure wurden bestimmt. Gegenüber TBP, TOPO und TOA verhalten sich die Elemente ähnlich wie gegenüber Anionenaustauscherharzen, d.h. anionische Komplexe werden extrahiert. HDÄHP hingegen extrahiert bei niedrigen Salzsäurekonzentrationen bevorzugt hochgeladene Kationen, bei hohen Säurekonzentrationen auch Anionenkomplexe.

Für die Hauptbestandteile ergibt sich folgendes Trennschema:

1. Extraktion mit TBP aus 8 M  $\text{HNO}_3$  +  $\text{NaClO}_3$  (Zr, U, Np); Elution mit 8 M  $\text{HNO}_3$  +  $\text{SO}_2$  (Zr, Np) und Wasser (U).
2. Extraktion mit HDÄHP aus 9 M  $\text{HCl}$  +  $\text{NaClO}_3$  (Nb, Sb, J); Elution mit 0,1 M  $\text{HCl}$  (Sb, J; Austausch des J an  $\text{AgCl}$ ) und mit 3 M  $\text{HCl}/0,4$  M  $\text{HF}$  (Nb).
3. Extraktion mit HDÄHP aus 0,1 M  $\text{HCl}$  (Mo, Seltene Erdmetalle); Elution mit 1,5 M  $\text{HCl}$  (Seltene Erdmetalle) und 12 M  $\text{HCl}$  (Mo).
4. Extraktion mit TBP aus 6 M  $\text{HCl}$  (Tc, Te); gemeinsame Elution mit 0,4 M  $\text{HCl}$ .

Sr, Ru, Rh, Cs und Ba lassen sich nicht extrahieren. Ru wird nach Gruppe 4 aus Perchlorsäure abdestilliert; Rh wird anschließend nach Trägerzusatz durch Ammoniakfällung abgetrennt.

### Dekontamination radioaktiven Abwassers durch fettsaure Salze (Sapogat-Verfahren)

L. v. Erichsen, Bonn

Bei der Fällung von Kalkseifen durch Kaliumsalze höherer Fettsäuren lassen sich viele radioaktive Nuklide (trägerfrei und trägerhaltig) niederschlagen. Die Dekontamination ist recht unspezifisch, Kalkseifen sind deutlich wirksamer als fettsaure Salze des Fe oder Al. Kaliumsalze von Fettsäuregemischen sind wirksamer als das Salz einer einzelnen Fettsäure. Bei ungenügender Kalkhärte des Wassers werden Cationen in Form einer Gipslösung zugesetzt.

Die höchsten Dekontaminationsfaktoren (ca. 12 bis  $\gg 100$ ) werden bei den Erdalkali- und den Seltenen Erdmetallen, den Actiniden und den Elementen von Cr bis Zn erreicht, mittlere Dekontaminationsfaktoren (ca. 10 bis 65) bei Y,  $\text{PO}_4$ , Sb und Hg. Bei den Alkalimetallen und Halogenen (als Ion) ist keine merkliche Dekontamination zu erzielen. Treten bei einem Nuklid mehrere Wertigkeitsstufen auf, so können die Dekontaminationsfaktoren dafür sehr unterschiedlich sein (z.B. bei Cr, Mn, Tc, J).

Die aktiven Kalkseifen sind bei unterstöchiometrischer Fällung (< 50 % der theoret. Seifenmenge) sehr gut koaguliert und filtrierbar; sie lassen sich trocken brikettieren, der Fettsäure-Ballastanteil läßt sich durch Veraschung entfernen.

Da die Salze der höheren Fettsäuren mit verschiedenen Kationen röntgenographisch durchweg große Gitterkonstanten zeigen, und zudem die Fällungen erst allmählich kristallin werden, wird der gleichzeitige Einbau verschiedenartiger Kationen (Mischkristall, Adsorption, Okklusion) leichter verständlich. Die Kalkseifen zeigen auch lipophil/polaren Charakter und Ionenaustauscher-Eigenschaften. Ferner addiert sich freies Halogen an ungesättigte Fettsäure.

Das Verfahren läßt sich wahrscheinlich auf neutrale oder alkalische radioaktive Abwässer weiter Aktivitätsbereiche anwenden.

### Zur Korrosion von Zirkonium und Zirkonium-Legierungen

K. H. Lieser, Darmstadt

Wie schon am Beispiel des Eisens und des Zinks gezeigt werden konnte, ist es mit radiochemischen Methoden möglich, Aussagen über den Stoffaustausch zwischen der Oberfläche

eines Metalles und der Lösung zu gewinnen. Dabei leisten Autoradiographien besonders gute Dienste.

Beim Erhitzen in einer Wasserdampfatosphäre erfolgt die Massenzunahme des Zirkoniums nach einem parabolischen Zeitgesetz. Der Knickpunkt der Kurve zeigt das Platzen der Oxidschicht an, der Wasserdampf kann dann ungehindert zum Metall vordringen.

In wäßrigen Elektrolytlösungen sind Zirkonium und Zircaloy-2 bemerkenswert stabil — sofern keine komplexbildenden Fluorid-Ionen vorhanden sind. Auch in 6 N HCl beträgt die mittlere Auflösungsgeschwindigkeit bei 97°C nur etwa  $0,2 \mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Ein Austausch zwischen markierten Zirkoniumionen in Lösung und Metall ist nicht festzustellen. Die markierten Zirkoniumionen in der Lösung beteiligen sich in sehr geringem Umfang an der Korrosion, die als Lochkorrosion abläuft.

Sehr viel stärker wird die Korrosion, wenn Eisen(III)- oder Kupfer(II)-Salze zugegen sind. Die Versuchsergebnisse unter verschiedenen Bedingungen werden verglichen und diskutiert. Die Lochkorrosion ist schon im Frühstadium autoradiographisch nachweisbar. Gemeinsam mit dem Zirkonium erscheinen seine Legierungspartner in der Lösung, das Eisen in verhältnismäßig großen Mengen.

Ganz anders als in wäßrigen Elektrolytlösungen verhält sich Zirkonium in Lösungen mit organischen Lösungsmitteln, z.B. in alkoholischer Salzsäure. Bei hinreichend niedrigem Wassergehalt (unter etwa 1%) kann sich die schützende  $\text{ZrO}_2$ -Deckschicht nicht neubilden, und das Zirkonium löst sich rasch auf. Bei Zircaloy-2 haben die Legierungspartner einen sehr ungünstigen Einfluß; die Auflösungsgeschwindigkeit ist bedeutend höher; das Zirkonium wird völlig zerfressen. Es bleibt ein schwarzer Rückstand, der Zirkoniumhydrid enthält.

Die Versuche haben Bedeutung im Hinblick auf die Verwendung von Zirkonium und Zirkoniumlegierungen in organisch moderierten Reaktoren. Dort ist die schützende  $\text{ZrO}_2$ -Deckschicht gefährdet, wenn kein Wasser zugegen ist. Der ungünstige Einfluß der Legierungspartner beruht wahrscheinlich darauf, daß die  $\text{ZrO}_2$ -Deckschicht chemisch nicht mehr so resistent ist, wenn sie Fremdionen enthält.

#### Radiometrische Isotopenhäufigkeitsanalyse von $^{233}\text{U}$ — $^{235}\text{U}$ -Gemischen

E. Merz, Jülich

Abbrandanalysen von Kernbrennstoffen werden heute in den meisten Fällen radiometrisch über die quantitative Bestimmung eines Spaltnuklids, beispielsweise  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ , durchgeführt. Diese Isotopenhäufigkeitsanalyse versagt in Fällen, in welchen die zwei durch thermische Neutronen spaltbaren Uranisotope  $^{233}\text{U}$  und  $^{235}\text{U}$  nebeneinander vorliegen wie es bei Einzonen-Thoriumbrutreaktoren geschehen kann.

Man kann auf radiometrischem Weg trotzdem zum Ziel gelangen: Man mißt dazu in einer unbekannten Uranprobe das neutroneninduzierte Radioaktivitätsverhältnis von zwei Spaltnukliden, deren Spaltausbeuten für  $^{233}\text{U}$  und  $^{235}\text{U}$  wesentlich verschieden sind. Durch Vergleich mit reinen  $^{233}\text{U}$ - und  $^{235}\text{U}$ -Standards, die unter identischen Bedingungen mitbestrahlt werden, läßt sich der unbekannte Gehalt an  $^{233}\text{U}$  und  $^{235}\text{U}$  in der Probe ermitteln. Zwei Nuklidpaare,  $^{103}\text{Ru}/^{89}\text{Sr}$  und  $^{103}\text{Ru}/^{131}\text{I}$ , eignen sich besonders gut. Außerdem läßt sich in denselben Uranproben der Gehalt an  $^{238}\text{U}$  gleichzeitig über die Messung der ( $n,\gamma$ )-induzierten  $^{239}\text{Np}$ - $\gamma$ -Aktivität ermitteln.

#### Verwendung von Borverbindungen in gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren

H. Nickel, Jülich

In gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren wird der Einsatz von Steuerelementen diskutiert, die Bor oder Borverbindungen enthalten. Daraus ergibt sich die wichtige Frage nach der

Stabilität borhaltiger Substanzen in einer Graphitmatrix bei hohen Temperaturen.

Aus emissionsspektroskopischen Messungen ergab sich, daß in borhaltigen Graphitelektroden (Kohlelichtbogen) das Bor stets in Richtung Brennfleck, also zur heißen Zone diffundiert (ca. 0,5 mm/sec). Die Geschwindigkeit dieses Bortransports ist sowohl davon abhängig, wie das Bor chemisch vorliegt als auch vom Graphitierungsgrad und der Dichte der Graphitmatrix. Als Diffusionsmechanismus wird sowohl eine kombinierte Bor-Leerstellenwanderung als auch eine Art Korngrenzendiffusion entlang von Porenkanälen diskutiert.

Borhaltige „coated particles“ eignen sich zum Einsatz im Reaktor ( $> 1000^\circ\text{C}$ ) nur dann, wenn sie eine dichte isotrope Hochtemperatur-Pyrokohlenstoffschicht umschließt. Eine geringfügige Boraustragung durch die Pyrokohlenstoffschicht in die umgebende Graphitmatrix läßt sich jedoch bei längerer thermischer Behandlung nicht vollständig vermeiden.

#### Zur radiochemischen Bestimmung von Spaltelementaktivitäten in bestrahlten Brennelementen [\*]

H. Wertenbach und A. v. Baeckmann, Karlsruhe

Zur radiochemischen Bestimmung der Verteilung der einzelnen Spaltnuklide im Brennelement nach der Bestrahlung wurden für Spalt-Sr, -Zr, -Mo, -Ru, -Te, -J, -Cs, -Ba und -Ce möglichst einfache Trenn- und Meßvorschriften ausgearbeitet [1]. Der Spaltproduktlösung wird dabei eine genau bekannte inaktive Trägermenge des zu bestimmenden Elements zugesetzt und für eine homogene Vermischung von Träger und den isotopen Spaltnukliden gesorgt.

Auf Fällungs- und Extraktionsoperationen zur radiochemisch und chemisch reinen Abtrennung des interessierenden Elements folgte bisher die Endfällung, die (meist gravimetrische) Bestimmung der chemischen Ausbeute sowie die Messung der Aktivität. Eine wesentliche Vereinfachung ist durch Zusatz einer bekannten unterstöchiometrischen Menge an Fällungsmittel möglich [2]. Wir fällen nunmehr einen genau bekannten, gleichbleibenden Teil der zugesetzten Trägermenge und prüfen, ob die Fällung unterstöchiometrisch war. Damit erübrigt sich eine gesonderte Bestimmung der chemischen Ausbeute. Die Reproduzierbarkeit konnte dadurch teilweise bedeutend verbessert werden ( $s_{68} = 1-2,5\%$ ). Die Endfällungen führen wir nunmehr in folgender Weise jeweils bei Siedetemperatur durch:

Sr wird aus ammoniakalischer Lösung (10 ml, 0,25 mmol Sr-Träger) mit genau 5 ml 0,02 M Oxalsäure gefällt. Zr fallen wir aus 0,6 N HF-Lösung (8 ml, 0,25 mmol Zr-Träger) mit genau 5 ml 0,04 M  $\text{BaCl}_2$ -Lösung. Das Verhältnis Ba:Zr im Niederschlag ist konstant ( $\approx 2,12$ ). Mo fallen wir aus essigsaurer, ammoniumacetat-gepufferter, phosphatfreier Lösung (15 ml, 0,4 mmol Mo-Träger) mit genau 5 ml 0,03 M  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung. Die salzsaure (3 N) Tellur(IV)-Lösung (10 ml, 0,3 mmol Te-Träger) wird mit genau 5 ml 0,08 M  $\text{TiCl}_3$ -Lösung zur Reduktion  $\text{Te}^{4+} \rightarrow \text{Te}^0$  versetzt. Jod (Träger: 0,3 mmol J) wird aus 25 ml 0,5 N salzsaurer Lösung mit genau 5 ml 0,01 M  $\text{PdCl}_2$ -Lösung gefällt. Cs (Träger: 0,5 mmol Cs) fallen wir aus essigsaurer Lösung (40 ml) durch Zugabe von genau 10 ml 0,0146 M Natrium-tetraphenylborat-Lösung [2]. Ba wird aus schwach salzsaurer Lösung (10 ml, 0,25 mmol Ba-Träger) mit genau 5 ml 0,02 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gefällt. Ce (Träger: 0,25 mmol) fallen wir aus 0,02 N salpetersaurer Lösung (6 ml) mit genau 5 ml einer 0,025 M Oxalsäurelösung.

[VB 35]

[\*] Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe, auf dem Gebiet der Schnellen Reaktoren durchgeführt.

[1] A. v. Baeckmann, H. Schroeder, H.-H. Stamm u. H. Wertenbach, Abtrennung und radiochemische Bestimmung von Spaltelementaktivitäten, KFK 387 (1965).

[2] A. v. Baeckmann, Z. analyt. Chem. 223, 161 (1966).