

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

2. Coulometrische Bestimmung^[2]: Reduktion zu Pu^{3+} an einer potentialkontrollierten Arbeitselektrode bei + 400 mV (geg. gesätt. Kalomelelektrode) und anschließende definierte Oxidation zu 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 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 HNO_3) emissionsspektrographisch^[3] 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 geglüht und das entweichende 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 UO_2/PuO_2 -Brennstoffen führen wir cerimetrisch oder coulometrisch, die der Verunreinigungen emissionsspektroskopisch aus. Den Uran gehalt ermitteln wir aus der Summe Uran plus Plutonium^[4] (Reduktion zu U^{4+} und Pu^{3+} mit TiCl_4 und Oxidation mit Ce^{4+} bei potentiometrischer Endpunktbestimmung; rel. Standardabweichung 0,3 %), oder (durch definierte Oxidation des U^{4+} mit $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ zum UO_2^{2+} ^[5]) Reduktion des UO_2^{2+} in ca. 60-proz. Phosphorsäure mit Fe^{2+} zum U^{4+} und Oxidation des überschüssigen Fe^{2+} und Verdünnen mit 2 N H_2SO_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 α -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 PuO_2/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-

[2] W. D. Shultz, Talanta 10, 833 (1963).

[3] A. W. Wenzel u. C. E. Pietri, Report NBL - 215 (1964).

[4] J. Corpel u. F. Regnaud, Analytica chim. Acta 27, 36 (1962).

[5] W. Davies u. W. Gray, Talanta 11, 1203 (1964).

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

Die Verteilungskoeffizienten der Elemente Zn, As(III,V), Sr, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru(II,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 HCl + NaClO₃ (Nb, Sb, J); Elution mit 0,1 M HCl (Sb, J; Austausch des J an AgCl) und mit 3 M HCl/0,4 M HF (Nb).
3. Extraktion mit HDÄHP aus 0,1 M HCl (Mo, Seltene Erdmetalle); Elution mit 1,5 M HCl (Seltene Erdmetalle) und 12 M HCl (Mo).
4. Extraktion mit TBP aus 6 M HCl (Tc, Te); gemeinsame Elution mit 0,4 M 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 Ammoniakfüllung 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 Kalkhärtung des Wassers werden Calcium-Ionen in Form einer Gipslösung zugesetzt.

Die höchsten Dekontaminationsfaktoren (ca. 12 bis > 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, PO₄, 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. Seifemenge) sehr gut koagulier- und filterbar; sie lassen sich trocken brikkettieren, 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/polare Charakter und Ionenaustauscher-Eigenschaften. Ferner addiert sich freies Halogen an ungesättigte Fettsäure.

Das Verfahren läßt sich wahrscheinlich auf neutrale oder alkalische radioaktive Abwasser 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