

FORTSCHRITTE DER CHEMISCHEN FORSCHUNG

Herausgeber

A. Davison · M. J. S. Dewar

K. Hahn · E. Heilbronner

O. Hofmann · K. Niedenzu

K. Schäfer · G. Wittig

Schriftleitung: F. Boschke

Band 12, Heft 4, Sept. 1969

Chemie des Promethiums

Kernbrennstoffanalyse

**Wiederaufarbeitung von
Kernbrennstoffen**

<i>F. Weigel</i>	Die Chemie des Promethiums	539
<i>K. H. Neeb und W. Gebauhr</i>	Probleme der Kernbrennstoffanalyse	622
<i>F. Baumgärtner und H. Philipp</i>	Die Wiederaufarbeitung von Uran-Plutonium-Kern- brennstoffen	712

In kritischen Übersichten werden in dieser Reihe Stand und Entwicklung aktueller chemischer Forschungsgebiete beschrieben. Sie wendet sich an alle Chemiker in Forschung und Industrie, die am Fortschritt ihrer Wissenschaft teilhaben wollen.

In der Regel werden nur Beiträge veröffentlicht, die ausdrücklich angefordert worden sind. Schriftleitung und Herausgeber sind aber für ergänzende Anregungen und Hinweise jederzeit dankbar. Manuskripte können in den „Fortschritten der chemischen Forschung“ in Deutsch oder Englisch veröffentlicht werden.

Jedes Heft der Reihe ist auch einzeln käuflich.

This series presents critical reviews of the present position and future trends in modern chemical research. It is addressed to all research and industrial chemists who wish to keep abreast of advances in their subject.

As a rule, contributions are specially commissioned. The editors and publishers will, however, always be pleased to receive suggestions and supplementary information. Papers are accepted for „Fortschritte der chemischen Forschung“ in either German or English.

Single issues may be purchased separately.

Herausgeber:

Prof. Dr. *A. Davison*, Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA — Prof. Dr. *M. J. S. Dewar*, Department of Chemistry, The University of Texas, Austin, TX 78712, USA — Prof. Dr. *K. Hafner*, Institut für Organische Chemie der TH, 6100 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2 — Prof. Dr. *E. Heilbronner*, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, CH-4000 Basel, Klingelbergstraße 80 — Prof. Dr. *U. Hofmann*, Institut für Anorganische Chemie der Universität, 6900 Heidelberg 1, Tiergartenstraße — Prof. Dr. *K. Niedenzu*, University of Kentucky, College of Arts and Sciences, Department of Chemistry, Lexington, KY 40506, USA — Prof. Dr. *Kl. Schäfer*, Institut für Physikalische Chemie der Universität, 6900 Heidelberg 1, Tiergartenstraße — Prof. Dr. *G. Wittig*, Institut für Organische Chemie der Universität, 6900 Heidelberg 1, Tiergartenstraße.

Schriftleitung:

Dipl.-Chem. *F. Boschke*, Springer-Verlag, 6900 Heidelberg 1, Postfach 1780

SPRINGER-VERLAG

6900 Heidelberg 1 · Postfach 1780
Telefon (06221) 49101 · Telex 04-61723
1000 Berlin 33 · Heidelberger Platz 3
Telefon (0311) 822001 · Telex 01-83319

SPRINGER-VERLAG NEW YORK INC.

New York, N. Y. 10010 · 175, Fifth Avenue
Telefon 673-2660

Mitarbeiter des 12. Bandes

- Prof. Dr. *F. Baumgärtner*, Lehrstuhl für Radiochemie der Universität Heidelberg, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 7500 Karlsruhe, Postfach 947
- Prof. Dr. *F. L. Breusch*, Zweites Chemisches Institut der Universität Istanbul, Türkei
- Dr. *D. Demus*, Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, X 4010 Halle (Saale), Mühlpforte 1
- Priv.-Doz. Dr. *H. F. Ebel*, Organisch-Chemisches Institut der Universität, 6900 Heidelberg 1, Tiergartenstraße
- Prof. Dr. *W. Gebauhr*, Wissenschaftlicher Berater der Siemens AG, 8520 Erlangen, Günther-Scharowsky-Straße 2
- Prof. Dr. *H. Kölbl*, Lehrstuhl und Institut für Technische Chemie, Technische Universität Berlin, 1000 Berlin, Straße des 17. Juni 135
- Dr.-Ing. *P. Kurzendörfer*, Institut für Technische Chemie, Technische Universität Berlin, 1000 Berlin, Straße des 17. Juni 135
- Dr. *K. H. Neeb*, Siemens AG, Kerntechnische Laboratorien, 8520 Erlangen 2, Postfach 325
- Dr. *H. Philipp*, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Literaturabteilung, 7500 Karlsruhe, Postfach 947
- Dr. *G. Ohloff*, Forschungslaboratorium der Firmenich et Cie., CH-1211 Genève 8
- Prof. Dr. *H. Sackmann*, Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, X 4010 Halle (Saale), Mühlpforte 1
- Prof. Dr. *G. Spiteller*, Organisch-Chemisches Institut der Universität, 3400 Göttingen, Windausweg 2
- Dr. *M. Spiteller-Friedmann*, Organisch-Chemisches Institut der Universität, 3400 Göttingen, Windausweg 2
- Priv.-Doz. Dr. *W. Steglich*, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule, 8000 München 2, Arcisstraße 21
- Priv.-Doz. Dr. *F. Weigel*, Institut für Anorganische Chemie der Universität, 8000 München 2, Meiserstraße 1
- Dr. *P. Zuman*, The University of Birmingham, Department of Chemistry, P. O. Box 363, Birmingham 15, England

Die Chemie des Promethiums

Priv.-Doz. Dr. F. Weigel

Radiochemische Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München

In Memoriam Wilhelm Geilmann (1891—1967)

Inhalt

I.	Einleitung, Geschichtliches	540
1.	Ältere Entdeckungsansprüche	540
2.	Zur Entdeckung führende Untersuchungen und Entdeckung	542
II.	Kerneigenschaften	544
III.	Gewinnung und Isolierung des Promethiums	550
1.	Zur Frage des natürlichen Vorkommens	550
2.	Trennungsgang bei der Entdeckung	553
3.	Erste Isolierung in wägbaren Mengen	554
4.	Großtechnische Gewinnung aus Reaktorabfällen	557
5.	Feinreinigung käuflicher Promethiumkonzentrate	568
a)	Abtrennung von Americium	568
b)	Abtrennung von Fremderden und Samarium	571
IV.	Das metallische Promethium	574
1.	Darstellung von metallischem Promethium	574
2.	Kristallographische Eigenschaften—Allotropie	577
3.	Thermische und kalorische Daten	577
a)	Schmelz- und Umwandlungspunkt	577
b)	Dampfdruck und Siedepunkt	578
c)	Wärmetönungen	578
d)	Thermische Ausdehnung und Kompressibilität	579
e)	Wärmeleitfähigkeit	579
f)	Oberflächenspannung	579
g)	Energiedichte	579
4.	Verhalten von Promethium gegen Tiegelmaterialeien	580
5.	Allgemeine Eigenschaften	580
V.	Spektrochemie des Promethiums	581
1.	Emissionsspektrum	581
2.	Röntgen-Emissionsspektren	583
3.	Absorptionsspektrum	583
4.	Lumineszenzspektrum	585
5.	Hyperfeinstruktur-Untersuchungen	586

VI. Chemische Eigenschaften des Promethiums	587
1. Verbindungen des Promethiums mit	587
a) Fluor	587
b) Chlor	588
c) Brom	590
d) Jod	590
e) Sauerstoff	591
f) Stickstoff	595
g) Phosphor	595
h) Arsen	595
i) Kohlenstoff	596
j) Bor	597
k) Indium	597
l) Chrom	598
m) Molybdän	598
n) Wolfram	599
o) Vanadin	600
p) Scandium	600
2. Lösungsschemie des Promethiums	600
3. Elektrochemie des Promethiums	630
4. Kristallchemie des Promethiums	604
VII. Anwendungen des Promethiums	606
1. SNAP-Generatoren und ähnliche Anlagen	606
2. Betavoltaische Batterien	607
3. Leuchtstoffe	608
4. γ - und Bremsstrahlenquellen	608
VIII. Schutzmaßnahmen beim Arbeiten mit Promethium	609
IX. Literatur	612

I. Einleitung, Geschichtliches

1. Ältere Entdeckungsansprüche

Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts finden sich in der Literatur zahlreiche Arbeiten, in denen eine Vielzahl von „Seltenen Erden“ beschrieben werden^{a)}. Erst durch die Resultate *H. G. J. Moseley's*^{111, 112)} über den Zusammenhang zwischen den Wellenlängen der Röntgen-K- und L-Serie und den Kernladungszahlen *Z* ließen sie sich auf nur 15 Elemente mit

^{a)} Vgl. hierzu die ausführliche Darstellung der Entdeckungsgeschichte der Seltenen Erden von *C. R. Böhm*¹¹⁾.

$Z = 57 \dots 71$ zurückführen. Dabei ergab sich, daß von diesen 15 Elementen dasjenige mit $Z = 61$ in keinem Falle auftrat. Es fehlte daher nicht an Versuchen, dieses Element nachzuweisen und zu isolieren.

Der erste Versuch stammt von *J. M. Eder*^{45, 46)}, welcher in den Bogenspektren von Samarium- und Europium-Präparaten zahlreiche gemeinsame Linien beobachtete, die er einem noch fehlenden Element („Eurosamarium“) zuschrieb, das zwischen Samarium und Europium liegen sollte. *Eder's* Befunde wurden nie bestätigt.

P. H. M.-P. Brinton und *C. James*¹⁵⁾ lieferten den ersten chemischen Hinweis auf das Element 61. Die Hydrolysedaten einiger Lanthaniden-carbonate zeigten zwischen Neodym und Samarium eine Diskontinuität, die nur durch das Fehlen des Elements 61 bedingt sein konnte. Das Element 61 selbst wurde von *Brinton* und *James* jedoch nicht gefunden.

Nach 1920 wurden eine Anzahl von Arbeiten publiziert, in denen Forscher auf Grund röntgenspektrographischer Befunde Anspruch auf die Entdeckung des Elements 61 erhoben. *A. Hadding*⁶¹⁾ berichtete über die Auffindung von Linien des L-Spektrums von Element 61 in Konzentraten aus dem Mineral Fluocerit, *R. J. Meyer*, *G. Schumacher* und *A. Kotowski*¹⁰⁶⁾ in Zusammenarbeit mit *U. Dehlinger*, *R. Glocker* und *E. Kaupp*⁴²⁾ berichteten über die Auffindung von Linien der K-Serie von Element 61. Auch diese Befunde wurden nie bestätigt.

Den überzeugendsten Nachweis des Elements 61 glaubten *J. A. Harris*, *B. S. Hopkins* und *L. F. Yntema*^{62-66, 196)} in Händen zu haben. Sie beschrieben 130 Linien des Emissionsspektrums im Roten und Ultraroten sowie 5 Emissionslinien im Violetten, die sowohl in Neodym- wie in Samarium-Fractionen beobachtet wurden und angeblich die stärkste Intensität in denjenigen Fraktionen zeigten, in denen sich das Element 61 konzentriert haben sollte. In den gleichen Fraktionen bemerkten sie das Auftreten neuer Absorptionsbanden, die in dem Maße stärker auftreten sollten, wie die Nd- und Sm-Banden an Intensität abnahmen. Schließlich berichteten *Harris*, *Hopkins* und *Yntema* über Röntgenlinien, die in ihren Wellenlängen nur $< 0,005 \text{ \AA}$ vom theoretischen Wert für die Linien $L\alpha_1$ und $L\alpha_2$ abwichen. Die Möglichkeit, daß es sich dabei um Fremddlinien oder Gittergeister gehandelt hat, wurde von ihnen als vernachlässigbar klein angesehen. Auf Grund ihrer Ergebnisse beanspruchten *Harris*, *Hopkins* und *Yntema* die Priorität für die Entdeckung von Element 61 und nannten es nach ihrem Heimatstaat Illinois „Illinium“, Symbol Il.

Die Priorität von *Harris*, *Hopkins* und *Yntema* wurde auf Grund ganz ähnlicher Befunde von *L. Rolla*, *L. Fernandes* und *R. Brunetti*^{18, 19, 144-149, 150, 151)} heftig bestritten, die ihrerseits Anspruch auf die Entdeckung des Elements 61 machten und es als „Florentium“, Symbol Fl, bezeichneten. *Rolla* begründete seinen Anspruch damit, er habe die ersten Beweise (röntgenspektroskopische Befunde) bereits zwei Jahre vor *Harris*,

Hopkins und *Yntema* in einem versiegelten Umschlag bei der *Academia Lincei* hinterlegt.

Außer diesen Forschern berichteten schließlich noch *Kiess*⁷⁵⁾, sowie *J. M. Cork*, *C. James* und *H. C. Fogg*³⁸⁾ über die vermeintliche Entdeckung des Elements 61.

Den scheinbar positiven Nachweisen des Elements 61 stehen um die gleiche Zeit auch zahlreiche negative Ergebnisse entgegen. So konnten *W. Prandtl* und *A. Grimm*^{58, 131)} in sehr sorgfältigen Arbeiten bei der röntgenspektroskopischen Untersuchung von etwa 50 Präparaten aus der erschöpfenden Fraktionierung von Cerit-Erden keinen positiven Hinweis auf das Vorhandensein von Element 61 finden. *W. Prandtl*^{132, 133)} bezweifelte daher auch die Befunde von *Harris*, *Hopkins* und *Yntema* und sprach die Vermutung aus, die fraglichen Röntgenlinien entstammten kleinen Mengen von Brom, Barium oder Platin. Desgleichen konnte *Auer von Welsbach*²⁾ in den Zwischenfraktionen zwischen Neodym und Samarium das Element 61 nicht nachweisen.

Prandtl und *Grimm*^{58, 131–133)} wiesen in ihren Arbeiten zur Suche nach dem Element 61 auf die Möglichkeit hin, daß dieses Element eventuell kein Lanthanid, sondern ein Homologes des Mangans sein könne. *J. G. F. Druce* und *F. H. Loring*⁴⁴⁾, die das Röntgenspektrum eines Konzentrates aus Manganpräparaten untersuchten, fanden jedoch keinen Hinweis auf ein neues Element.

Schließlich konnte *I. Noddack*¹¹⁶⁾ in sehr sorgfältigen Untersuchungen in den Röntgenspektren sog. Illinium-Präparate keinen Hinweis auf das Vorliegen von Element 61 finden und damit die „Entdeckung“ von „Illinium“ bzw. „Florentium“ widerlegen. *I. Noddack*¹¹⁶⁾ sprach auch als erste die Vermutung aus, daß das Element 61 möglicherweise nur in Gestalt kurzlebiger Nuklide existiert. Diese Vermutung wurde durch kerntheoretische Überlegungen von anderer Seite gestützt. *J. Mat-tauch*¹⁰⁰⁾ konnte an Hand seiner Isobarenregel zeigen, daß kein stabiles Nuklid von Element 61 existieren kann, eine Annahme, die durch Berechnungen *H. Jensen's*⁷⁰⁾ gestützt wurde.

Zusammenfassend darf heute gesagt werden, daß es höchst unwahrscheinlich ist, daß das Element 61 in für die präparative Isolierung ausreichenden Mengen in der Natur vorkommt. Ein Vorkommen in Spuren ist jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, weitgehend gesichert.

2. Zur Entdeckung führende Untersuchungen und Entdeckung

Erst mit Hilfe radiochemischer Untersuchungsmethoden gelang schließlich die Entdeckung des Elements 61. *H. B. Law*, *M. L. Pool*, *J. D. Kurbatov*, *L. L. Quill* und *D. C. McDonald*^{84, 85, 87)} untersuchten 1941–1943 die beim Beschuß von Neodym mit Neutronen, Deuteronen und α -Teil-

chen auftretenden Kernreaktionen und deuteten einige der beobachteten Aktivitäten als von „Illinium“ herrührend. C. S. Wu und E. Segré¹⁹⁵⁾ bestätigten im wesentlichen die Befunde von Law, Pool, Kurbatov, Quill und McDonald^{84, 85, 87)}, doch unterblieb eine chemische Abtrennung, durch die der sichere Nachweis hätte erbracht werden können.

N. E. Ballou^{4, 5)} wies als erster auf die Möglichkeit des Auftretens von Nukliden des Elements 61 in der Uranspaltung hin. In Report CC-680 beschrieb er eine langlebige β -Aktivität wie folgt:

„However, in attempting to get the 29 day activity from S-2 nitrate, a new activity was found, which follows La in the La-Ce and La-Y separations. This new activity may be any one of La, Pr, Nd, Il, or Sm. It has a very long half life, no noticable decay occurred in two weeks. The measured activity is quite low, which may indicate a low fission yield in addition to a very long half life. An Al absorption curve of this activity . . . shows that it emits a weak β of half thickness about 4.8 mg Al. The maximum β energy is estimated to be about 0.2 MeV.“

Der Beschreibung nach muß es sich um $^{147}\text{61}$ gehandelt haben, doch führte auch Ballou keine absolut eindeutige chemische Abtrennung aus, durch die die genannte Aktivität mit Sicherheit dem Element 61 hätte zugeordnet werden können.

Die gleiche Aktivität wurde von B. L. Goldschmidt und F. Morgan⁵⁶⁾ in Kanada gefunden und dem Element 61 oder dem Neodym zugeordnet, jedoch nicht sicher als dem Element 61 zugehörig identifiziert.

J. A. Seiler und L. Winsberg^{155, 193)} konnten auf Grund von chemischen Abtrennungen die Identität des langlebigen Nuklids weiter eingrenzen auf die Elemente Nd und 61 und auf die Masse 147.

Die erste wirklich eindeutige Identifizierung der von Ballou, Goldschmidt, Morgan, Seiler und Winsberg beobachteten langlebigen Aktivität als Nuklid des Elements 61 gelang im März 1945 L. Glendenin, J. A. Marinsky und J. Siegel^{92–95, 97)}. Der verwendete Trennungsgang (s. Abschnitt III. 2) bediente sich der kurz zuvor in die Praxis eingeführten Ionenaustauscherverfahren⁷⁴⁾.

Marinsky und Glendenin wurde auf Grund ihrer Befunde die Entdeckung des Elements 61 zugesprochen. Sie nannten das Element Prometheum⁹⁶⁾, später Promethium, Symbol Pm. Der Name Promethium wurde von der IUPAC-Kommission für die Benennung neuer Elemente³⁶⁾ akzeptiert und ist seither die offizielle Bezeichnung für das Element 61.

Die erste Isolierung wägbarer Mengen gelang 1948 G. W. Parker und P. M. Lantz^{124, 125)}. Nach einer weiter unten (Abschnitt III. 3) zu beschreibenden Methode isolierten sie 4.5 mg ^{147}Pm , dessen Identität mittels Röntgenemissionsspektrum²⁵⁾, Funkenemissionsspektrum¹⁶⁶⁾, Bo-

genemissionsspektrum ⁴⁹⁾, Absorptionsspektrum ¹²⁶⁾, Massenspektrum ⁸⁸⁾ und präparative Darstellung einiger Verbindungen sichergestellt wurde.

Seit dieser ersten Isolierung wird Promethium in Gestalt des Nuklids ¹⁴⁷Pm in jährlich steigendem Maße aus den Abfällen der Plutoniumproduktion isoliert. Es ist heute käuflich zu erhalten. Die folgende Übersicht beschäftigt sich in erster Linie mit den an wägbaren Mengen von ¹⁴⁷Pm erhaltenen Ergebnissen. Bezüglich des Verhaltens im Tracermaßstab sei auf die Monographie von *P. C. Stevenson* und *W. E. Nervik* ¹⁶⁰⁾ verwiesen.

II. Kerneigenschaften

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die gegenwärtig bekannten Nuklide des Promethiums. Für die präparative Chemie besitzen lediglich die langlebigen Nuklide ¹⁴⁵Pm, ¹⁴⁶Pm und ¹⁴⁷Pm Bedeutung, die daher auch im folgenden etwas ausführlicher besprochen werden sollen.

¹⁴⁵Pm wurde von *F. D. S. Butement* ²⁶⁾ 1951 gefunden. Es entsteht auf Grund der folgenden Reaktionskette:

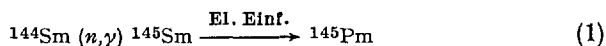


Abb. 1 zeigt das gesamte Zerfallsschema des Systems ¹⁴⁵Sm—¹⁴⁵Pm—¹⁴⁵Nd, wie es von *A. R. Brosi*, *B. H. Ketelle*, *H. C. Thomas* und *R. C. Kerr* ¹⁷⁾ aufgestellt wurde.

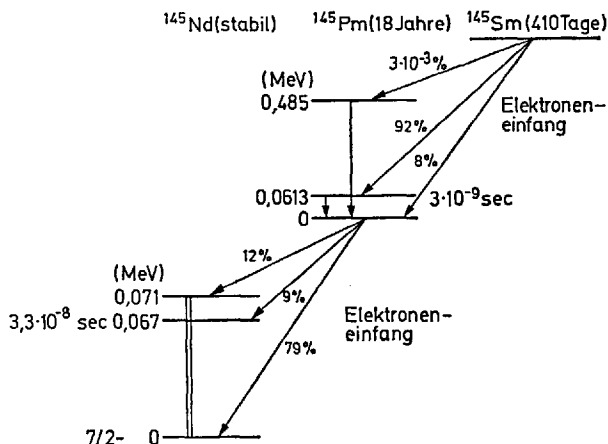


Abb. 1. Niveauschema der Zerfallsreihe ¹⁴⁵Sm → ¹⁴⁵Pm → ¹⁴⁵Nd

Tabelle 1. Die Nuklide des Promethiums

<i>M</i>	Halbwertszeit	Erzeugung	Strahlung; Energie der Strahlung	Spezifische Aktivität		Autor(en)
				Ci/g	Zpm/ μ g	
139	4,0 Min.		β^+			
140	5,8 Min.	^{140}Nd (d , $2n$)	β^+ γ (KeV): 430; 780; 1030	$2,31 \cdot 10^8$	$5,14 \cdot 10^{14}$	<i>H. Münzel, H. J. Bleyl</i> <i>E. Schwarzbach</i> ¹¹³⁾
140 m	9,2 Sek.		β^+			
141	20,9 Min.	^{140}Nd (d , n)	β^+ (MeV) $\sim 2,6$ γ (KeV): 890; 1220; 1350; 1580 (0,58:1; 0,3:0,25)	$6,38 \cdot 10^7$	$1,42 \cdot 10^{14}$	<i>H. Münzel, H. J. Bleyl</i> <i>E. Schwarzbach</i> ¹¹³⁾
142	40,5 Sek.	^{142}Nd (α , $4n$) ^{142}Sm (β^+) ($T^{1/2} = 72$ Min.)	β^+ (MeV): 3,8 (69%) K-Einfang 27% L-Einfang 4% γ 1590 KeV	$2,34 \cdot 10^9$	$5,19 \cdot 10^{15}$	<i>T. V. Marshall</i> ⁹⁸⁾
143	267 ± 15 Tage (<i>Bunney</i>) 265 ± 10 Tage (<i>Pagden</i>)	^{141}Pr (α , $2n$)	K-Einfang γ 740 KeV γ 740 KeV	$3,42 \cdot 10^3$ $3,45 \cdot 10^3$	$7,60 \cdot 10^9$ $7,65 \cdot 10^9$	<i>I. M. H. Pagden</i> et. al. ¹²³⁾ <i>L. Bunney</i> et al. ²⁴⁾
144	349 ± 16 Tage (<i>Bunney</i>) 377 ± 16 Tage (<i>Pagden</i>)	^{141}Pr (α , n) ^{144}Nd (p , n)	K-Einfang γ (KeV): 475; 610; 695	$2,60 \cdot 10^3$ $2,40 \cdot 10^3$	$5,77 \cdot 10^9$ $5,34 \cdot 10^9$	<i>I. M. H. Pagden</i> et. al. ¹²³⁾ <i>L. Bunney</i> et al. ²⁴⁾

Tabelle 1 (Fortsetzung)

M	Halbwertszeit	Erzeugung	Strahlung; Energie der Strahlung	Spezifische Aktivität		Autor(en)
				Ci/g	Zpm/ μ g	
145	17,7 Jahre	$^{144}\text{Sm}(n, \gamma)$ ^{145}Sm ^{145}Sm (El. Einf.)	El.-Einfang α 2,24 MeV γ (KeV): 67; 72	$1,37 \cdot 10^2$	$3,04 \cdot 10^8$	<i>F. D. S. Butement</i> 26) <i>A. Brosi</i> 17)
146	1600 ± 80 Tage (<i>Pagden</i>) $1,94 \pm 0,19$ Jahre (<i>Funk</i>)	$^{146}\text{Nd}(p, n)$ $^{147}\text{Pm}(n, 2n)$ $^{235}\text{U}(n, Sp)$	β^- 750 ± 10 (35%) Elektroneneinfang γ (KeV): 450, 750	$5,59 \cdot 10^2$ $1,26 \cdot 10^3$	$1,24 \cdot 10^9$ $2,80 \cdot 10^9$	<i>E. G. Funk</i> et al. 59) <i>I. M. H. Pagden</i> 123)
147	2,64 Jahre $2,620 \pm 0,005$ Jahre (<i>Wheelerwright</i>) $2,6226 \pm 0,0002$ (<i>Jordan</i>)	$^{235}\text{U}(n, Sp)$ $^{147}\text{Nd}(\beta^-)^{147}\text{Pm}$	β^- 223 KeV γ 121 KeV	$9,22 \cdot 10^2$ $9,29 \cdot 10^2$ $9,284 \cdot 10^2$	$2,05 \cdot 10^9$ $2,06 \cdot 10^9$ $2,061 \cdot 10^9$	<i>J. A. Marinsky</i> , <i>L. E. Glendenin</i> 92-95), 97)
148 m	48 Tage 41,8 Tage	$^{148}\text{Nd}(p, n)$ $\text{Bi}(p, Sp)$ $\text{U}(p, Sp)$	β^- 2,7 MeV, 700 KeV γ (KeV) 1000	$1,84 \cdot 10^4$ $2,10 \cdot 10^4$	$4,08 \cdot 10^{10}$ $4,67 \cdot 10^{10}$	<i>R. L. Folger</i> et al. 51) <i>J. R. Long</i> et al. 89)
148	5,4 Tage	$^{145}\text{Nd}(\alpha, p)$ $^{148}\text{Nd}(p, n)$ $^{148}\text{Nd}(d, 2n)$ $^{147}\text{Pm}(n, \gamma)$	β^- : 2,5 MeV; 2,0 MeV γ (KeV) ~ 800	$1,67 \cdot 10^5$	$3,69 \cdot 10^{11}$	<i>J. K. Long</i> et al. 89)

149	53 Std. 54,4 ± 1,1 Std.	¹⁴⁸ Nd (n, γ); ¹⁴⁹ Nd (β⁻) ¹⁵⁰ Nd (p, 2n) ¹⁴⁸ Nd (d, n) ¹⁴⁹ Sm (n, p) ¹⁵⁰ Sm (γ, p) Bi (p, Sp) Th (p, Sp) U (n, Sp) U (p, Sp) ²³⁹ Pu (n, Sp)	β⁻: 1,07 ± 0,02 MeV γ (KeV): 840, 580 285,6	3,97 · 10 ⁵ 3,87 · 10 ⁵	8,81 · 10 ¹¹ 8,59 · 10 ¹¹	vgl. z. B. T. V. Marshall 98)
150	161 ± 1 Min.	¹⁵⁰ Nd (p, n) ¹⁵⁰ Nd (d, zn)	β⁻: 3,16 ± 0,11 MeV 2,3 MeV, 1,83 MeV, 1,4 MeV γ (KeV): 3080, 2750, 2410, 2290, 2060, 1600, 1000, 2530, 1960, 1770, 1330, 1180, 860, 710, 410, 333	7,78 · 10 ⁶	1,73 · 10 ¹³	J. K. Long et al. 89) N. B. Gove et al. 57)
151	27,5 ± 1,5 Std.	Nd + d Pm + n ¹⁵¹ Nd (β⁻) U (n, Sp)	β: 1,1 MeV γ (KeV): 1500, 715, 650, ~615, ~550, ~440, 340, 275, 240, 208, 177, 163, 100, 65	7,55 · 10 ⁵	1,68 · 10 ¹²	vgl. z. B. R. Cherry 29)
152	6,5 ± 0,5 Min.	¹⁵² Sm (n, p)		1,90 · 10 ⁸	4,23 · 10 ¹⁴	R. G. Wille et al. 190)
153	5,5 ± 0,2 Min.	¹⁵⁴ Sm (γ, p)	β⁻: 1,65 ± 0,05 MeV γ (KeV): 125, 180	2,24 · 10 ⁸	4,96 · 10 ¹⁴	K. Kotajima 83)
154	2,5 ± 0,5 Min.	¹⁵⁴ Sm (n, p)		4,88 · 10 ⁸	1,08 · 10 ¹⁵	R. G. Wille et al. 190)

Der Wirkungsquerschnitt beträgt für thermische Neutronen für die Reaktion (1) < 2 barn, so daß auch bei Verwendung von isotonenreinem ^{144}Sm als Targetmaterial nur sehr geringe Mengen von ^{145}Pm im Reaktor gebildet werden. Da überdies das Ausgangsmaterial ^{144}Sm nur auf dem Umweg über die Calutronseparation rein darstellbar und dementsprechend teuer ist, ist ^{145}Pm , das wegen seiner relativ schwachen Radioaktivität für präparative Zwecke günstigste Promethiumisotop, bisher noch nicht in größerem Maßstab angewendet worden.

^{146}Pm : Dieses Isotop mit einer Halbwertszeit von $1,94 \pm 0,19$ Jahren wurde von *E. G. Funk Jr., J. W. Mihelich* und *C. F. Schwerdtfeger* ⁵³⁾ durch die Reaktionen



und



dargestellt. Es entsteht außerdem durch die Reaktion



aus dem Hauptisotop ^{147}Pm , das als Spaltprodukt in großen Mengen anfällt. In der Uranspaltung tritt ^{146}Pm , wie *F. P. Roberts, E. J. Wheelwright* und *H. H. van Tuyl* ¹⁴³⁾ fanden, mit einer Spalthäufigkeit von $6,9 \cdot 10^{-7}$ Atomen $^{146}\text{Pm}/\text{Atom } ^{147}\text{Pm}$ auf. ^{146}Pm zeigt 3 γ -Linien bei 0,45 MeV, 0,73 MeV und 1,2 MeV. Das auf Grund der von *Funk, Mihelich* und *Schwerdtfeger* angegebenen Daten aufgestellte Zerfallsschema zeigt Abb. 2.

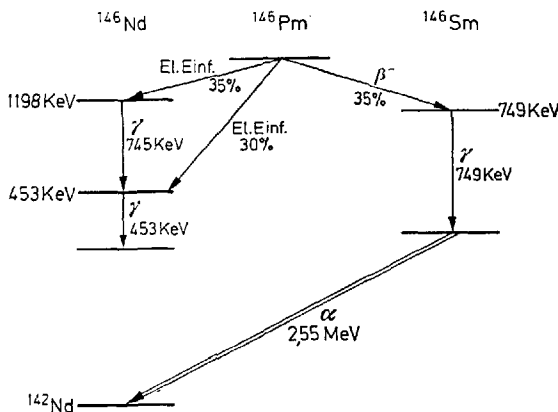


Abb. 2. Niveauschema des Zerfalls von ^{146}Pm und seinen Tochtersubstanzen

Die beim Zerfall von ^{146}Pm auftretende γ -Strahlung macht, wie *van Tuyl, Roberts und Wheelwright*¹⁶⁷⁾ zeigen konnten, für die Handhabung wägbarer Mengen einen umfangreichen Strahlenschutz erforderlich. Diese Tatsache, sowie die schwere Zugänglichkeit von ^{146}Pm machen dieses Nuklid von allen langlebigen Pm-Nukliden für präparative Zwecke am ungeeignetsten.

^{147}Pm : Dieses Nuklid ist das für präparative Zwecke *wichtigste* Promethiumisotop. Es fällt bei der Spaltung von ^{235}U , ^{233}U und ^{239}Pu in relativ großen Mengen sowohl als Primärsplattprodukt als auch als Folgeprodukt von ^{147}Nd an. Für die Spaltung von ^{235}U mit thermischen Neutronen beträgt die Spaltausbeute 2,6%. Abb. 3 zeigt das Zerfallsschema des Systems ^{147}Nd — ^{147}Pm — ^{147}Sm — ^{143}Nd .

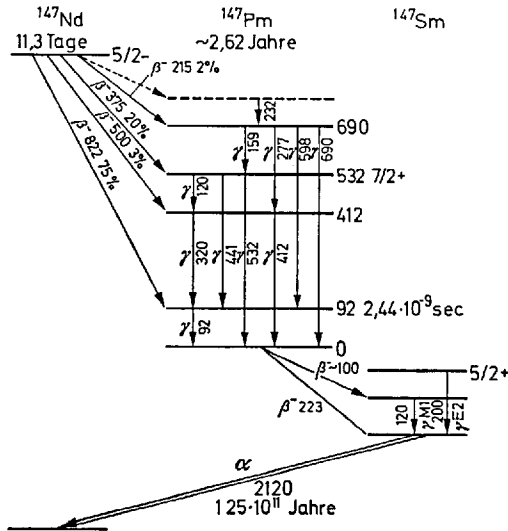


Abb. 3. Niveauschema der Zerfallsreihe $^{147}\text{Nd} \rightarrow ^{147}\text{Pm} \rightarrow ^{147}\text{Sm} \rightarrow ^{143}\text{Nd}$

Mit Ausnahme der 120 keV- γ -Strahlung, die nur mit sehr schwacher Intensität auftritt, emittiert ^{147}Pm ausschließlich eine 223 keV- β -Strahlung, die relativ leicht abzuschirmen ist. Trotz der hohen spezifischen Aktivität von 928 Ci/g ist daher ^{147}Pm relativ leicht zu handhaben und bequem für präparative Zwecke einzusetzen. Die hohe Aktivität verhindert auch nicht die Bestimmung physikalischer Eigenschaften, wenngleich sie bei thermodynamischen Messungen stören kann oder Kristallgitter schon nach wenigen Stunden zum Zusammenbruch bringt^{153, 174)}. Von erheblichem Nachteil ist die relativ kurze Halbwertszeit, die zur

Folge hat, daß sich die Tochtersubstanz ^{147}Sm mit einer Rate von 0,7% pro Tag radiogen nachbildet. Ein ^{147}Pm -Präparat, das für präparative Zwecke eingesetzt werden soll, muß daher in regelmäßigen Zeitabständen vom ^{147}Sm abgetrennt werden¹⁷⁴.

Von Vorteil ist der relativ niedrige Preis der gegenwärtig (1968) erhältlichen, bis auf einen geringen Gehalt an Yttrium und radiogenem Samarium sehr reinen Präparate. „Processed Promethium“ ist von der Isotopes Division des Oak Ridge National Laboratory zum Preis von ca. \$ 3,— je Curie erhältlich, bei größeren Mengen wird ein Mengenrabatt gewährt. Mit einem weiteren Sinken der Preise als Folge der in Hanford und Savannah River anlaufenden Großproduktion ist zu rechnen.

Über weitere Kerneigenschaften, wie Kernspin etc. vgl. Abschnitt V.5 über Hyperfeinstrukturuntersuchungen.

III. Gewinnung und Isolierung des Promethiums

1. Zur Frage des natürlichen Vorkommens

Wie bereits im Abschnitt I beschrieben, hat es nicht an Versuchen gefehlt, ein natürlich vorkommendes Element 61 zu isolieren. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein natürlich vorkommendes Promethium gefunden wird, ist jedoch äußerst gering, da das Element keine stabilen Isotope besitzt (vgl. *Mattauch*¹⁰⁰) und *Jensen*⁷⁰) und selbst die langlebigsten Isotope ^{145}Pm , ^{146}Pm und ^{147}Pm nur dann auftreten können, wenn sie aus einer Muttersubstanz laufend nachgebildet werden. Eine Suche nach „natürlichem“ Promethium kann daher nur an solchen Stellen erfolgversprechend sein, an denen eine solche Nachbildung möglich ist, etwa aus der spontanen Spaltung von Uran in Uranerzen oder durch Beschuß von Neodym mit Neutronen aus der Höhenstrahlung oder der spontanen Uranspaltung. Als erstem gelang es *O. Erämetsä*⁴⁸), den Nachweis von derartigem „radiogenen“ Promethium in der Natur zu erbringen.

Die für diesen Nachweis erforderlichen chemischen Trennoperationen erwiesen sich als äußerst mühsam und schwierig. Als Ausgangsmaterial dienten 20 t *Lanthanidenoxide*, die aus 6000 t *Apatit* gewonnen worden waren. Diese wurden auf einer Dowex 50-Säule von 2 m³ Volumen adsorbiert und durch Elution mit Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) in drei Fraktionen getrennt, eine La—Pr enthaltende Ceriterden-Fraktion, eine Nd—Sm-Fraktion und eine die Erden Eu—Lu enthaltende Fraktion. Aus der Nd—Sm-Fraktion wurde der Überlappungsbereich zwischen Nd und Sm herausgeschnitten. In den daraus dargestellten 3,8 kg (Nd,Sm)₂O₃ mußte das gesamte Promethium enthalten sein. Die 3,8 kg (Nd,Sm)₂O₃ wurden gelöst und auf einer weiteren Dowex 50-Säule von 200 l Volumen adsorbiert. Durch zweifache Elution mit ÄDTE wurden die Haupt-

mengen des Nd und des Sm in reinem Zustand abgetrennt. Die verbleibende Überlappungsfraction von 73 g $(\text{Nd,Sm})_2\text{O}_3$ wurde auf eine 3. Dowex 50-Säule von 238 cm Länge und 6,8 cm Durchmesser aufgeladen, mit ÄDTE eluiert und 8 Fraktionen aufgefangen. Nach Abtrennung der Fraktion 8 (reines Nd) wurden die Fraktionen 1–7 (59,7 g $(\text{Nd,Sm})_2\text{O}_3$) kombiniert und auf eine 4. Dowex 50-Säule (238 cm lang, 6,8 cm Durchmesser) aufgeladen. Nach Elution mit ÄDTE wurden 10 Fraktionen aufgefangen. Die kombinierten Fraktionen 8–10 lieferten reines Nd, die Fraktionen 1–7 29,8 g $(\text{Nd,Sm})_2\text{O}_3$. Diese wurden an einer 5. Dowex 50-Säule (gleiche Dimensionen wie die 3. und 4. Säule) adsorbiert und mit ÄDTE eluiert. Die aufgefangenen 11 Fraktionen lieferten in Fraktion 1–5 reines Sm, in Fraktion 6–10 12,8 g $(\text{Nd,Sm})_2\text{O}_3$ und in Fraktion 11 reines Nd. Die 12,8 g $(\text{Nd,Sm})_2\text{O}_3$ wurden einer 6. Elution unter gleichen Bedingungen unterworfen und 21 Fraktionen aufgesammelt. Diese lieferten in Fraktion 1–10 reines Sm, in Fraktion 11–19 1,4 g $(\text{Nd,Sm})_2\text{O}_3$ und in Fraktion 20–21 reines Nd. Die 1,4 g $(\text{Nd,Sm})_2\text{O}_3$ wurden noch über zwei Dowex 50-Säulen von 50 cm Länge und 4 cm Durchmesser eluiert, ohne daß eine Trennung erzielt wurde und schließlich auf einer 9. Dowex 50-Säule von 17 cm Länge und 2 cm Durchmesser in 4 Fraktionen zerlegt (Elutionsmittel in allen Fällen ÄDTE). Die Fraktion Nr. 2, bestehend aus 350 mg $(\text{Nd,Sm})_2\text{O}_3$ mit 30,7% Nd und 69,3% Sm wurde sodann auf eine 10. Dowex 50-Säule von 38 cm Länge und 8 mm Durchmesser aufgeladen, mit ÄDTE eluiert und 6 Fraktionen aufgefangen. In jeder dieser Fraktionen wurden der Nd- und Sm-Gehalt, sowie die β -Aktivität bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die in den Fraktionen der 10. Säulentrennung aufgefundene β -Aktivität wurde durch Vergleich mit einem ^{147}Pm -Standard (Pm— R 159 C, Radiochemical Centre, Amersham) zu $0,31 \cdot 10^3$ Zerfällen pro Sek. be-

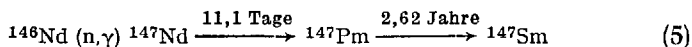
Tabelle 2. Nachweis von „natürlichem“ Promethium in einer Neodym-Samarium-Zwischenfraktion (350 mg, durch zehnfach wiederholte Ionenaustauschertrennung aus 20 Tonnen Lanthaniden isoliert)

Fraktion Nr.	Gewicht [g]	% Nd	% Sm	β -Impulse pro Min.
1	0,041		~100	120 $\pm$ 20
2	0,033		~100	433 $\pm$ 25
3	0,095	0,3	99,7	2370 $\pm$ 50
4	0,082	Gemisch von Nd u. Sm		11780 $\pm$ 110
5	0,089	99,6	0,4	326 $\pm$ 22
6	0,010	~100		0 $\pm$ 13

stimmt, entsprechend 18600 Zpm. Bei einer spezifischen Aktivität von $2,05 \cdot 10^9$ Zerf/Min/ μg ^{147}Pm entspricht dies einer Substanzmenge von 9,3 pg (Picogramm) ^{147}Pm , d.h. $9,3 \cdot 10^{-12}$ g. Dies wiederum entspricht einem Gehalt von $4,65 \cdot 10^{-17}\%$ Promethium 147 in den als Ausgangsmaterial benutzten Lanthanidenoxiden. Al-Absorptionskurven zeigen, daß die beobachtete β -Strahlung eine Halbwertsdicke von 4,15 mg/cm² besitzt, entsprechend einer β -Maximalenergie von 210 keV (^{147}Pm : 223 keV). Es handelt sich daher sehr wahrscheinlich um ^{147}Pm .

Für die *Herkunft dieses „natürlichen“ Promethiums* diskutiert *Erämetsä*⁴⁸⁾ die folgenden Quellen:

1. Die spontane Spaltung von ^{238}U : $T_{1/2}$ für diese ist $8 \cdot 10^{15}$ Jahre, die Spaltausbeute beträgt 2,6%. Die Gegenwart von 1600 kg Uran im Rohapatit wäre erforderlich, um die beobachtete Pm-Menge zu erklären. Die im Apatit tatsächlich vorhandene Uranmenge hätte nur 1/100 des beobachteten Pm durch spontane Spaltung liefern können.
2. Fallout aus Kernexplosionen. Diese Quelle erscheint *Erämetsä* wenig wahrscheinlich, da Apatit vor Regen und Wind geschützt gelagert werden muß und daher mit Fallout kaum in Berührung kommen dürfte.
3. Die Verseuchung durch Wasser. Diese erscheint unwahrscheinlich, da die in der Praxis beobachtete Konzentration von ^{147}Pm in natürlichem Wasser ca. 0,01 pCi/l beträgt. $0,8 \cdot 10^6$ Liter Wasser wären erforderlich, um die beobachtete Aktivität zu erklären. Da bei der Isolierung jedoch kein Naturwasser, sondern demineralisiertes Wasser verwendet wurde, scheidet diese Kontaminationsquelle aus.
4. Die spontane Spaltung von ^{232}Th . $T_{1/2}$ für diese liegt bei 10^{10} Jahren. Es wären $2 \cdot 10^7$ kg Th erforderlich, die beobachtete Aktivität zu erklären.
5. Der Neutroneneinfall von ^{146}Nd unter der Einwirkung der kosmischen Strahlung gemäß:



Diese Reaktion ist mit der größten Wahrscheinlichkeit der Ursprung des nachgewiesenen Promethiums. Bereits 500 kg ^{146}Nd liefern in einem Neutronenflux von ln/cm^2 eine Sättigungsaktivität von $3,7 \cdot 10^3$ Zerfällen/Sek., mehr als das Zehnfache des gemessenen Wertes.

6. Der α -Zerfall von ^{151}Eu . ^{151}Eu zerfällt mit $T_{1/2} = 3 \cdot 10^{19}$ Jahren in ^{147}Pm . Die Konzentrate *Erämetsä's* enthielten ca. 80 kg ^{151}Eu . Das damit im Gleichgewicht stehende ^{147}Pm entspricht einer Aktivität von 1 Zpm, der Zerfall von ^{151}Eu ist als Quelle für ^{147}Pm demnach relativ unbedeutend.

Im Rahmen der beschriebenen Untersuchungen suchte *Erämetsä*⁴⁸⁾ in seinen Konzentraten auch nach einem langlebigen Isotop von Pm, das in makroskopischen Mengen mittels herkömmlicher Methoden hätte nachgewiesen werden können. Die Bogenemissionsspektren lieferten keinen sicheren Nachweis für Pm, auch nicht in der am stärksten angereicherten Fraktion No. 4. Lediglich im Röntgenfluoreszenzspektrum wurde in dieser Fraktion eine sehr schwache Linie beobachtet, die als $\text{PmL}\alpha_1$ gedeutet werden kann. Selbst unter der Annahme, daß ein langlebiges Pm-Isotop mit $T_{1/2} \sim 1,5 - 2 \cdot 10^8$ Jahren existiert, kann mit ziemlicher

Sicherheit gesagt werden, daß dessen Menge den Wert $5 \cdot 10^{-5}$ g in dem von *Erämettsä* gewonnenen Endkonzentrat nicht überschreitet.

Vor kurzem wies nun auch *Attrep*¹⁾ in *afrikanischer Pechblende* das Vorkommen von Spuren ^{147}Pm und ^{149}Pm nach. Er trennte eine Lanthanidenfraktion ab und isolierte die einzelnen Lanthaniden mittels Ionenaustauscher unter Verwendung von Ammonium- α -Oxy-Isobutyrat als Elutionsmittel. Unter der Annahme, daß ^{147}Pm und ^{149}Pm ausschließlich aus der spontanen Spaltung von ^{238}U stammen, ergaben sich Spaltausbeuten von $6,1 \pm 1\%$ für ^{147}Pm und $2,5 \pm 0,7\%$ für ^{149}Pm .

Zusammenfassend läßt sich die Frage nach einem natürlichen Vorkommen von Element 61, Promethium, wie folgt beantworten:

1. Promethium kommt in Gestalt der Isotope ^{147}Pm und ^{149}Pm in extrem geringen Spuren in der Natur vor. Diese Spuren sind jedoch bei weitem nicht ausreichend für eine Gewinnung im präparativen Maßstab.

2. Das in der Natur vorkommende Promethium entstammt Kernreaktionen, die durch Höhenstrahlung ausgelöst wurden, oder der spontanen Spaltung von natürlichem Uran.

3. Durch die unter (2) genannten Kernreaktionen wird Promethium in dem Maß nachgebildet, in dem es selbst radioaktiv zerfällt, so daß sich eine Art „Säkulargleichgewicht“ einstellt.

4. Ein langlebiges Promethiumnuklid, dessen Existenz zum Aufbau größerer Pm-Mengen in der Natur führen könnte, ist bisher nicht nachgewiesen worden.

2. Trennungsgang bei der Entdeckung

Der Arbeitsgang, der zur Entdeckung und eindeutigen Identifizierung des Elements 61 geführt hat, ist in der Literatur nur fragmentarisch und an schwer zugänglichen Stellen beschrieben^{83, 92, 93)}. Da er heute durch modernere Methoden ersetzt ist, möge es genügen, ihn in großen Zügen zu charakterisieren. Da bei diesem Trennungsgang Curiemengen von γ -Aktivität verarbeitet werden mußten, wurden alle Operationen im Innern einer heißen Zelle ausgeführt.

Als Ausgangsmaterial diente ein 100 Tage bestrahlter Uranstab, der am 10. Jan. 1945 aus dem Reaktor entnommen worden war und 35 Tage zum Abklingen kurzlebiger Aktivitäten gelagert worden war. Dieser Uranstab wurde in HNO_3 gelöst, die Hauptmenge Eisen und Uran durch Lösungsextraktion entfernt und die wäßrige Phase auf eine Amberlit IR-1-Säule von 1 m Länge und 1 cm Durchmesser aufgeladen. Beim Aufladen wurde die Hauptmenge des Urans, sowie ein Teil der Spaltprodukte (22% des Ruthens, 15% der Lanthaniden, 60% des Niobs und Zirkons) mit dem Vorlauf entfernt. Nachwaschen mit H_2SO_4 entfernte den Rest des Urans und weitere Spaltprodukte (50% des Ruthens, 8% des Tellurs,

4% des Cers). Die Hauptmenge des Zirkons wurde anschließend durch Elution mit 5%iger Oxalsäure entfernt, dann mit 7%iger Oxalsäure eine Spaltproduktfraktion aus 85% Nb, <0,1% Sr und 15% Zr abgetrennt.

Nach der Abtrennung der Zr/Nb-Fractionen wurde mit 5%iger Ammoniumcitratlösung bei $\text{pH} = 2,75$ weitereluiert und zunächst eine aus fast reinem Yttrium (1% Ce, 0,7% Sr) bestehende Fraktion aufgefangen. Diese war gefolgt von einer aus 98% Y, 0,2% Sr und 2% Ce bestehenden Fraktion. Nach Erhöhen des pH-Wertes auf 3,35 folgte als nächstes eine als YCe bezeichnete Fraktion, bestehend aus 0,6% Sr, 40% Y, 5% Ce und 55% eines Ceriterdengemisches (Pr, Nd, 61, Sm, Eu). Es folgten eine Fraktion Ce-1 (hauptsächlich Ce), Ce-2 (0,3% Sr, 2% Y, ca. 98% Ce), Ce-3 (14% Sr, Y, etwas Cs, Rest Ce) und Ce-4 (81% Sr, 16% Ce, 3% Y + ^{90}Sr). Schließlich wurden bei $\text{pH} = 4,76$ eine Sr-Fraktion (>90% Sr, 7% Ba, ca. 1% Ce) und eine Ba-Fraktion (>90% Ba, 2% Sr, <1% Ce) isoliert.

Die als YCe bezeichnete Fraktion (300 ml, 100 mCi) mußte das Element 61 enthalten. Sie wurde auf $\text{pH} = 1,5$ eingestellt, auf eine mit HCl vorbehandelte Kationenaustauschersäule aufgeladen, das Citrat ausgewaschen, die Aktivität mit 110 ml 3 m HCl eluiert und das Eluat zur Trockne gedampft. Der Trockenrückstand wurde in 6 m HNO_3 gelöst, das Cer mit KClO_3 zu Ce^{4+} oxydiert und dieses mit 0,35 m HJO_3 als $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$ gefällt. Nach einmaliger Wiederholung der Ce-Fällung wurde die überstehende Lösung mit 50%iger K_2CO_3 -Lösung versetzt. Dabei bleibt Yttrium in Lösung, die Lanthaniden fallen als Carbonate aus. Die Yttriumtrennung wurde fünfmal wiederholt. Der dann verbleibende Rückstand, der hauptsächlich Pr, Nd und Element 61 neben wenig Ce, Sm, Eu und Y enthielt, wurde in Säure gelöst, auf $\text{pH} = 1,5$ eingestellt, inaktives Lanthan als Träger zugegeben und die Lösung an einer 125 ml Amberlit IR-1-Säule (100 mesh, H^+ -Form) adsorbiert. Durch Elution mit 5%iger Ammoncitratlösung bei $\text{pH} = 2,75$ und mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/Min. wurden die Lanthaniden getrennt. 50 Einzelfractionen von je 1 ml wurden aufgefangen, eingedampft und ausgezählt. Abb. 4 zeigt die aus den Zählrohrmessungen konstruierte Originalelutionskurve von *Marinsky* und *Glendenin* ^{92, 93}. Auf Grund dieser Kurve wurde diesen Autoren die Entdeckung des Elements 61 zugesprochen.

3. Erste Isolierung in wägbaren Mengen

G. W. Parker und P. M. Lantz ^{124, 125}, die 1948 als erste wägbare Mengen ^{147}Pm isolierten, bedienten sich eines Trennungsganges, der auf ähnlichen Grundlagen beruhte wie derjenige von *Cohn*, *Marinsky* und *Glendenin* ^{33, 93}. Genau wie die zur Entdeckung des Elements 61 führende Spaltprodukttrennung jener Autoren war auch die Isolierungs-

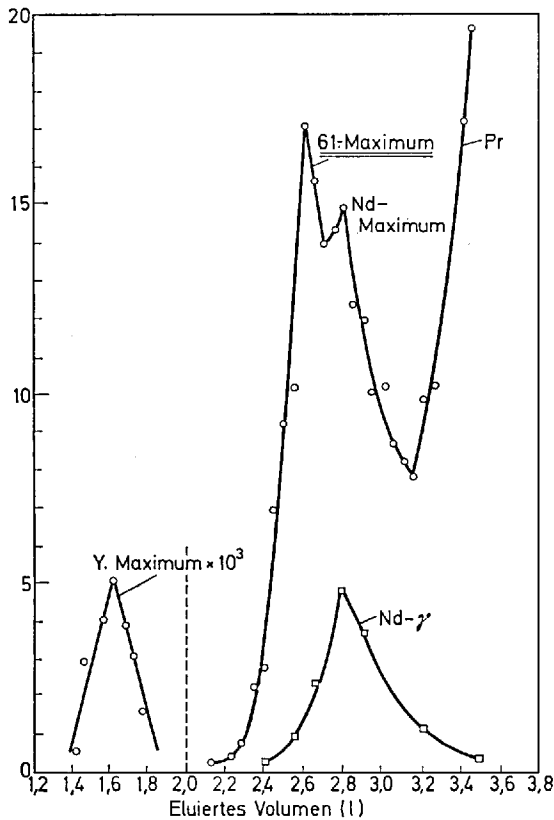


Abb. 4. Original-Elutionskurve von Marinsky und Glendenin^{92, 93}, durch die der Beweis für die Entdeckung geliefert wurde. Courtesy USAEC DTIE Oak Ridge

arbeit von Parker und Lantz eine Multicurieoperation, die in der heißen Zelle ausgeführt werden mußte. Parker und Lantz¹²⁴) gingen aus von einer Spaltproduktlösung, die vorher von Uran und Plutonium befreit worden war und auf einen Gehalt von 0,1 n HNO_3 eingestellt worden war.

Diese Lösung wurde auf eine 2 m lange Amberlit IR-1-Säule aufgeladen, wobei durch sehr langsames Aufladen die Ausbildung einer engen, scharf begrenzten Primärbande erzwungen wurde. Ruthen wurde dabei nur wenig absorbiert und lief durch die Säule. Nach dem Aufladen wurde mit H_2O nachgewaschen, noch anhaftendes Ru mit 0,25 n H_2SO_4 eluiert und die Säure mit H_2O entfernt. Nb und Zr wurden anschließend erst mit 5%iger, dann mit 7%iger Oxalsäure eluiert, die Oxalsäure dann durch Wasser verdrängt. Als nächstes wurde das Yttrium durch Elution

mit 4,75%iger Ammoncitratlösung bei $\text{pH} = 2,9$ eluiert. Auf das Yttrium folgten die Lanthaniden, wobei der pH -Wert der Citratlösung von anfänglich 2,9 auf 3,3 gesteigert wurde. Weitere Elution bei $\text{pH} = 3,3$ führte zur Abtrennung des Cers, die Erdalkalien Sr und Ba fanden sich im Nachlauf.

Die gemischte Lanthanidenfraktion, die neben La, Pr, Nd, Pm und Sm noch Cs enthielt, wurde mit 12 n HCl auf $\text{pH} = 1,5$ eingestellt und auf eine weitere Amberlit IR-1-Säule (Länge 2 m, Volumen 120 ml) aufgeladen. Nach dem Auswaschen des Ammoncitrats wurde das ^{137}Cs mit 30–35 Säulenvolumina 0,25 n HCl eluiert, dann die Lanthaniden mit starker HCl (keine Konzentrationsangabe) von der Säule abgelöst.

Die salzsaure Lösung der Lanthaniden wurde nahezu bis zur Trockne gedampft, mit Wasser auf 0,1–0,2 n HCl eingestellt und erneut auf die zuvor benutzte, mit H_2O regenerierte Säule aufgeladen. Es wurde sodann mit 4,75%iger Ammoncitratlösung bei $\text{pH} = 2,75$ eluiert, wobei insgesamt 25 Fraktionen aufgefangen wurden. Sobald die ersten 9 Fraktionen, die Ce und Y enthielten, abgetrennt waren, konnte die Weiterverarbeitung des restlichen Materials außerhalb der heißen Zelle erfolgen.

Die Fraktionen 10–25, die neben dem Promethium nun nur noch ^{155}Eu , ^{151}Sm und etwas ^{91}Y enthielten, wurden kombiniert und auf eine weitere, ca. 2 m lange Dowex 50-Säule (120–150 mesh, 45 ml) aufgeladen

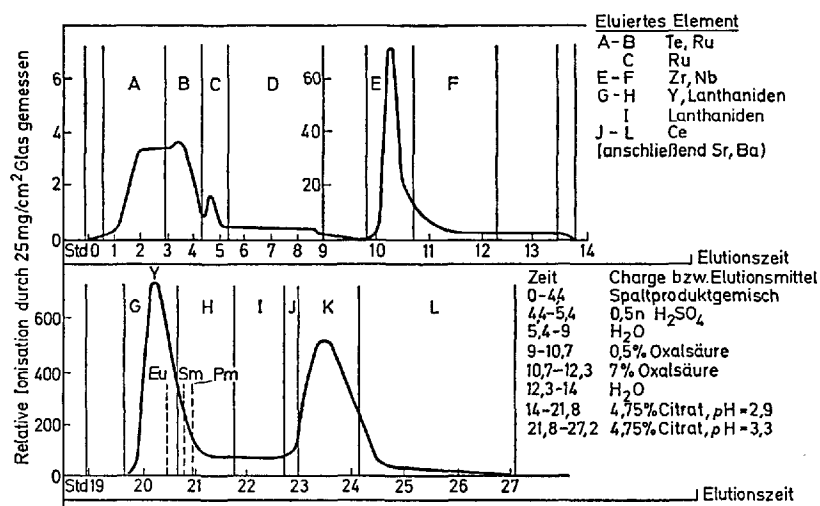


Abb. 5. Elutionskurve der Voranreicherung bei der erstmaligen Isolierung des Promethiums. Nach *Parker und Lantz*¹²⁴⁾. Die Fraktionen G, H und I wurden auf Promethium weiterverarbeitet

und im Verlauf von 10–14 Tagen mit 5%iger Ammonicitratlösung bei $\text{pH} = 2,9$ eluiert, wobei insgesamt 68 Fraktionen aufgefangen wurden. Nach einem inaktiven Vorlauf wurde das restliche Y in den Fraktionen 3–24, das Eu zusammen mit Sm in den Fraktionen 25–29 eluiert. Erst in Fraktion 39, völlig von Y, Sm und Eu getrennt, brach das Promethium durch, dessen Elutionsschweif dann noch über die letzte Fraktion (Nr. 68, Gesamtdurchlauf 1750 ml) hinausreichte. Das auf diese Weise isolierte Promethium (ca. 4,5 mg) erwies sich bei einer von *Timma*¹⁶⁶⁾ ausgeführten Emissionsspektralanalyse nach der Kupferfunkenmethode als ziemlich rein. An 20–30 μg Untersuchungssubstanz wurden gefunden: Spuren Ca, Mg, Si, Al, 0,25 μg Fe, <0,1 μg Nd, Sm, 0,005 μg Sr.

Der größeren Anschaulichkeit halber sind in den Abb. 5, 6 und 7 die Elutionskurven der Voranreicherung, sowie des 1. und 2. Lanthaniden-Trennzyklus wiedergegeben.

4. Großtechnische Gewinnung aus Reaktorabfällen

Die bei der Aufarbeitung bestrahlter Reaktorbrennelemente anfallenden hochradioaktiven Spaltproduktlösungen bilden eine potentielle Quelle für ^{147}Pm . Seit einigen Jahren wurden daher unabhängig voneinander von R. S. Pressly u. Mitarb. in Oak Ridge, sowie von R. L. Moore, E. J. Wheelwright u. Mitarb. in Hanford (Battelle Northwest) Verfahren entwickelt, die es gestatten, Promethium 147 im Gramm- und neuerdings Kilogramm-Maßstab zu isolieren.

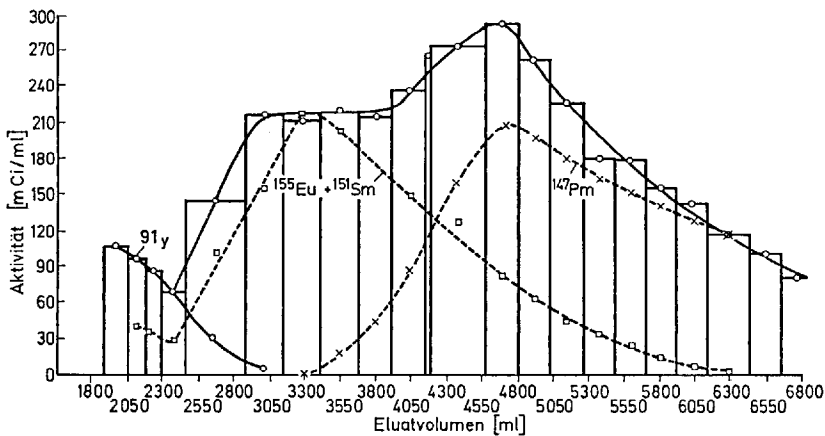


Abb. 6. Ionenaustauschtrennung $^{91}\text{Y}/^{155}\text{Eu} + ^{151}\text{Sm}/^{147}\text{Pm}$. 1. Zyklus: Grobe Trennung. Analyse der Elutionskurve. Nach Parker und Lantz¹²⁴⁾ (Europiumaktivität infolge γ -Emission überhöht)

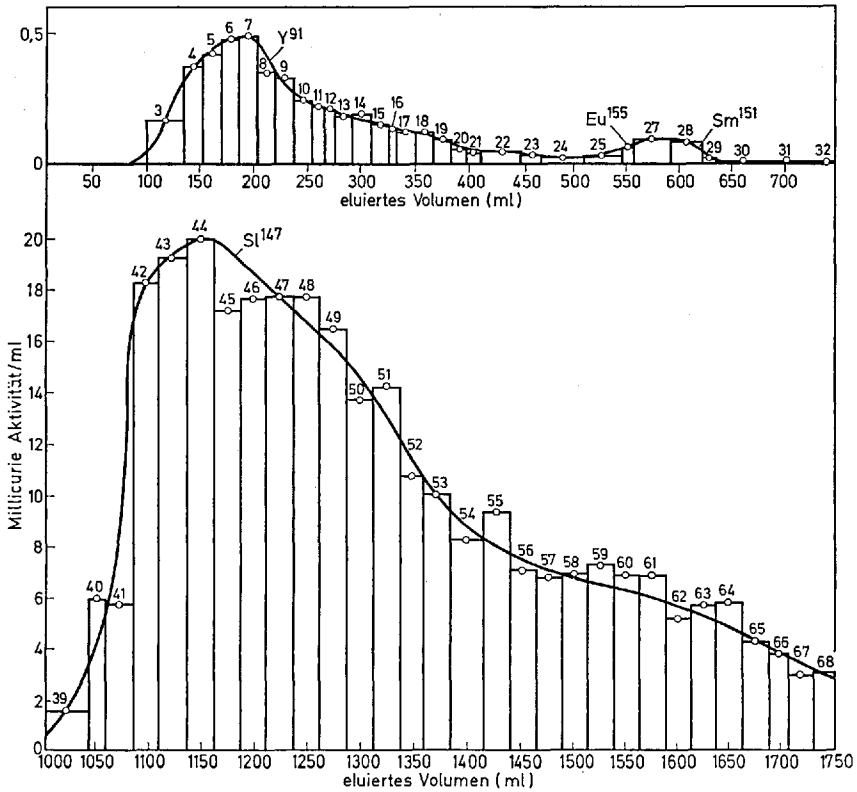


Abb. 7. Elutionskurve des 2. Ionenaustauschzyklus (Feinreinigung) der 1. Promethium-Isolierung nach *Parker und Lantz*¹²⁴⁾

*Pressly*¹³⁴⁾ beschreibt ein Verfahren, bei dem als Ausgangsmaterial die Ablaugen der ¹³⁷Cs-Fabrikation verwendet werden. Diese Ablaugen enthalten hauptsächlich die Spaltprodukte ¹⁴⁷Pm, ¹⁴⁴Ce, ¹⁵⁵Eu und ¹⁵¹Sm, sowie die Actiniden-elemente Pu, Am und Cm in salpetersaurer Lösung. Diese Lösung wird auf eine HNO₃-Konzentration von 1–2 n eingestellt und mit gesättigter Oxalsäurelösung versetzt. Dabei fallen die Lanthaniden und Actiniden aus, während ⁹⁰Sr, Fe und Cr in Lösung bleiben. Die gefällten Oxalate werden mit 16 n HNO₃ bei 100° C aufgeschlossen, die entstandene Lösung auf eine HNO₃-Konzentration von 0,5 n gebracht, 0,07 m an HJO₃ und 0,05 m an NaBrO₃ gemacht. Dabei wird Ce³⁺ zu Ce⁴⁺ oxydiert, das durch das anwesende Jodat nahezu quantitativ als Ce(JO₃)₄ ausgefällt wird, das dann weiter raffiniert werden kann.

Die nach der Abtrennung des Cers verbleibenden Lanthaniden und Actiniden werden erneut aus 1–2 n HNO_3 als Oxalate gefällt, diese mit 16 n HNO_3 aufgeschlossen, die Lösung verdünnt und auf eine Nalcite HCR-Säule aufgeladen. Man eluiert mit Ammoniumlaktat bei $\text{pH} = 5$ und 90°C . In den Kopfeluaten finden sich die Europium- und Samariumaktivitäten, das Promethium wird nach dem Samarium eluiert.

Nach dem beschriebenen Verfahren isoliertes Promethium ist jedoch noch nicht rein. Es enthält noch ^{241}Am , das durch die Laktateluion nicht abtrennbar ist. Das Am kann nach Pressly¹³⁴⁾ durch Fällung aus einer Lösung, die 3,0–3,3 m an H_2SiF_6 ist, abgetrennt werden. Wird eine solche Lösung, die Am und Pm enthält, zum Sieden erhitzt, so wird das H_2SiF_6 teilweise hydrolysiert. Das dabei entstehende HF fällt bevorzugt das Promethium als PmF_3 aus, während Am komplex gebunden und in Lösung gehalten wird. Der an PmF_3 angereicherte Niederschlag wird in gesättigter H_3BO_3 -Lösung aufgeschlämmt, auf 80°C erwärmt, und nach Zusatz von 16 n HNO_3 durch Aufkochen gelöst. Man zentrifugiert von ausgeschiedenen $\text{SiO}_2 \cdot \text{aq}$ ab, konzentriert durch Eindampfen und wiederholt die gesamte Sequenz der beschriebenen Operationen. Fünfmalige Wiederholung der Trennung liefert nach Pressly¹³⁴⁾ ein Promethium, das nur noch ca. 5% des initial vorhandenen Americiums enthält. (Bezüglich weiterer Verfahren zur Pm/Am-Trennung vgl. III. 5.)

Mit der Inbetriebnahme der Fission Product Pilot Plant (F3P) in Oak Ridge im Jahr 1960 fiel in Gestalt der Abfälle der ^{90}Sr und ^{137}Cs -Gewinnung erstmals ein Rohmaterial an, in dem ^{147}Pm in Mengen von etlichen Gramm, entsprechend mehreren Kilocurie Aktivität vorhanden war. R. S. Pressly, C. L. Ottinger, P. B. Orr und E. E. Beauchamp¹³⁷⁾ entwickelten ein diesen Mengen angepaßtes Anreicherungsverfahren.

Als Ausgangsmaterial diente in diesem Fall ein salpetersaures Lanthaniden-Konzentrat aus der ^{90}Sr - und ^{137}Cs -Produktion der F3P, das für die Promethium-Gewinnung vorher von der Hauptmenge ^{91}Y und ^{144}Ce befreit worden war^{135, 136)}. Zu diesem Zweck wurde zunächst das ^{91}Y aus 1n HNO_3 mit D2EHPA [Bis(2-Äthylhexyl)-phosphorsäure] extrahiert, dann das Ce^{3+} mit KMnO_4 zu Ce^{4+} oxydiert und dieses ebenfalls mit D2EHPA extrahiert. Die restlichen Erden verblieben in der wäßrigen Phase, die auf $< 0,4$ n HNO_3 eingestellt und auf zwei parallel geschaltete Dowex 50-Säulen (Nr. 1 und 2) aufgeladen wurde. Durch simultane Elution beider Säulen mit 0,2 m Citronensäure/Ammoniumcitrat bei $\text{pH} = 3,0$ wurden zunächst restliches Y und Eu entfernt, dann alle die Anteile als Promethiumfraktion aufgesammelt, in denen die ^{147}Pm -Aktivität ≥ 25 mCi/ml war. Im Nachlauf des Promethiums konnten dann La, restliches Ce, Pr und Nd gewonnen werden. Die Promethiumfraktion, die noch 24 g Fremderden/g ^{147}Pm enthielt, wurde auf $\text{pH} = 1$ eingestellt und auf eine weitere Dowex 50-Säule (Nr. 3) aufge-

laden. Bei der anschließenden Elutionstrennung mit 0,2 m Zitronensäure/Ammoniumcitrat bei $\text{pH} = 3$ wurden als Promethiumfraktion diejenigen Anteile aufgefangen, die 25 mCi/ml ^{147}Pm zu Beginn und ≥ 20 mCi/ml ^{147}Pm im Elutionsschweif enthielten. Im Vorlauf konnten wiederum Eu und Sm, im Nachlauf Nd gefaßt werden. Die Promethiumfraktion aus der 2. Elution, die noch 2,6 g Fremderden je g ^{147}Pm enthielt, wurde erneut auf $\text{pH} = 1$ eingestellt, auf eine weitere Dowex 50-Säule (Nr. 4) aufgeladen und in gleicher Weise wie beschrieben eluiert. Als Promethiumfraktion wurden hier alle Anteile aufgefangen, deren Promethium-Aktivität > 5 mCi/l war. Nach dem Durchbruch des Pm-Maximums wurde solange weiter aufgefangen, bis die Pm-Aktivität im Elutionsschweif auf 1 mCi/ml abgesunken war. Vor- und Nachlauf wurden verworfen. Das Endprodukt, das durch Konzentrieren der Promethiumfraktionen erhalten wurde, war auf einen Gehalt von 689 mg Pm/g Lanthaniden angereichert, bestand also demgemäß aus ca. 69%igem Promethium. Es wurde nicht weiter raffiniert.

Bei der beschriebenen Trennoperation mußten recht erhebliche Aktivitätsmengen manipuliert werden. Die aus Edelstahl und Tantal bestehende Ionenaustauscherapparatur war demgemäß im Innern einer heißen Zelle aufgebaut. Einen Begriff von der Höhe der verarbeiteten Aktivitäten gibt die in Tabelle 3 zusammengestellte Promethium-Bilanz.

Tabelle 3. *Promethium-Bilanz einer halbertechnischen Anreicherung nach Pressly, Ottinger, Orr und Beauchamp* ¹³⁷⁾

Übernommen von F3P	35401 Ci
Zerfallen zum Zeitpunkt der Verarbeitung	1770 Ci
Verarbeitet	33631 Ci
Verlust	2797 Ci
Später aufgearbeitet	5504 Ci
Endprodukt I ($< 2 \mu\text{Ci } ^{154}\text{Eu}$, $> 425 \text{ Ci Pm/gLn}_2\text{O}_3$)	18200 Ci
Endprodukt II ($< 40 \mu\text{Ci } ^{154}\text{Eu}$, $> 425 \text{ Ci Pm/gLn}_2\text{O}_3$)	1750 Ci
Verunreinigt mit Sm	750 Ci
Verunreinigt mit Nd	200 Ci
Zwischenfraktionen	4400 Ci

Wie die beschriebenen Beispiele zeigen, ist die Citrattrennung langwierig, muß oft mehrfach wiederholt werden und erfordert den Durchsatz großer Lösungsmengen, was bei Operationen in der heißen Zelle ungünstig ist. Hinzu kommt, daß auch hier Am mit Pm zusammen eluiert wird, also gesondert abgetrennt werden muß. Es lag daher nahe, nach einem Verfahren zu suchen, das die Nachteile der Citrattrennung nicht besitzt.

Den entscheidenden Fortschritt machten P. B. Orr ¹²¹⁾ 1959 und E. J. Wheelwright ¹⁸⁸⁾ mit der Einführung von Diäthylentriaminpenta-

essigsäure (DÄTPE) und Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) als Elutionsmittel.

Während *Pressly, Ottinger, Orr* und *Beauchamp*¹³⁷⁾ bei der Verwendung von Citrat als Elutionsmittel für die erste Separation zwei parallel geschaltete Säulen von 7,5 cm Durchmesser und 244 cm Länge benötigten, die 2. Separation auf einer Einzelsäule gleicher Dimensionen und die 3. Separation auf einer Säule von 5 cm Durchmesser und 244 cm Länge machten, um ca. 20 g 69%iges Promethium herzustellen, konnte *P. B. Orr* mit einer 120 cm langen heizbaren Säule von 15 mm Durchmesser und einem Volumen von 200 ml auskommen, als er Citrat durch DÄTPE ersetzte¹²¹⁾. Es kam ihm dabei jedoch zugute, daß er die von *Pressly* u. Mitarb.¹³⁷⁾ schon vorangereicherte, mit Nd und Sm verunreinigte Pm-Fraktion als Ausgangsmaterial verwenden konnte. Dieses Material, das zum Zeitpunkt dieser Separation noch 2,031 g $^{147}\text{Pm}_2\text{O}_3$ enthielt und aus 22,6% Pm_2O_3 , 5,9% Am_2O_3 und 71% $(\text{Nd,Sm})_2\text{O}_3$ bestand, wurde auf zwei Chargen von 0,903 bzw. 1,128 g aufgeteilt, die auf gleiche Weise behandelt wurden. Gearbeitet wurde wie folgt:

Das Oxid wurde in HCl gelöst, die Lösung auf $<0,1\text{n}$ HCl eingestellt und auf die Säule mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 250 ml/Std. aufgeladen, mit 250 ml H_2O nachgewaschen und mit einer 5%igen Lösung des Ammoniumsalzes von DÄTPE bei $\text{pH} = 5$ mit einer Geschwindigkeit von 200 ml/h eluiert. Sobald Aktivität durchzubrechen begann, wurden 100 ml-Fraktionen aufgefangen, deren jede auf ^{147}Pm , ^{241}Am und $^{152,154}\text{Eu}$ untersucht wurde. Nach dem Durchbruch der Pm-Bande wurde die erste Pm-führende Fraktion, nach dem Durchlauf des Pm-Maximums die letzte Pm-führende Fraktion nach dem Verfahren von *J. A. Norris*¹¹⁷⁾ emissionsspektroskopisch untersucht. Alle Fraktionen mit $>99\%$ Pm wurden zu einem Produkt kombiniert, desgl. bildeten alle Fraktionen mit $>75\%$ Pm ein Produkt.

Jede der zu kombinierenden Fraktionen wurde mit konz. HCl angesäuert und durch eine kleine Konzentrierungssäule (Dowex 50, 25 cm lang, 20 mm Durchmesser, 60 mesh) geschickt. Anhaftendes DÄTPE und HCl wurden durch Waschen entfernt, dann das aufgesammelte Pm mit 1 Liter 6n HCl von den Konzentrierungssäulen heruntergelöst, mit 200 ml H_2O nachgewaschen, zur Trockne gedampft und organisches Material durch Abrauchen mit 70%iger HNO_3 zerstört. Das Nitrat wurde durch Abrauchen mit konz. HCl beseitigt und der Rückstand zu einer Stammlösung gelöst.

Die Promethium-Bilanz für die 1,128 g-Charge zeigt den guten Wirkungsgrad der DÄTPE-Separation (Tabelle 4).

Der entscheidende Vorteil des von *Orr* entwickelten Verfahrens besteht darin, daß das Americium *nicht* zusammen mit dem Pm, sondern in der Eu-Fraktion eluiert wird. Dafür wird allerdings Yttrium zusammen

Tabelle 4. *Promethium-Bilanz einer von P. B. Orr¹²¹⁾ ausgeführten Separation mit DÄTPE als Elutionsmittel*

Eingesetzt:	894,1 Ci ¹⁴⁷ Pm (= 1,128 g Pm ₂ O ₃)
Endprodukt 99% rein:	552,6 Ci
Endprodukt 75% rein:	223,65 Ci
Mit Sm verunreinigt:	46,00 Ci
Mit Nd verunreinigt:	24,47 Ci
Verluste:	47,38 Ci

mit dem Pm eluiert und muß gegebenenfalls durch eine Citratelution entfernt werden. Dieses Problem entfällt jedoch bei der hier beschriebenen Separation, da das schon vorseparierte Ausgangsprodukt kein Yttrium enthielt. Das von Orr¹²¹⁾ isolierte Präparat war das reinste, seit der ersten Isolierung durch Parker und Lantz^{124, 125)} dargestellte Promethium. Wenige Jahre später reinigten P. B. Orr, R. S. Pressly und E. J. Spitzer¹²²⁾ nach dem gleichen Verfahren ein weiteres Präparat von 125 Ci, das dann zur Erstellung eines spektrographischen Primärstandards verwendet wurde.

E. J. Wheelwright u. Mitarb.^{185, 187–189b)} in Hanford verwenden ein Separationsverfahren, das sich aus den klassischen Spedding'schen Trennverfahren^{157a)} entwickelt hat. Es beruht darauf, daß die Austauschersäule mit einem Schwermetall-Ion beladen vorliegt. Das Schwermetall wird durch die nachwandernden Lanthaniden verdrängt, was zur Folge hat, daß sich diese letzteren in Form scharf gegeneinander abgegrenzter Banden entwickeln und eluieren lassen. Als ein solches für die Vorbeladung der Säule geeignetes Schwermetall-Ion (sog. „Barriere-Ion“) bietet sich in erster Linie Cu²⁺ an. Wheelwright u. Mitarb. (l.c.) verwendeten jedoch Y³⁺ als Barriere-Ion, da sich dieses als weit weniger radiolyseempfindlich als Cu²⁺ erwies. Das Verfahren bildet heute die Grundlage aller in Hanford ausgeführten halb- und großtechnischen Promethium-Separationen. Wegen seiner großen Bedeutung sei es daher an einem praktischen, von Wheelwright u. Mitarb.¹⁸⁵⁾ publizierten Beispiel in allen Details beschrieben. Bei diesem 1963 durchgeführten, bis zu diesem Zeitpunkt wohl größten Produktionsansatz wurde ein Spaltprodukt-Lanthanidenkonzentrat aus der Erprobung eines Fabrikationszyklus für das Purex-Werk aufgearbeitet, das die folgende Zusammensetzung hatte:

¹⁴⁷ Pm:	82 Ci/Liter
¹⁴⁴ Ce:	185 Ci/Liter
⁹⁰ Y:	150 Ci/Liter
Na:	3,8 g/Liter
Fe:	0,025 g/Liter
HNO ₃ :	30 g/Liter

Die Gesamtmenge an ^{147}Pm , die in dieser Lösung vorlag, bewegte sich in der Größenordnung von 35000 Ci (ca. 32 g).

Aus dem Ausgangsmaterial wurde zunächst die Hauptmenge des Cers bei $\text{pH}=4$ durch Fällung als Peroxidacetat ¹⁴⁾ abgetrennt. Anschließend wurde die Lösung zum Beladen der Säulen auf $\text{pH}=1$ eingestellt. Die vorbereitete Charge hatte ein Volumen von 804 Litern und enthielt die folgenden Aktivitäten:

41,4 Ci/l ^{147}Pm ,
21,1 Ci/l ^{144}Ce ,
75,9 Ci/l ^{90}Y
und 18,0 g/l inaktives Na.

Die Charge wurde nunmehr auf die Säule 1 eines im Innern einer heißen Zelle aufgebauten Systems von 6 Ionenaustauschersäulen (Tabelle 5) aufgeladen, wobei der Durchbruch der Aktivität nach dem Aufladen von 695 l der Charge erfolgte. Die bis zum vollständigen Aufladen durchgebrochenen Anteile (ca. 4000 Ci) wurden verworfen.

Tabelle 5. Betriebsdaten der Ionenaustauschersäulen für die Vorreinigung von Promethium nach Wheelwright und Roberts ¹⁸⁵⁾

Säule Nr.	Harztyp	Länge cm	Durchm. cm	Form*)
1	Dowex 50X8, 50–100 mesh	240	15	NH_4^+
2	Dowex 50X8, 50–100 mesh	240	15	Y^{3+}
3	Dowex 50X8, 50–100 mesh	240	15	Y^{3+}
4	Dowex 50X8, 50–100 mesh	270	5	Y^{3+}
5	Dowex 50X8, 50–100 mesh	270	5	Y^{3+}
6	Dowex 50X8, 50–100 mesh	270	5	Y^{3+}

*) Zur Herstellung der Y^{3+} -Form wurden die Säulen mit $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung vor Beginn der Elution regeneriert.

Nach beendetem Aufladen der Charge wurde mit 36 l H_2O nachgewaschen, sodann mit 0,015 m-Lösung des Ammoniumsalzes von ÄDTE ($\text{NH}_4\text{-ÄDTE}$) bei $\text{pH}=8,7$ und mit einer Geschwindigkeit von 3–4 ml/min $\cdot$ cm² bei 60° C eluiert. Das Eluat wurde über 4 weitere Dowex-50-Säulen (Nr. 2–4 der Tabelle 5) geleitet.

Nach Elution des Promethiums von Säule 1 auf Säule 2 verblieb das Cer auf Säule 1 und konnte zum aktiven Abfall umgeleitet werden. Das Promethium wurde über alle weiteren Säulen mit Ausnahme der (defekten) Säule 5 eluiert und nach Passieren der Säule 6 in 15 Fraktionen aufgefangen. Ausbeute 26000 Ci = 79,8% des anfänglich absorbierten Rohpromethiums.

Fraktion 1–4, die hauptsächlich Eu und Sm enthielten, wurden miteinander kombiniert, desgleichen Fraktion 5–15, die für einen zweiten Trennprozeß vorgesehen waren. Dieser letztere Fraktionsschnitt enthielt hauptsächlich Nd, Pm und Sm. Aus den ÄDTE-Lösungen wurden die Lanthaniden mit Oxalsäure gefällt, die überstehende Lösung verworfen und die Oxalate für die weitere Verarbeitung in HNO_3 gelöst. Die kombinierten Pm-Fractionen wurden etwa 2 Jahre später (Januar

1963) in einer weiteren großen Ionenaustauscheroperation raffiniert. Die Austauschieranlage für diese zweite Raffination war ebenfalls in einer heißen Zelle installiert, die Arbeitsdaten für die 5 Ionenaustauschersäulen sind in Tabelle 6 zusammengestellt:

Tabelle 6. Betriebsdaten der Ionenaustauschersäulen für die Feinraffination von Promethium nach Wheelwright und Roberts¹⁸⁵⁾

Säule Nr.	Harztyp	Länge cm	Querschn. cm ²	Form
1	Dowex 50X8, 50–100 mesh	175	5,04	NH ₄ ⁺
2	Dowex 50X8, 50–100 mesh	160	2,85	Y ³⁺
3	Dowex 50X8, 50–100 mesh	160	2,85	Y ³⁺
4	Dowex 50X8, 50–100 mesh	160	2,85	Y ³⁺
5	Dowex 50X8, 50–100 mesh	163	1,27	Y ³⁺

Die Regeneration der Y³⁺-Säulen geschah hier mit Y(NO₃)₃ bei pH = 4,0, die Arbeitstemperatur betrug 60° C.

Das Promethiumkonzentrat aus der Vorreinigung wurde auf 50 l verdünnt, der pH auf 3,8 mit Ammoniak eingestellt und die so vorbereitete Lösung mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min·cm² auf Säule 1 (Tabelle 6) aufgeladen. Da die Kapazität von Säule 1 nicht ausreichte, wurde Säule 2 durch Elution mit NH₄-ÄDTE von der Y³⁺- in die NH₄⁺-Form überführt und der Rest der Charge auf Säule 2 aufgeladen. Nach dem Auswaschen der Absorptionssäulen mit H₂O und Aufheizen der Trennsäulen auf 60° C wurde mit 0,015 m NH₄-ÄDTE bei pH = 8,75 und 3,5–4 ml/min·cm² eluiert.

Tabelle 7. Großtechnische Feinfraktionierung von Kilocuriemengen ¹⁴⁷Pm¹⁸⁵⁾

Fraktion Nr.	Volumen ml	Oxidmenge g	Nd	% Pm	Sm
1	700	3,04	nn*)	10	90
2	500	2,12	nn	34	66
3	900	3,13	nn	64	36
4	900	3,43	nn	86	14
5	1000	3,73	nn	97	2,8
6	900	3,21	nn	99	nn
7	750	2,05	nn	> 99	nn
8	900	2,37	nn	> 99	nn
9	900	2,55	nn	> 99	nn
10	900	2,53	nn	99	nn
11	300	0,60	2	98	nn
12	900	0,45	6	94	nn
13	900	3,06	35	65	nn
14	900	2,20	50	50	nn

*) nn = nicht nachweisbar.

Das Eluat wurde bis zum Durchbruch des Pm in 2 l-Fractionen aufgefangen, dann auf ein Fraktionsvolumen von 900 ml übergegangen. Das von Säule 6 kommende Promethium wurde in 12 Fraktionen aufgefangen. Aus jeder Fraktion wurden die Lanthaniden als Oxalate gefällt und bei 750° C zu den Oxiden verglüht. Tabelle 7 gibt das Ergebnis der Fraktionierung, Tabelle 8 eine Übersicht über die dabei gewonnenen Produkte. Die in Tabelle 7 aufgeführten Fraktionen 13 und 14 sind durch einen verfrühten Fraktionsschnitt nach Durchlauf des Pm-Maximums entstanden.

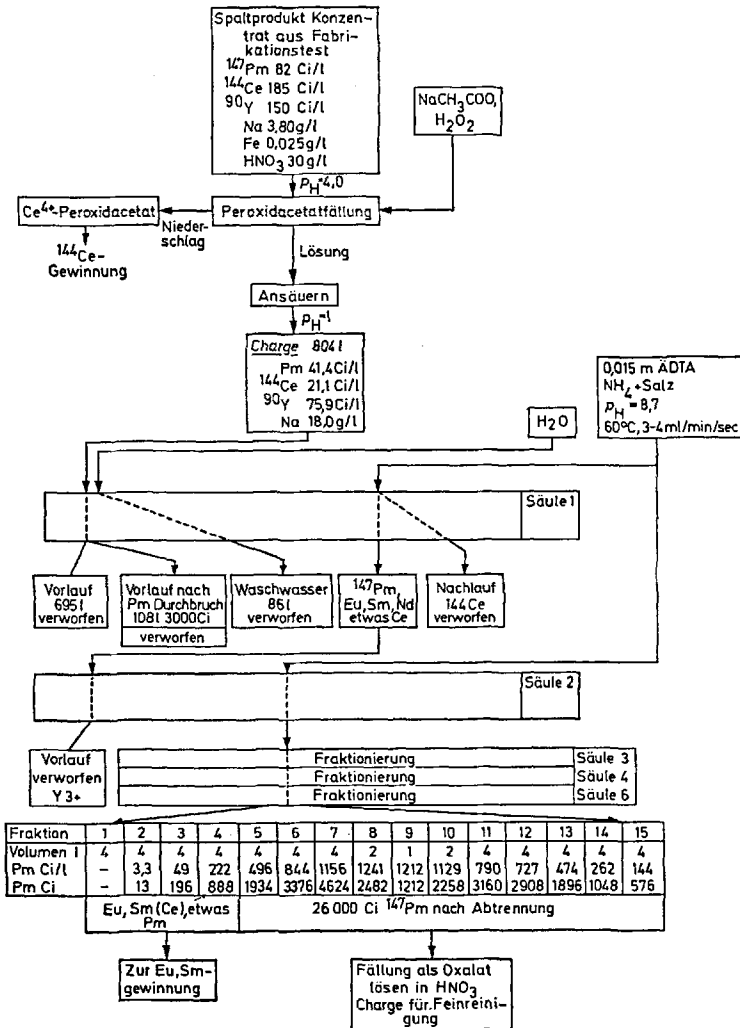


Abb. 8a. Vorreinigung eines Spaltprodukt-Konzentrats zur Pm-Gewinnung nach Wheelwright und Roberts 195)

Tabelle 8. Endprodukte der Feinfraktionierung von Kilocuriemengen Promethium 147 nach Wheelwright und Roberts 185)

Miteinander kombinierte Fraktionen	Oxidmenge g	% Pm	% Sm	% Nd	Ci ¹⁴⁷ Pm
5, 6, 7, 8, 9, 10	16,44	99	< 1	< 1	13020
4, 11, 12	4,48	88	1	11	3130
2, 3, 13, 14	10,51	55	24	21	4570

Ein Teil des in Fraktion 8 angefallenen Promethiums wurde ins Oxid überführt und an diesem eine Reihe physikalischer Daten bestimmt (vgl. weiter unten in späteren Abschnitten dieser Arbeit). Abb. 8a und 8b zeigen schematisch den gesamten Trennungsgang von Wheelwright und Roberts 185).

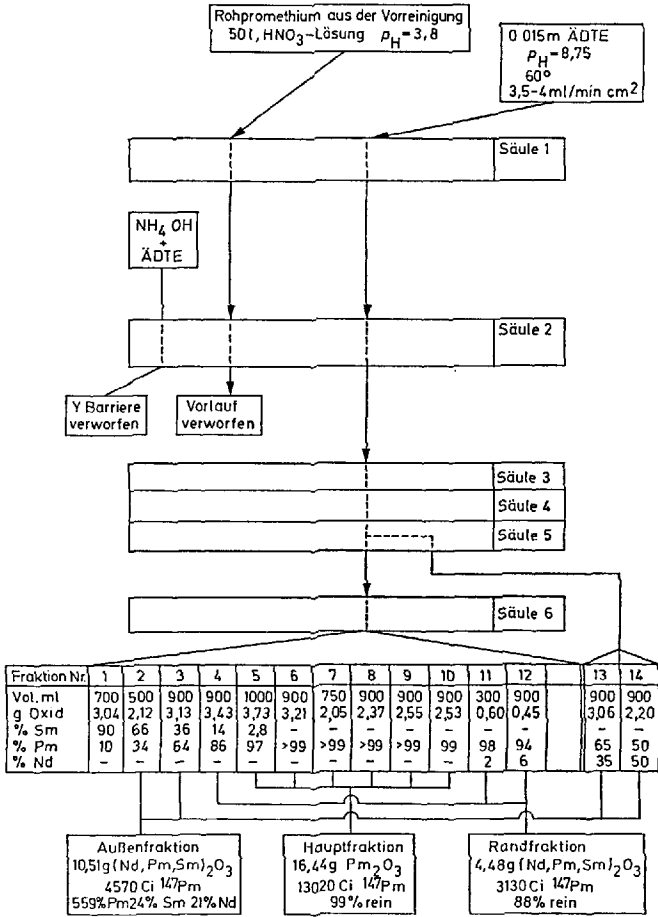


Abb. 8b. Feinraffination von Hanford-Promethium nach Wheelwright und Roberts 185)

In neuester Zeit (1966 und 1967) konnten *Wheelwright* u. Mitarb.¹⁸⁹,^{189b)} mit Hilfe einer verbesserten Variante ihres Verfahrens und unter Verwendung von DÄTPE als Komplexbildner und Zn^{2+} als Barriere-Ion erstmals Promethium 147 im 100 g-Bereich und darüber isolieren. Abb. 9 zeigt den Trennungsgang. Um einen Begriff von der Größenordnung die-

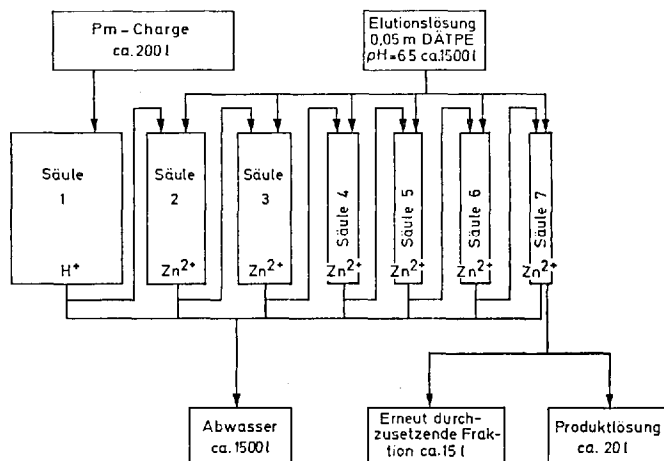


Abb. 9. Trennungsgang für die großtechnische Promethiumgewinnung nach *Wheelwright, Roberts, Upson, Kirby, Myers* und *van Tuyt*^{189a)}. Alle Säulen 260 cm lang. Säule 1: 20 cm Ø, Säule 2 u. 3: 10 cm Ø, Säule 4 u. 5: 5 cm Ø, Säule 6 u. 7: 2,5 cm Ø Harz: Dowex 50 × 8, 50–100 mesh

Tabelle 9. *Promethium-Produktion in Hanford*^{189a)}

Zeitpunkt	Verarbeitet Curie	Gramm	Curie-Verhältnis $^{148}\text{Pm} : ^{147}\text{Pm}$
21. Okt. 65	62 500	63,7	$< 1 \cdot 10^{-9}$
7. März 66	145 000	156,3	$1,2 \cdot 10^{-2}$
4. April 66	75 200	81,0	$< 1 \cdot 10^{-9}$
1. Mai 66	88 000	94,8	$1,7 \cdot 10^{-7}$
21. Mai 66	63 200	68,1	$1,7 \cdot 10^{-7}$
16. Juni 66	109 000	117,5	$1,7 \cdot 10^{-7}$
23. Juni 66	67 700	73,0	$< 1 \cdot 10^{-9}$
5. Sept. 66	65 100	70,2	$< 1 \cdot 10^{-9}$
14. Sept. 66	80 600	86,9	$< 1 \cdot 10^{-9}$
24. Sept. 66	83 500	90,0	$< 1 \cdot 10^{-9}$
16. Okt. 66	126 200	136,0	$< 1 \cdot 10^{-9}$
Gesamtmenge Promethium 147:	966 300	1041,1	

ser Trennungen zu geben, sind in Tabelle 9 die von *Wheelwright* u. Mitarb. ^{189a)} im Laufe eines Jahres (Oktober 1965 mit Oktober 1966) ausgeführten Trennungen zusammengestellt. Die Kapazität der Trennanlage wurde inzwischen auf ca. 250 000 Ci/Separation erhöht ¹⁰⁸⁾.

Eluiert wird bei 65° C und einer Geschwindigkeit von ca. 4 ml/min · cm² mit 0,05 m Lösung von Ammonium-DÄTPE bei pH = 6,5. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Bande betrug 16–18 cm/Std., als Barriere-Ion wurde hier Zn²⁺ verwendet. Die Dauer der Absorption an Säule 1 betrug ca. 4 Stunden, ein Elutionszyklus dauerte 160 Stunden.

Die Konstruktion der Hanford Isotope Production Plant (HIPP) durch die Firma Isochem eröffnet den Weg zur Produktion von ¹⁴⁷Pm im Megacuriebereich. *La Riviere* u. Mitarb. ⁸⁶⁾ beschreiben in ihrem Planungsbericht für die HIPP u.a. auch eine Promethiumseparationsanlage mit einer Kapazität von ca. 30 MCi ¹⁴⁷Pm pro Jahr. *Buckingham* ^{21, 22)} hat geeignete Trennungsgänge vorgeschlagen, die für die Pm-Produktion in der HIPP in Aussicht genommen wurden. Die Jahresproduktionsmenge von 30 MCi entspricht 32,8 kg des Elements oder 40 kg Pm₂O₃. Der Preis pro Ci ¹⁴⁷Pm dürfte sich damit auf 0,033\$ (ca. 0,13 DM) herabdrücken lassen. Das entspricht einem Grammpreis von 30.60 \$ (ca. 122,— DM)!

5. Feinreinigung käuflicher Promethium-Konzentrate

Alle Promethiumpräparate, die älter als 2 Wochen sind, enthalten $\geq 1\%$ ¹⁴⁷Sm, das sich mit einer Geschwindigkeit von 0,07%/Tag durch den Zerfall des ¹⁴⁷Pm bildet. Nicht selten sind käufliche Präparate (sog. „processed promethium“) auch noch mit anderen Fremderden (Nd, Eu, Ce, Pr) und Am verunreinigt. Soll ein Pm-Präparat für präparative Zwecke und die Darstellung definierter Verbindungen eingesetzt werden, so ist es notwendig, derartige Verunreinigungen möglichst quantitativ abzutrennen. Außerdem ist eine periodische Abtrennung des nachgebildeten ¹⁴⁷Sm notwendig.

a) Abtrennung von Americium

Pm-Präparate, die durch ÄDTE- oder DTPE-Elution gewonnen wurden, sind im allgemeinen frei von Americium, nicht jedoch Präparate, die mittels Lactat-, Citrat- oder α -Oxy-Isobutytrat-Elution hergestellt wurden. Für die Abtrennung des Americiums sind in der Literatur eine Reihe von Verfahren beschrieben worden.

R. S. Pressly ¹³⁴⁾ verwendete anfänglich ein Fällungsverfahren (vgl. oben S. 24), bei dem H₂SiF₆ als Reagens verwendet wurde. PmF₃ wird in einem solchen Medium bevorzugt gefällt, während Am komplex gebunden wird und größtenteils in Lösung verbleibt. Da eine quantitative

Trennung des Am vom Pm in einer Operation nicht möglich ist, muß die Fällung mehrfach wiederholt werden, die Trennung wird dadurch umständlich und zeitraubend.

Als wesentlich günstiger erwies sich nach *Pressly*¹³⁶⁾ die Elution mit Ammoniumrhodanid von Dowex 1-Anionenaustauscher, ein Verfahren, das in seinen Grundzügen von *G. R. Choppin* und *J. P. Surls*³¹⁾ angegeben wurde und von *J. S. Coleman* u. Mitarb.^{34, 35)}, sowie von *T. K. Keenan*⁷¹⁾ mit Erfolg zur Abtrennung des Americiums von den Lanthaniden (insbesondere Lanthan) eingesetzt wurde. *Pressly*¹³⁶⁾ konnte zeigen, daß der Verteilungskoeffizient für Am^{3+} zwischen Dowex 1 und NH_4SCN -Lösung etwa um den Faktor 10 höher liegt als der entsprechende Verteilungskoeffizient für Pm^{3+} . Beide Verteilungskoeffizienten steigen mit wachsender NH_4SCN -Konzentration stark an. In Elutionsversuchen mit mg-Mengen Am und Pm fand *Pressly*¹³⁶⁾ dementsprechend einen mit der NH_4SCN -Konzentration zunehmenden Trenneffekt. Die Lanthaniden werden in der Reihenfolge Ce–Nd–Pm eluiert, Am und Eu verbleiben auf der Säule. Bei Verwendung von 6m NH_4SCN ergab sich folgende Arbeitsvorschrift:

Eine 0,1 m HCl-Lösung der zu trennenden Lanthaniden und Actiniden (hier ^{241}Am , ^{144}Ce , inaktives Nd, ^{147}Pm , $^{152,154,155}\text{Eu}$) wurde zu einem Überschuß von 6m NH_4SCN -Lösung gegeben und das Ganze auf eine Dowex 1-Säule (X-10, 50–100 mesh, Säulenvolumen 90 ml) aufgeladen und bei 30–33°C mit 6 m NH_4SCN bei einer Geschwindigkeit von 0,7 ml/min/cm² eluiert. Nach der Elution von Ce, Nd und Pm wurden Am und Eu mit HCl von der Säule heruntergelöst.

*F. Weigel*¹⁷⁴⁾ bediente sich für die Trennung von Am und Pm anfänglich der von *Keenan*⁷¹⁾ für die Feinreinigung von ^{241}Am mit gutem Erfolg benutzten Methode, bei der von Dowex 1 mit 8 m NH_4SCN eluiert wird. Gearbeitet wurde in folgender Weise:

Das in Form einer 0,1n HCl-Lösung vorliegende Pm-Am-Gemisch wurde zunächst auf eine Kationenaustauschersäule (Dowex 50X12, AG „Bio-Rad-Lab“, 200–400 mesh, Länge 39 mm, Durchmesser 22,8 mm, Harzbettvolumen 15,9 cm³) aufgeladen, bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgewaschen und mit 8m NH_4SCN eluiert. Das Eluat, das das gesamte Am und Pm enthielt, wurde direkt auf eine Anionenaustauschersäule (Dowex 1X12, AG „Bio-Rad-Lab“, 200–400 mesh, Länge 35 mm, Durchmesser 22,8 mm, Harzbettvolumen 14,3 cm³) aufgeladen und mit 8 m NH_4SCN eluiert. Nach der Elution des Pm wurde die Säule zur Entfernung des anhaftenden NH_4SCN mit Wasser gewaschen und das Am mit 1n HCl von der Säule abgelöst. H_2O - und HCl-Eluat wurden getrennt vom NH_4SCN -Eluat verarbeitet. Die nach diesem Verfahren durchgeführte Trennung erwies sich jedoch nicht als quantitativ, so daß eine mehrfache Wiederholung notwendig war.

*Weigel*¹⁷⁴⁾ gibt drei Störeffekte an, die nach seinen Erfahrungen für den nichtquantitativen Verlauf der Trennung verantwortlich sind:

1. Die NH_4SCN -Lösung wird beim Aufladen auf die Dowex 1-Säule verdünnt, wenn die Säule nicht mit 8m NH_4SCN -Lösung vorbehandelt ist. Die Folge ist, daß das Am nicht quantitativ absorbiert wird und teilweise mit dem Pm durch die Säule läuft.

2. Die Komplexbildung mit Rhodanid wird durch Radiolyse gestört. Tatsächlich beobachtet man in den Eluaten, die Rhodanid enthalten, das Auftreten eines gelben, inaktiven, mit Säuren schwer aufschließbaren Niederschlags.

3. Die vollständige Elution des Promethiums ist langwierig, da ein Teil sehr fest auf dem Austauscher zu haften scheint. Wird daher die NH_4SCN -Elution zu früh abgebrochen, so bleibt Pm auf der Säule und wird mit dem Am zusammen eluiert.

Weitere unangenehme Begleiterscheinungen der Rhodanidtrennung sind die hohe Viskosität der konzentrierten Lösungen und die Tatsache, daß es äußerst mühsam ist, die getrennten Am- und Pm-Präparate hinterher wieder völlig vom Rhodanid und seinen Radiolyseprodukten zu befreien.

Als wesentlich eleganter erwies sich jedoch ein von *F. Weigel* u. Mitarb.¹⁷⁶⁾ vorgeschlagenes Verfahren, das auf einer von *J. S. Coleman* u. Mitarb.³⁵⁾ beschriebenen Trennmethode für Am und Cm fußt. Das Verfahren beruht darauf, daß in 0,5 m NaHCO_3 -Lösung das Americium zu einem löslichen Am^{6+} -Komplex oxydierbar ist, während Pm als Pm^{3+} im unlöslichen Rückstand bleibt. Gearbeitet wird in folgender Weise:

Aus der das Pm und Am enthaltenden Lösung in HNO_3 wird (Pm , Am)(OH)₃ durch Einleiten von NH_3 -Gas gefällt, der rosafarbene Niederschlag mehrfach gründlich mit H_2O ausgewaschen und in 0,5 m NaHCO_3 -Lösung suspendiert. Nach Zusatz mehrerer Spatelspitzen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^{b)} wird ca. 1 Std. unter der IR-Lampe erhitzt. Dabei geht Am als tief rotbraun gefärbter AmO_2^{2+} -Carbonatokomplex in Lösung, Pm bleibt im Rückstand, der eine violette Farbe annimmt und vermutlich aus einem Pm-Carbonat noch unbekannter Zusammensetzung besteht. Die Amhaltige Lösung wird noch heiß vom Bodenkörper abzentrifugiert und vorsichtig abpipettiert. Der Carbonatrückstand wird in einem Minimum verdünnter HNO_3 gelöst, mit überschüssiger 0,5 m NaHCO_3 -Lösung und einigen Spatelspitzen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ versetzt und erneut wie beschrieben behandelt. Die wiederum durch Am (VI) braun gefärbte Lösung wird abzentrifugiert, abpipettiert und der Am-Fraktion der vorausgegangenen Trennung zugeschlagen. Durch 3–4fache Wiederholung der genannten Operationen läßt sich das Am quantitativ vom Pm trennen. Aus der Am

^{b)} $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ sind unbrauchbar, da diese Salze zur Bildung eines unlöslichen Am^{5+} -Komplexes führen.

(VI)-Lösung kann das Am mit $\text{H}_2\text{O}_2\text{-NaOH}$ als $\text{Am}(\text{OH})_3$ gefällt und gewonnen werden, die als Carbonat vorliegende Pm-Fraktion geht mit Säure leicht in Lösung. Sind andere Erden bereits abgetrennt (s. u.), so kann nach *Weigel*¹⁷⁴⁾ das Promethium nach diesem Verfahren leicht spektralrein erhalten werden.

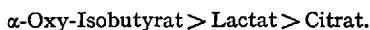
b) Abtrennung von Fremderden und Samarium

Wesentlich schwieriger als die Abtrennung des Americiums gestaltet sich die Abtrennung fremder Lanthaniden und des radiogenen Samariums im Rahmen der Feinraffination. Außer den bereits mehrfach erwähnten fremden Lanthaniden ist in Pm-Präparaten, die durch ÄDTE- und DTPE-Elution erhalten wurden, häufig mit der Anwesenheit von Yttrium zu rechnen, das, wie oben beschrieben, als Barriere-Ion verwendet wird. Das Yttrium wird am besten zusammen mit den übrigen Fremderden abgetrennt. Man geht dabei so vor, daß man zunächst im Rahmen einer größeren Ionenaustauschoperation das Promethium von *allen* Fremderden und vom Americium befreit und das auf diese Weise möglichst weitgehend gereinigte Promethium nach Bedarf in periodischen Abständen vom nachgebildeten ^{147}Sm abtrennt. Diese Arbeitsweise hat sich nach *Weigel*¹⁷⁴⁾ im Rahmen präparativer Untersuchungen an reinen Pm-Verbindungen sehr gut bewährt.

Für die Feinreinigung des Promethiums ist einmal die von *G. W. Parker* und *P. M. Lantz*^{124, 125)} benutzte Citratmethode (Elution mit 5%iger Ammoniumcitratlösung bei $\text{pH} = 2,9$) verwendbar, die jedoch eine ziemlich lange Säule erfordert, zum anderen eignen sich die ÄDTE- und DTPE-Separationen für den gleichen Zweck, wie sowohl *Wheelwright* u. Mitarb.^{185, 187, 188)} als auch *P. B. Orr* u. Mitarb.^{121, 122)} überzeugend demonstriert haben. Durch geeignete Fraktionsschnitte ist es dabei stets möglich, spektralreines Promethium zu gewinnen.

Für die Laboratoriumspraxis erweist sich jedoch als eleganteste, schnellste und sauberste Methode für die Feinreinigung von mit Fremderden verunreinigten Pm-Konzentraten die Trennung auf Dowex 50 mit Ammonium- α -Oxy-Isobutyrat, die von *G. R. Choppin* u. Mitarb.^{30, 31)} aufgefunden wurde und deren exakte Arbeitsbedingungen von *H. L. Smith* und *D. C. Hoffmann*¹⁵⁷⁾ systematisch untersucht wurden.

J. G. Conway^{37, 59)}, *F. Weigel*^{171, 174)}, sowie *R. H. Barnes* u. Mitarb.⁶⁾ haben die α -Oxy-isobutyrat-Trennung mit gutem Erfolg für die Feinraffination von Promethiumpräparaten eingesetzt. Nach *R. S. Pressly*¹³⁶⁾ ist Ammonium- α -oxy-isobutyrat das weitaus wirksamste Elutionsmittel für die Pm-Reinigung und dem Lactat und Citrat überlegen. Er gibt die folgende Reihenfolge für den Wirkungsgrad:



Die Anwendung des α -Oxy-Isobutyrate im Rahmen großtechnischer Trennungen ist zwar diskutabel, konnte sich aber wegen des hohen Preises der α -Oxy-isobuttersäure bislang nicht durchsetzen.

Weigel^{171, 174}) konnte auf einer Säule von 15 cm Länge und 1,5 cm lichter Weite (Dowex 50X10, 200–300 mesh, AG „Bio Rad Lab“, NH_4^+ -Form, freies Säulenvolumen 12 ml) bei $\text{pH} = 3,4\text{--}3,5$ und 87°C durch Elution mit 0,5m NH_4 - α -Oxy-Isobutyrate Lösung Promethiummengen von etwa 50 mg quantitativ von vergleichbaren Mengen Sm, Eu, Y und Nd abtrennen. Gearbeitet wurde nach folgender Vorschrift:

Die Ausgangslösung, die Nd, Pm, Sm, Eu, Y und Am in HCl gelöst enthielt (ca. 60 Ci Pm) wurde unter der IR-Lampe zur Trockne gedampft, mit 5 ml 1m HCl aufgenommen und auf die bereits vorgeheizte Austauschersäule aufpipettiert. Nach erfolgter Absorption wurde mit 1m HCl nachgewaschen, sodann mit 0,5m NH_4 - α -Oxy-Isobutyrate mit einer Geschwindigkeit von 1,2 ml/Min. eluiert. Das Eluat wurde in 50 Fraktionen von je 12 ml aufgefangen und seine α -, β - und γ -Aktivität gemessen. In den Kopffractionen bricht zuerst das Y durch, gefolgt von Eu + Sm in einer nicht vollständig aufgelösten Bande, wobei Eu im Bandenkopf angereichert ist. Am und Pm werden gemeinsam eluiert, Nd folgt nach der Elution der Am + Pm-Fraktion, jedoch gut vom Pm getrennt. Die kombinierte Am + Pm-Fraktion wurde mit HCl auf $\text{pH} = 1 \dots 2$ eingestellt und auf eine kleine Dowex 50-Säule (200–400 mesh, NH_4^+ -Form, 5 mm Durchmesser, 100 mm lang) aufgeladen. Dabei werden Am und Pm zurückgehalten, während die Butyrate Lösung durchläuft. Der Rest des Komplexbildners wurde mit Wasser ausgewaschen, das absorbierte Pm + Am-Gemisch mit 6m HCl von der Säule heruntergelöst und nach der oben beschriebenen Rhodanid- bzw. Carbonat-Persulfat-Methode das Am vom Pm getrennt.

J. B. Gruber und J. G. Conway^{37, 59}) verwendeten im Prinzip das gleiche Verfahren für die Abtrennung des Pm–Am-Gemisches von den Fremderden. Für die Pm/Am-Trennung benutzten sie indes das von R. M. Diamond, K. Street und G. T. Seaborg^{42a}) verwendete Verfahren, bei dem das Pm–Am-Gemisch aus 12m HCl auf eine Dowex 50-Säule aufgeladen und mit 12m HCl in absolut alkoholischer Lösung eluiert wird. Dabei haftet das Pm auf der Säule, während Am langsam heruntergelöst wird. Nach der Entfernung des Am kann das Pm mit 6m HCl in wässriger Lösung abgelöst werden.

R. H. Barnes u. Mitarb.⁶) benutzten das gleiche Verfahren zur Herstellung von ^{147}Pm für betavoltaische Batterien. Tabelle 10 gibt eine Übersicht über die Arbeitsbedingungen dieser Autoren, die sich bis auf die Arbeitstemperaturen in keiner Weise von den Arbeitsbedingungen von Conway und Gruber^{37, 59}) sowie denjenigen von Weigel^{171, 174}) unterscheiden.

Tabelle 10. *Arbeitsbedingungen für die Raffination von Rohpromethium nach Barnes u. Mitarb.* ⁶⁾

	Charge 73 Y	Charge 74
Harz	Dowex 50X4 100–200 mesh, AG	
Säulendurchmesser	11 mm	11 mm
Säulenlänge	47 cm	47 cm
Elutionsmittel	0,48 m Ammonium- α -Oxy-Isobutyrat	
pH	3,10 . . 3,35	3,35
Temperatur	27–28° C	25° C
Durchflußgeschwindigkeit	47 $\pm$ 3 ml/Std.	43 $\pm$ 5 ml/Std.
Gesamtvolumen	3100 ml	2340 ml
Einsatzmenge Pm	ca. 36 Ci	ca. 65 Ci
Ausbeute	ca. 95%	ca. 98%

Weigel ging bei späteren, unveröffentlichten Untersuchungen ebenfalls dazu über, die Trennung mit Ammonium- α -Oxy-Isobutyratlösung bei Zimmertemperatur vorzunehmen statt, wie ursprünglich bei 87° C zu arbeiten. Er erhielt dann befriedigende Ergebnisse, wenn bei pH = 3,2 . . . 3,3 gearbeitet wurde (pH = 3,5 bei 87° C).

Für ihre präparativen Untersuchungen benötigten *Weigel* und *Scherer* ^{153, 174)} sehr reines Promethium. Sie waren daher gezwungen, die an sich schon ziemlich reinen Stammlösungen periodisch vom radiogenen ¹⁴⁷Sm abzutrennen. *Weigel* ¹⁷⁴⁾ gibt dazu die folgende Arbeitsvorschrift:

Das Sm-haltige Pm wird als das Hydroxid gefällt, in 1n HCl gelöst und auf eine Dowex 50-Säule einer solchen Länge aufgeladen, daß nach dem Beladen die Pm-Bande die Säule nur zu ca. 1/10 ihrer Länge bedeckt. Man eluiert mit 0,5m Ammonium- α -Oxy-Isobutyrat bei pH = 3,2–3,4. Sobald das Promethium durchzubrechen beginnt, ist unter den gewählten Bedingungen das meist nur in geringer Menge vorhandene Samarium so weitgehend eluiert, daß das nunmehr aufgefangene Promethium praktisch rein anfällt. Die Abtrennung vom Elutionsmittel kann entweder, wie oben beschrieben, durch Einstellung auf pH = 1, Absorption an einer kleinen Dowex 50-Säule und Desorption mit 6m HCl nach dem Auswaschen des restlichen α -Oxy-Isobutyrate erfolgen, oder durch Fällung des Promethiums als Oxalat und Zerstörung des Oxalats durch Verglühen zum Oxid oder durch Digerieren mit starker (16 m) Salpetersäure.

In periodisch auf diese Weise nachgereinigten Stammpräparaten waren Linien von Fremderden funkensektroskopisch nicht mehr nachweisbar, Samariumlinien traten erst nach einigen Tagen wieder auf, wenn genügend ¹⁴⁷Sm aus dem Zerfall des ¹⁴⁷Pm nachgebildet worden war.

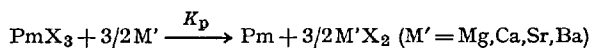
IV. Das metallische Promethium

1. Darstellung von metallischem Promethium

Während die Metalle der übrigen Lanthaniden bereits seit längerer Zeit recht gut bekannt sind, fanden sich in der Literatur bis 1963 keinerlei Hinweise auf die Darstellung des metallischen Promethiums. *Weigel*^{174, 177)} untersuchte aus diesem Grunde thermodynamisch die Reduktionsbedingungen zur Darstellung des Metalls. In Tabelle 11 sind die von ihm berechneten K_p -Werte für die Reaktionen



und



zusammengestellt.

Aus den berechneten K_p -Werten läßt sich schließen, daß

1. Mg als Reduktionsmittel ungeeignet ist;
2. Na und K nicht zur Reduktion des Fluorids geeignet sind;
3. Die Halogenide zunehmend besser in der Reihenfolge



reduziert werden dürften.

Aus ähnlichen Rechnungen ergab sich weiterhin, daß unter den normalen Reduktionsbedingungen das Auftreten eines Difluorids PmF_2 nicht zu erwarten ist.

Von *Weigel*^{171, 174)} auf Grund dieser Rechnungen unternommene Versuche, das Trifluorid PmF_3 mit Lithium oder Barium zum Metall zu reduzieren, waren demgemäß erfolgreich und führten im April 1963 erstmalig zur Darstellung des metallischen Promethiums. Die im Mikrogramm-Maßstab ausgeführten Versuche wurden in der in Abb. 10 gezeigten Apparatur ausgeführt, die in ihren Grundzügen der von *B. B. Cunningham, J. C. Walmann* und *D. B. McWhan*^{103, 103a)} entwickelten Apparatur entsprach. Als Reaktionsgefäß diente das ganz aus Tantal bestehende Doppeltiegelsystem Abb. 11. Gearbeitet wurde wie folgt:

Das Reduktionsgut (300–500 μg PmF_3) wurde in ein aus Ta-Draht bestehendes Spiralkörbchen (Abb. 11) eingefüllt, das Reduktionsmittel (vorher von der Oxidkruste befreites Li- oder Ba-Metall) kommt in ein am Boden des Halterungssystems befestigtes, aus Tantalblech bestehendes, an den Kanten offenes Kästchen. Nach dem Zusammensetzen des Tiegelsystems wird das Ganze in den Vakuumofen Abb. 10 eingesetzt, auf 10^{-6} bis 10^{-7} Torr abgepumpt und mittels Induktionsheizung langsam auf

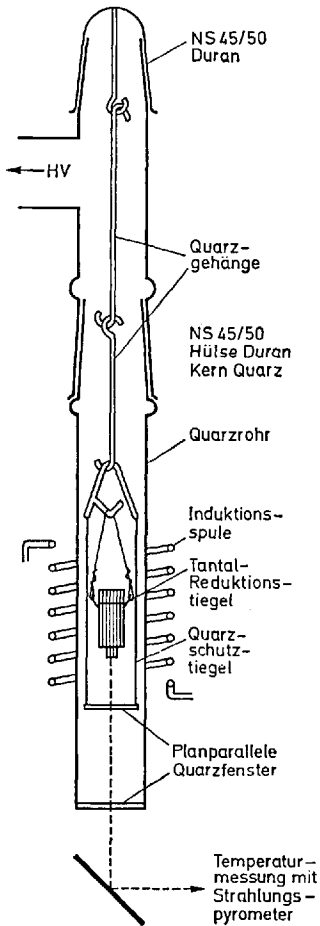


Abb. 10. Ofensystem für Pm-Reduktion im Mikromaßstab. Nach Weigel¹⁷⁴⁾

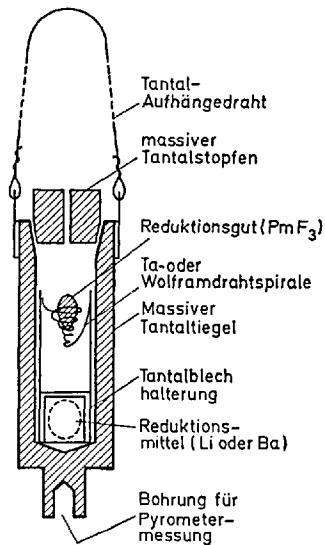


Abb. 11. Tiegelsystem für Pm-Reduktion im Mikromaßstab. Nach Weigel¹⁷⁴⁾

ca. 750–800° C aufgeheizt, bis die Effusion des überschüssigen Lithiums oder Bariums einsetzt, was sich durch das Auftreten eines Metallspiegels an den Wänden des Vakuumgefäßes zu erkennen gibt. Nach beendeter Effusion wird kurze Zeit (einige Min.) bei ca. 1100° C getempert und dann abgekühlt. Das Pm-Metall findet sich nach dem Abkühlen gewöhnlich in Form eines kompakten duktilen Regulus, der mit dem Tantaldraht verschmolzen ist. Vor jedem Reduktionsversuch wird das noch leere Tiegelsystem durch 5 Min. langes Erhitzen auf ca. 1600° C entgast. Weigel¹⁷⁴⁾

Tabelle 11. Berechnete K_p -Werte für die Reduktion der Promethium(III)-halogenide zum Metall mit Hilfe von Alkali- und Erdalkalimetallen.
 Nach Weigel¹⁷⁴⁾

Reduktionsgut Reduktions- temperatur	PmF ₃		PmCl ₃		PmBr ₃		PmJ ₃	
	1000° K	1500° K	1000° K	1500° K	1000° K	1500° K	1000° K	1500° K
Reduktionsmittel								
Li	6,2 · 10 ⁵	2,10 · 10 ³	2,60 · 10 ⁸	1,18 · 10 ⁵	2,91 · 10 ⁹	3,61 · 10 ⁶	2,07 · 10 ¹⁰	1,07 · 10 ⁸
Na	4,58 · 10 ⁻³	1,97 · 10 ⁻²	2,07 · 10 ⁶	4,70 · 10 ³	1,92 · 10 ⁸	1,06 · 10 ⁵	5,54 · 10 ⁸	1,29 · 10 ⁷
K	3,74 · 10 ⁻⁵	7,88 · 10 ⁻⁴	8,39 · 10 ⁹	5,90 · 10 ⁵	6,44 · 10 ¹²	5,47 · 10 ⁷	9,39 · 10 ¹⁴	4,01 · 10 ⁹
Mg	1,32 · 10 ⁻²	4,13 · 10 ⁻²	1,13 · 10 ⁻⁶	8,14 · 10 ⁻⁵	1,72 · 10 ⁻⁵	1,59 · 10 ⁻³	1,76 · 10 ⁻³	2,33 · 10 ⁻²
Ca	1,03 · 10 ⁶	6,80 · 10 ³	3,66 · 10 ⁷	3,43 · 10 ⁴	2,70 · 10 ⁷	3,89 · 10 ⁴	3,52 · 10 ⁸	6,97 · 10 ⁵
Sr	1,01 · 10 ⁵	8,49 · 10 ²	7,49 · 10 ⁸	9,63 · 10 ⁴	1,70 · 10 ¹⁰	3,26 · 10 ⁶	1,34 · 10 ¹⁵	3,13 · 10 ⁸
Ba	1,85 · 10 ⁵	1,50 · 10 ³	3,99 · 10 ¹⁰	1,97 · 10 ⁶	1,83 · 10 ¹²	1,81 · 10 ⁷	1,44 · 10 ¹³	1,28 · 10 ⁹

gibt in einer umfangreichen Tabelle eine Übersicht über eine Vielzahl derartiger Reduktionsversuche mit Nd, Pm und Sm. Metallreguli wurden nur mit Nd und Pm, nicht aber mit Sm erhalten. Versuche, SmF_3 zu Sm zu reduzieren, führten stets zum Difluorid SmF_2 in Übereinstimmung mit entsprechenden thermodynamischen Rechnungen.

2. Kristallographische Eigenschaften — Allotropie

Über die kristallographischen Eigenschaften des Promethiums ist bisher nur sehr wenig bekannt. *Weigel*^{174, 177)} gelang es bisher nur an einem seiner Präparate, ein ausdeutbares Röntgendiagramm zu erhalten. Neben Linien des Tantals und einer kubisch-flächenzentrierten, als PmO oder PmN gedeuteten Phase (s.u.) wurden die Linien einer kubischen Phase mit $a = 7,459 \text{ \AA}$ beobachtet, die dem Pm-Metall zugeschrieben wurden, doch wird in der Originalarbeit¹⁷⁴⁾ ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Zuordnung mit Vorbehalt erfolgt und revisionsbedürftig ist.

Genau wie bei den übrigen Lanthaniden scheint auch beim Promethium die Existenz allotroper Modifikationen nicht ausgeschlossen. Näheres darüber vgl. im Abschnitt „Schmelz- und Umwandlungspunkt“.

3. Thermische und kalorische Daten

a) Schmelz- und Umwandlungspunkt

*F. Weigel*¹⁷¹⁾ gibt auf Grund der Ergebnisse seiner Reduktionsversuche für den Schmelzpunkt des Promethiums einen Wert von $1080 \pm 10^\circ \text{C}$ an. Dieser ergibt sich aus dem Erscheinungsbild der bei der Reduktion erhaltenen Metallpräparate. Blieb die Reduktions- bzw. Anlaßtemperatur unterhalb von 1080°C , so wurde schwammiges Metall erhalten, bei Temperaturen oberhalb 1080°C entstanden kompakte Reguli. Bei Versuchen zur Direktbestimmung des Schmelzpunktes nach der Lötstellenabreißmethode von *Cunningham* und *McWhan*^{103, 103a)} erhielt *Weigel*^{174, 177)} jedoch einen wesentlich niedrigeren Wert ($850 \pm 40^\circ \text{C}$). Die Diskrepanz läßt sich dadurch erklären, daß es sich bei dem Wert von 850°C um einen allotropen Phasenumwandlungspunkt handelt, der durch eine starke Erweichung des Metalls gekennzeichnet ist, und infolgedessen einen Schmelzpunkt vortäuschen kann. *Van Tuyl*¹⁶⁸⁾ sagt auf Grund von Analogiebetrachtungen einen solchen Umwandlungspunkt bei 890°C voraus. Für die Umwandlungsenthalpie gibt *Van Tuyl*¹⁶⁸⁾ einen Schätzwert von $0,73 \text{ kcal/g-Atom}$, die Schmelzwärme schätzt er zu ca. $1,8 \text{ kcal/g-Atom}$. *K. K. Kelley*⁷²⁾ schätzt für die Schmelzwärme einen Wert von ca. $3,0 \text{ kcal/g-Atom}$.

b) Dampfdruck und Siedepunkt

Experimentelle Bestimmungen von Dampfdruck und Siedepunkt des Promethiums liegen bislang nicht vor. *Van Tuyl*¹⁶⁸⁾ gibt für den Dampfdruck die folgende, auf Schätzungen beruhende Gleichung an:

$$\lg p_{\text{Torr}} = 6,50 + \frac{13000}{T}$$

Für den Siedepunkt existieren zwei Schätzwerte. *Van Tuyl*¹⁶⁸⁾ schätzt ihn zu 3300° C, *F. H. Spedding* und *A. H. Daane*^{157a)} geben als Schätzwert 3000° K (2727° C). *F. Weigel* beobachtete im Rahmen unveröffentlichter Untersuchungen, daß bei $p < 10^{-6}$ Torr und $T > 1200^\circ \text{C}$ Pm-Metall bei Reduktionsversuchen merklich flüchtig ist und sich als Spiegel an der Wand des Reduktionsrezipienten niederschlägt.

Die Verdampfungswärme und Sublimationsenthalpie von Pm-Metall wurden von *Van Tuyl*¹⁶⁸⁾ abgeschätzt. Für die Verdampfungswärme ergab sich ein Schätzwert von 60 kcal/g-Atom, für die Sublimationsenthalpie bei 960° C ein Wert von 75 kcal/g-Atom.

c) Wärmetönungen

*Van Tuyl*¹⁶⁸⁾ gibt auf Grund theoretischer Überlegungen für die Wärmekapazität von Pm den Ausdruck

$$(4,0 + 0,00925 T - 2,9 \cdot 10^{-9} \cdot T^3) \text{ cal/g-Atom/}^\circ \text{K}$$

Experimentelle Bestimmungen liegen bisher nicht vor. *K. K. Kelley* und *E. G. King*⁷³⁾ geben für die spezifische Wärme von Pm-Metall bei 25° C einen Wert von 6,5 cal/g-Atom/° C (geschätzt) an. Für die Entropie schätzen sie $S_{298} = 17,2$ cal/g-Atom/Grad und $S_{1300} = 28,17$ cal/g-Atom/Grad, für die Enthalpie von festem Pm-Metall als Funktion der Temperatur erhielten sie den Ausdruck

$$H_T - H_{298,15} = 5,76 T + 1,24 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,828 \text{ kcal/g-Atom}$$

und für diejenige von geschmolzenem Promethium:

$$H_T - H_{298,15} = 8,00 T + 360 \text{ kcal/g-Atom,}$$

woraus sich $C_p = 8,00$ ergibt. Keiner der genannten Werte ist bislang experimentell verifiziert worden. Schließlich gibt noch *O. V. Lounosmaa*⁹⁰⁾ als Schätzwert für die Debyetemperatur 162° K.

d) Thermische Ausdehnung und Kompressibilität

*Van Tuyl*¹⁶⁸⁾ schätzt den thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Analogie zu anderen Lanthanidenelementen zu $6,7 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ bei 400°C , *Bernstein* und *Smith*¹⁰⁾ geben für die Kompressibilität einen interpolierten Wert von $3,06 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$, *Kempton*^{73a)} interpoliert für den isothermen Kompressibilitäts-Koeffizienten einen Wert von $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$. Experimentelle Bestimmungen liegen auch hier nicht vor.

e) Wärmeleitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit von Pm-Metall wurde bei 27°C zu $0,031 \text{ cal/sek/cm}^{\circ}\text{C}$ abgeschätzt. Eine experimentelle Bestimmung liegt bislang nicht vor.

f) Oberflächenspannung

*Van Tuyl*¹⁶⁸⁾ gibt für die Oberflächenspannung von geschmolzenem Pm bei 2300°C einen Schätzwert von $40\text{--}70 \text{ Dyn/cm}$.

g) Energiedichte

Für die praktische Anwendung des Promethiums ist seine Energiedichte von großer Bedeutung. Aus sehr präzisen Messungen *K. C. Jordan's* (vgl. *J. F. Eichelberger*⁴⁷⁾), sowie *Wheelwright's* und seiner Mitarbeiter¹⁸⁶⁾ am Pm_2O_3 war es möglich, die Energiedichte für das Metall selbst für den Fall, daß nur das Nuklid ^{147}Pm vorliegt, zu berechnen. Die folgenden Werte liegen bisher vor:

Berechnet aus dem β -Spektrum (186):	0,34—0,38 Watt/g
Berechnet nach der Theorie von Fermi (186):	0,35 Watt/g
Kalorimetrisch von <i>Hovi</i> und <i>Niemelae</i> (66a):	0,38 Watt/g
Kalorimetrisch nach <i>Wheelwright</i> , Messung I (186):	$0,331 \pm 0,0007 \text{ Watt/g}$
Kalorimetrisch nach <i>Wheelwright</i> , Messung II (186):	$0,330 \pm 0,0007 \text{ Watt/g}$
Kalorimetrisch nach <i>Jordan</i> (47):	$0,3330 \pm 0,0005 \text{ Watt/g}$

Der Wert von *Jordan*⁴⁷⁾ dürfte gegenwärtig der genaueste sein. Er entspricht den folgenden Werten der Energiedichte in anderen Dimensionen:

$$0,3587 \pm 0,0010 \text{ Watt/Kilocurie } ^{147}\text{Pm}$$

oder

$$2788 \pm 8 \text{ Ci } ^{147}\text{Pm pro Watt.}$$

Wird für die Dichte des Promethiums ein Wert von $7,3 \text{ gcm}^{-3}$ (geschätzt) angenommen, so errechnet sich für Pm-Metall ein Wert von $2,43 \text{ Watt/cm}^3 \text{ } ^{147}\text{Pm}$.

4. Verhalten von Promethium gegen Tiegelmaterien

Das Verhalten von metallischen Promethium gegen Tiegelmaterien ist noch nicht eingehend untersucht worden. *Van Tuyl*¹⁶⁸⁾ hat jedoch an Nd—Sm-Legierungen als Modellschubstanzen dieses Verhalten unter der Annahme untersucht, daß sich das Promethium den Modellschubstanzen weitgehend ähnlich verhalten müsse. Tabelle 12 gibt die an derartigen Modellschubstanzen erhaltenen Ergebnisse, die von besonderer Bedeutung für die Konstruktion von ¹⁴⁷Pm-Batterien sind (s. u.). Wie *Weigel* im Rahmen unveröffentlichter Experimente feststellen konnte, wird Tantal von Promethium benetzt, kann aber als Tiegelmaterial verwendet werden.

Tabelle 12. Korrosionstests mit Nd—Sm-Legierung und (Nd,Sm)₂O₃ zur Voruntersuchung von Tiegelmaterien auf ihre voraussichtliche Beständigkeit gegen Pm

Modellschubstanz	geschmolzene Nd—Sm-Legierung	feste Nd—Sm-Legierung	(Nd,Sm) ₂ O ₃
Einwirkungsduer (Tage)	23	30	42
Temperatur° C	1100	600	1100
Ta	+++	+++	n. u.
Mo	n. u.	n. u.	+++
Zr	n. u.	+++	n. u.
Ti	+	++	n. u.
Pt	—	n. u.	—
Hastelloy C	—	+	++
Hastelloy N	—	n. u.	++
Hastelloy X	—	n. u.	++
Haynes 25	—	n. u.	++
Edelstahl 310	—	+	+
Inco 600	—	—	n. u.
Rene 41	—	— . . . +	n. u.
Carpenter 20	—	n. u.	n. u.
TZM	n. u.	+++	n. u.
Messing	n. u.	+	n. u.

Zeichenerklärung: +++ kein Angriff

++ < 1 mil Eindringtiefe

+ 1—10 mil Eindringtiefe

— > 10 mil Eindringtiefe

n. u. nicht untersucht

(1 mil = 2,5 · 10⁻³ mm)

5. Allgemeine Eigenschaften

Promethium ist frisch dargestellt ein silberweißes duktiles Metall, nicht selten mit einer schwach messing- oder goldfarbenen Oberfläche, das an der Luft nach wenigen Stunden dunkel anläuft. Gegen die Einwirkung

der Atmosphären ist es beständiger als Neodym, aber nicht so beständig wie Samarium. In Mineralsäuren löst es sich rasch unter H_2 -Entwicklung (*F. Weigel* ^{174, 177}).

V. Spektrochemie des Promethiums

1. Emissionsspektren

Versuche, das Emissionsspektrum des Elements 61 aufzunehmen, wurden bereits von den ersten Forschern gemacht, die nach diesem Element in natürlichen Quellen suchten (vgl. Abschnitt I). Erstmals wirklich beobachtet wurde das Promethiumspektrum indes erst von *C. Feldman* ⁴⁹ der 1948 an einer Probe des ersten von *G. W. Parker* und *P. M. Lantz* ^{124, 125} isolierten Promethiums das Bogenspektrum aufnahm und 7 Linien charakterisieren konnte. *Feldman* ⁴⁹ konnte eindeutig zeigen, daß die von *Harris* und *Hopkins* ^{62, 63} dem „Illinium“ zugeschriebenen Linien im Pm-Spektrum nicht auftreten. Das Funkenspektrum nach der Kupferfunkenmethode wurde erstmals von *D. Timma* ¹⁶⁶ aufgenommen, der ebenfalls keine Identität zwischen den Illiniumlinien von *Harris* und *Hopkins* ^{62, 63} und den Promethiumlinien beobachten konnte. Er gab die Wellenlängen und Intensitäten von 59 Linien des Funkenspektrums an. Die bisher wohl sorgfältigste Untersuchung des Funken- und Bogenspektrums von Promethium wurde von *W. F. Meggers*, *B. F. Scribner* und *W. R. Bozman* ^{104, 105} am National Bureau of Standards ausgeführt. Von den sehr linienreichen Spektren konnte *Meggers* mit seinen Mitarbeitern die Intensitäten und Wellenlängen von 2250 Linien im Wellenlängenbereich 2300–6900 Å bestimmen. Eine Termanalyse dieser Spektren erwies sich bislang als noch nicht durchführbar, da die verwendete Aufnahmetechnik keine Unterscheidung zwischen PmI- und PmII-

Tabelle 13. Analysenlinien des Promethiumspektrums nach verschiedenen Autoren

<i>Meggers</i> ¹⁰⁵	<i>Weigel</i> ¹⁷⁴	<i>Timma</i> ¹⁶⁶
	3711,77	3711,77
3892,16	3892,16	3892,16
3910,26	3910,26	3910,26
3919,09		
3957,74	3957,74	3957,74
	3980,73	3980,73
3998,26		4086,8

Linien erlaubt. Die Befunde von *Meggers* u. Mitarb. bestätigten die Ergebnisse *Feldman's* und *Timma's* ^{49, 166)}. Als „letzte Linien“, die für den emissionsspektroskopischen Nachweis geeignet erscheinen, gibt *Meggers* ¹⁰⁵⁾ die in Tabelle 13, Spalte 1 angegebenen Linien. *Weigel* ¹⁷⁴⁾ untersuchte das Kupferfunkenspektrum des Promethiums und fand, daß unter seinen Anregungsbedingungen nur die in Tabelle 13, Spalte 2 angegebenen Linien für die quantitative Analyse geeignet sind, da die übrigen durch Cu-Linien, O- oder N-Banden überstrahlt werden. *Norris* ¹¹⁷⁾, der ein Verfahren für die Funkenspektalanalyse von Promethiumpräparaten beschreibt, gibt keine Analysenlinien an.

In neuerer Zeit haben *P. B. Orr*, *R. S. Pressly* und *E. J. Spitzer* ¹²²⁾ ein sehr reines Pm-Präparat hergestellt und gemeinsam mit *J. A. Norris* das Funkenspektrum aufgenommen. Dieses Funkenspektrum, das in der Originalarbeit ¹²²⁾ wiedergegeben ist, soll vorläufig als spektrographischer Primärstandard für die Promethiumanalyse Verwendung finden. Als Hauptanalysenlinie diente hier die Linie bei 3998,26 Å (im Standardspektrum als 3999 Å markiert).

Die Untersuchungen von *Meggers* ^{104, 105)} am Promethiumspektrum, bei denen ein Teil des von *Parker* und *Lantz* ¹²⁴⁾ isolierten Präparates verwendet wurde, lieferten neben den noch zu besprechenden Röntgenemissionsspektren (s. u.) den eindeutigen Beweis für die Identität des *Parker'schen* Präparates mit einer Verbindung des Elements 61.

Über weitere Untersuchungen an Pm-Emissionsspektren vgl. unten unter „Hyperfeinstrukturuntersuchungen“.

Tabelle 14. Wellenlängen der K- und L-Serie des Röntgenemissionsspektrums von Promethium nach *W. F. Peed* u. Mitarb. ^{25, 127)}

Linie	Wellenlängen in XE	
	gemessen	berechnet
K α_1	319,02	319,60
K α_2	323,68	324,27
K β_1	282,00	282,99
K β_2	275,03	275,33
L α_1	2277,5	
L α_2	2287,9	
L β_1	2075,4	
L β_2	1951,8	
L β_3	2037,9	
L γ_1	1795,2	

2. Röntgen-Emissionsspektren

W. F. Peed, L. E. Burkhart und E. J. Spitzer^{25, 127)} in Oak Ridge Y-12 gelang 1948 und 1949 die Aufnahme von 4 Linien der K-Serie²⁵⁾ und 6 Linien der L-Serie¹²⁷⁾ des Röntgenemissionsspektrums von Promethium an einem Teil des von G. W. Parker und P. M. Lantz¹²⁴⁾ isolierten Originalpräparates und damit ein weiterer sicherer Beweis für die Identität des Parker'schen Präparates. Tabelle 14 gibt die beobachteten Wellenlängen und ihre Zuordnungen im Vergleich zu den sich aus den Moseley'schen Gesetzen ergebenden theoretischen Wellenlängen.

3. Absorptionsspektrum

Das Absorptionsspektrum von Pm^{3+} wurde von einer Reihe von Autoren in verschiedenen Lösungen untersucht^{59, 105, 126)}. Es erweist sich als typisch für ein Lanthanidenelement, d.h. aus einzelnen scharfen Linien bestehend. Tabelle 15 gibt eine Zusammenstellung der 1949 von Parker und Lantz¹²⁶⁾ und von Meggers u. Mitarb.¹⁰⁵⁾ 1951 gemessenen Werte der Hauptabsorptionslinien. In Tabelle 16 sind die Ergebnisse einer neueren, mit größerer Präzision ausgeführten Messung von Gruber und Conway⁵⁹⁾ zusammengestellt.

Tabelle 15. *Ergebnisse der klassischen Messungen des Pm(III)-Absorptionsspektrums nach Meggers u. Mitarb.¹⁰⁵⁾, sowie nach Parker und Lantz¹²⁶⁾*

Meggers, Scribner, Bozman ¹⁰⁵⁾		Parker, Lantz ¹²⁶⁾	
$\lambda[\text{m}\mu]$		$\lambda[\text{m}\mu]$	molarer Extinktions- Koeffizient ϵ
$459,5 \pm 0,5$		$459,5 \pm 0,5$	0,7
$494,5 \pm 0,5$		$493,5 \pm 0,5$	1,2
$548,5 \pm 0,5$		$548,5 \pm 0,5$	2,3
$568,0 \pm 0,5$		$568,0 \pm 0,2$	2,3
		$629,0 \pm 1,0$	0,5
$685,5 \pm 0,5$		$685,0 \pm 0,2$	1,3
$702,5 \pm 1,0$		$702,7 \pm 0,3$	1,6
$735,5 \pm 0,5$		$737,2 \pm 0,2$	1,9
$784,0 \pm 1,0$		$785,0 \pm 0,2$	1,1
		$810,0 \pm 0,1$	0,6
<i>Medium:</i>		<i>Medium:</i>	
0,030 m $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3$		0,0472 m PmCl_3 in HCl	
		bzw.	
in verd. HNO_3		0,0472 m $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3$ in HNO_3	
<i>Gerät:</i>		<i>Gerät:</i>	
Beckman DU-Quarzspektrometer		Beckman LD-Photometer	

Tabelle 16. Absorptionsspektrum von Pm^{3+} in DCl . Präzisionsmessung von Gruber und Conway⁵⁹⁾

$\lambda[\text{\AA}]$ des Maximums	Halbwertsbreite der Bande	Spaltbreite [mm]	Molarer Extinktionskoeffizient ϵ
2610	—2690	0,080	—
3074	3056—3081	0,075	0,32
3126	3113—3139	0,061	0,77
3153	3147—3160	0,061	0,31
3206	3187—3213	0,061	2,53
3281	3268—3294	0,061	4,96
3329	3316—3342	0,061	4,73
3440	3413—3460	0,061	0,39
3870	3845—3890	0,030	0,21
4015	4000—4057	0,021	0,51
4226	4200—4250	0,017	0,20
4496	4472—4520	0,016	0,41
4583*)	4566—4600	0,015	0,69
4933*)	4890—4986	0,013	1,41
5448	5431—5470	0,012	3,40
5476*)	5470—5502	0,012	3,33
5679*)	5638—5700	0,013	3,77
5750	5726—5760	0,013	0,64
5905	5879—5929	0,013	0,23
6261*)	6226—6300	0,019	0,45
6838*)	6786—6886	0,048	2,13
6980	6962—7000	0,069	2,14
7019*)	7000—7036	0,071	2,54
7152	7128—7176	0,075	0,36
7347*)	7272—7400	0,13	3,05
7824*)	7725—7872	0,40	1,54
8010	7974—8046	0,52	0,85
8057*)	8046—8080	0,52	0,74
8233	8200—8245	0,71	0,24

Medium: 0,039 m Pm^{3+} in 0,023 m DCl (98% D_2O)

Gerät: Cary 14 Spektrophotometer

*) Auch von Meggers u. Mitarb.¹⁰⁵⁾ bzw. Parker und Lantz¹²⁶⁾ beobachtete Linien.

Aus ihren Messungen schließen Gruber und Conway⁵⁹⁾, daß die Grundzustand-Multipletts $^5I_4$ bis $^5I_8$ um $< 5400 \text{ cm}^{-1}$ voneinander getrennt sind, da im Bereich $0,8\text{--}1,9 \mu$ keine zusätzlichen Absorptionsmaxima auftreten. Die Gruppe der in der Gegend von $8000 \text{ \AA}$ auftretenden Linien ist wahrscheinlich Übergängen von $^5I_4$ zu den ^5F - und ^5S -Multipletts zuzuschreiben.

Weitere Messungen des Pm -Absorptionsspektrums in HClO_4 wurden von D. C. Stewart¹⁶¹⁾ ausgeführt. Seine Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengestellt.

Tabelle 17. *Absorptionsspektrum von Pm^{3+} in Perchloratlösung. Messungen von D. C. Stewart¹⁶¹⁾*

λ [m μ]	Molarer Extinktions- koeffizient ϵ	λ [m μ]	Molarer Extinktions- koeffizient ϵ
320,0	2,4	530	0,46
329	3,4	547,5	2,70
373	0,59	567,5	2,9
388	0,57	592	0,6
401	1,3	625	0,9
416	0,59	682	1,70
423	0,70	698,5	1,90
449	0,57	733,5	2,4
459	0,76	782,5	1,5
479	0,54	802,5	1,1
493,5	1,3	987,5	0,82

Medium: $Pm(ClO_4)_3$ in $HClO_4$ -Lösung

Gerät: Beckman DU-Quarz-Spektrophotometer

Carnall, Fields und Rajnak^{28a)} konnten für 22 Pm^{3+} -Absorptionslinien die Terme zuordnen und die Oszillatorstärken berechnen. Gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wurde mit den folgenden Parametern erzielt: $J_2 = (3,61 \pm 0,31) \cdot 10^9$ cm, $J_4 = (3,25 \pm 0,48) \cdot 10^9$ cm, $J_6 = (5,42 \pm 0,27) \cdot 10^9$ cm.

In diesem Zusammenhang muß auf ein eigenartiges Phänomen hingewiesen werden, das mit den Absorptionsspektren im Zusammenhang steht. Die meisten Promethiumsalze und ihre Lösungen sind violettstichig-rosa, doch treten mitunter auch Salze auf, die sowohl in festem Zustand als auch in Lösung eine gelbe, an Samarium erinnernde Farbe zeigen, wie das hydratisierte Chlorid und das Trichloracetat. Die Absorptionsspektren der violettrosafarbenen und der gelben Salze unterscheiden sich nur sehr geringfügig, doch scheinen diese geringen Unterschiede schon auszureichen, um die einen Salze dem Auge violettrosa, die anderen dem Auge gelb erscheinen zu lassen.

4. Lumineszenzspektrum

Das Lumineszenzspektrum des Promethiums wurde von *J. G. Conway und J. Gruber*³⁷⁾ an Lanthan(III)-chlorid-Einkristallen gemessen, in die 2 bzw. 20 mg $PmCl_3$ eingebaut waren. Das Spektrum wird durch die Radioaktivität des verwendeten ^{147}Pm angeregt. Beobachtet wurden Lumineszenzlinien bei 4610, 4980, 5410, 5900, 6600, 7420 und 8300 Å.

Conway und Gruber³⁷⁾ deuten die auftretenden Lumineszenzlinien als Übergänge von angeregten Zuständen zum Multiplett des Grundzustands, der nach den Hund'schen Regeln ein ^5I -Zustand mit den J-Werten 4, 5, 6, 7 und 8 ist, wobei J=4 der niedrigste J-Wert ist.

5. Hyperfeinstruktur-Untersuchungen

Bereits Meggers, Scribner und Bozman¹⁰⁵⁾ haben aus der Gestalt der intensitätsstärksten von ihnen beobachteten Pm-Emissionslinien geschlossen, daß die betreffenden Linien eine unter ihren Aufnahmebedingungen nicht aufgelöste Hyperfeinstruktur besitzen müßten. 1956 konstruierten P. F. A. Klinkenberg und F. S. Tomkins⁷⁷⁾ ein Entladungsrohr mit mehreren mg Promethium 147 in Gestalt von PmJ_3 und untersuchten das Spektrum der Gasentladung in diesem Rohr bei 850° C mit Hilfe des 30 ft Konkavgitterspektrographen des Argonne-Laboratoriums. Die Linie bei 3718,88 Å erwies sich als aus 8 Komponenten bestehend, woraus Klinkenberg und Tomkins⁷⁷⁾ für ^{147}Pm einen Kernspin von 7/2 ableiteten, ein Wert, der durch die Atomstrahlresonanzuntersuchungen von Cabezas u. Mitarb.^{27, 28)}, sowie durch die paramagnetischen Resonanzmessungen von Stapleton u. Mitarb.¹⁵⁸⁾ inzwischen gesichert ist. Auf Grund theoretischer Überlegungen und unter Heranziehung der Hyperfeinstrukturaufspaltungen der Linien bei 4075,85 Å und 4086,10 Å (je 5 Komponenten) ergibt sich J=2 für eines der beiden am Übergang beteiligten Niveaus. Unter der Annahme, daß die beiden zuletzt genannten Linien Übergänge zum Grundzustand von Pm II darstellen, und daß die beobachteten Aufspaltungen von der Wechselwirkung des 6s-Elektrons mit dem Kern herrühren, wurde für das magnetische Kernmoment ein Wert von $+2,7 \pm 0,3$ Kernmagnetonen erhalten.

Cabezas u. Mitarb.^{27, 28)} bestimmten aus ihren Messungen ein Moment von $3,0 \pm 0,3$ Kernmagnetonen, Budick und Marrus²³⁾ fanden bei Atomstrahlresonanzmessungen ein Moment von $3,2 \pm 0,3$ Kernmagnetonen.

Cabezas²⁷⁾ gibt eine ausführliche Diskussion des von ihm beobachteten Atomstrahlresonanzspektrums von ^{147}Pm . Das Spektrum zeigt eine einzige Resonanz bei J=7/2. Aus den Messungen lassen sich die Grundzustandsniveaus $^6H_{7/2}$ und $^6H_{9/2}$ ableiten. $^6H_{5/2}$ wurde indes nicht aufgefunden. Für den Grundzustand ergab sich die Konfiguration $4f^56s^2$. Für $^6H_{7/2}$ wurde $g_J = -0,831(5)$, für $^6H_{9/2}$ $g_J = -1,068(4)$ erhalten. Für g_F wurden die folgenden Werte ermittelt: Bei $I=7/2$, $J=7/2$, für alle F: $g_F = 0,4164(10)$, bei $I=7/2$, $J=9/2$, $F=8$: $g_F = 0,6037(15)$, für $I=7/2$, $J=9/2$, $F=7$: $g_F = 0,0230(15)$.

Reader und Davis¹⁴⁰⁾ haben 1963 die Hyperfeinstruktur der Linien bei 4075,85 Å und 4086,10 Å erneut mit Hilfe eines Gitterspektrographen nach Aufspaltung in einem Fabry-Perot-Interferometer untersucht. Als

Lichtquelle benutzten sie eine Hohlkathoden-Entladungsröhre, deren Kathodenhohlraum mit 5 mg ^{147}Pm in Form von $\text{Pm}(\text{OH})_3$ bzw. Pm_2O_3 beschickt worden war. *Reader* und *Davis*¹⁴⁰⁾ konnten einerseits zwar den von *Klinkenberg* und *Tomkins*⁷⁷⁾ angegebenen Kernspin bestätigen, zweifeln aber das von jenen Autoren angegebene magnetischen Kernmoment an.

Die beobachteten Intensitätsverteilungen der Hyperfeinstrukturkomponenten der beiden Linien deuten bei Heranziehung noch unveröffentlichter Zeeman-Spektrogramme *Conway's* darauf hin, daß Übergänge von $J=3$ zu einem invertierten Niveau mit $J=2$ vorliegen. Die von *Reader* und *Davis*¹⁴⁰⁾ aufgenommenen Spektrogramme lassen erkennen, daß mindestens 800 Linien des Promethiumspektrums Hyperfeinstrukturaufspaltung zeigen.

VI. Chemische Eigenschaften des Promethiums

Die chemischen Eigenschaften des Promethiums waren bis 1963 noch sehr wenig erforscht. Zwar existierten bis zu diesem Zeitpunkt eine Anzahl von Untersuchungen zur Separationschemie des Elements (vgl. Abschnitt III), doch waren so gut wie keine Verbindungen bekannt. Lediglich *Parker* und *Lantz*^{124, 126)} hatten einige wenige Verbindungen dargestellt. In den Jahren 1963–1966 konnten *Weigel* und *Scherer*^{152, 153, 174, 175, 177–181)} eine größere Zahl von Promethium-Verbindungen darstellen und in einigen ihrer Eigenschaften charakterisieren. Gegenwärtig (1967) sind etwa 30 Verbindungen des Elements bekannt, die im folgenden beschrieben werden sollen.

1. Verbindungen des Promethiums

a) Promethium und Fluor

Promethium(III)-fluorid, PmF_3 : Die Darstellung von wasserfreiem Promethium(III)-fluorid wurde von *B. B. Cunningham*, *J. C. Wallmann* und *B. M. Bansal*⁴⁰⁾ mitgeteilt, aber keinerlei weitere Einzelheiten angegeben. *R. S. Pressly*¹³⁴⁾ berichtet über die Fällung von PmF_3 bzw. $\text{PmF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bei der Trennung des Americiums vom Promethium mittels H_2SiF_6 -Fällung, beschreibt aber ebenfalls keine Eigenschaften. *F. Weigel*^{171, 174)} beschreibt die Darstellung von wasserfreiem PmF_3 durch Fällung aus wäßriger Lösung und Trocknen des hydratisierten Salzes über P_2O_5 im Rahmen der Darstellung von metallischem Promethium. Das hydratisierte Salz fällt bei Zugabe von HF zu einer schwach sauren Pm^{3+} -Lösung als blaßrosafarbener, flockiger Niederschlag, der sich beim Trocknen über P_2O_5 zu einer violettstichig-rosafarbenen, glasigen Masse

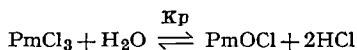
umwandelt. Durch vorsichtiges Trocknen im Hochvakuum bei 100–150° C konnten *Weigel* und *Scherer*^{153, 174, 177, 178} kristallines PmF_3 als violettrosafarbenes Salz erhalten. Es kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/\text{mcm}-D_{6h}^3$ mit den Gitterkonstanten $a = 6,97 \text{ \AA}$ und $c = 7,19 \text{ \AA}$, das Volumen der Elementarzelle (NdF_3 -Typ) beträgt $302,4 \text{ \AA}^3$, die Dichte $\rho = 6,72 \text{ gcm}^{-3}$. *R. E. Thoma*¹⁶⁴ hat für die Lanthaniden(III)-fluoride vom SmF_3 an aufwärts die Existenz einer weiteren, orthorhombischen Modifikation nachgewiesen. Beim PmF_3 besteht bisher kein Anhaltspunkt für die Existenz dieser Modifikation.

Promethium(III)-oxidfluorid, PmOF: Diese Verbindung wurde erstmals von *F. Weigel*¹⁷⁴ bei einem Versuch zur Darstellung des wasserfreien Trifluorids erhalten, als $\text{PmF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ im Vakuum rasch auf 200° C erhitzt, eine Stunde auf dieser Temperatur gehalten und dann weitere 1,5 Stunden auf 600° C erhitzt wurde. Das Röntgendiagramm des violettrosafarbenen Salzes ließ sich kubisch-flächenzentriert mit $a_0 = 5,56 \text{ \AA}$ indizieren, woraus sich $V = 172 \text{ \AA}^3$ und $\rho = 7,03 \text{ gcm}^{-3}$ errechnet. Diese Indizierung und die sich daraus ergebende Gitterkonstante fügen sich zwanglos in die von *Mazza* und *Iandelli*¹⁰¹ für die Oxidfluoride PrOF , NdOF und SmOF gefundenen Daten ein. — Wie jedoch *Zachariasen*¹⁹⁷ für den Fall von LaOF und das damit isomorphe PuOF zeigen konnte, treten bei den Oxidfluoriden dieses Typs häufig intensitätsschwache zusätzliche Linien auf, die sich nicht kubisch-flächenzentriert indizieren lassen. Diese sind durch einen höheren Ordnungsgrad der O- und F-Atome in der Elementarzelle bedingt. Sie lassen sich nur durch eine tetragonale bzw. rhomboedrische Indizierung erfassen. Obwohl in den bisher aufgenommenen Röntgendiagrammen solche Überstrukturlinien nicht erkennbar waren, wurde doch zusätzlich auch eine tetragonale Indizierung versucht, die zwanglos auf die Gitterkonstanten $a = 3,95 \pm 0,01 \text{ \AA}$ und $c = 5,58 \pm 0,01 \text{ \AA}$ führte, woraus sich ein Zellvolumen von $87,06 \text{ \AA}^3$ und eine Dichte $\rho = 6,94 \text{ gcm}^{-3}$ ergaben.

b) Promethium und Chlor

Promethium(III)-chlorid, PmCl₃ wurde von *Conway* und *Gruber*³⁷ für die Messung des Lumineszenzspektrums dargestellt, aber nicht näher beschrieben. *Freeman* und *Smith*⁵² berichten gleichfalls, sie hätten PmCl_3 dargestellt, beschreiben aber ebenfalls keine weiteren Eigenschaften. *Weigel* und *Scherer*^{153, 174, 178} erhielten wasserfreies PmCl_3 durch Umsetzung von $\text{C}-\text{Pm}_2\text{O}_3$ mit HCl -Gas bei 580° C. Das blauviolette Salz kristallisiert im NdCl_3 -Typ, hexagonal, Raumgruppe $C_{2h}^6-P6_3/\text{m}$, mit den Gitterkonstanten $a = 7,39 \text{ \AA}$, $c = 4,21 \text{ \AA}$, $c/a = 0,569$, $V = 199,5 \text{ \AA}^3$. Bei 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle ergibt sich eine Dichte $\rho = 4,19 \text{ gcm}^{-3}$.

F. Weigel, V. Wishnevsky, V. Scherer und *M. van Ghemen*¹⁸²⁾ bestimmten 1965 mit Hilfe der Methode von *Cunningham, Broido* und *Koch*^{78, 79, 80–82)} die Gleichgewichtskonstante der Dampfphasenhydrolyse-reaktion



Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_p ergaben sich die folgenden thermodynamischen Daten:

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^0 &= 10,4 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta G_{785}^0 &= -4,9 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta H_0 &= 21,2 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta H_{298} &= 20,3 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta H_{785} &= 18,9 \text{ kcal/Mol} \\ \Delta S_{298} &= 33,2 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad} \\ \Delta S_{785} &= 30,3 \text{ cal/Mol} \cdot \text{Grad}\end{aligned}$$

Hieraus berechnete sich für die Bildungswärme von PmOCl ein Wert von

$$\Delta H_{298}^0 = -245,3 \text{ kcal/Mol.}$$

Promethium(III)-oxidchlorid, PmOCl wurde von *F. Weigel, V. Wishnevsky, V. Scherer* und *M. van Ghemen*^{153, 182, 194)} im Rahmen der beim PmCl_3 beschriebenen Dampfphasenhydrolyseuntersuchungen dargestellt. Das blaßrosafarbene Salz ist isotyp mit NdOCl und SmOCl . Es kristallisiert tetragonal mit der Raumgruppe $D_{4h}^7\text{—}04/\text{nnm}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten sind $a = 4,02 \text{ \AA}$, $c = 6,74 \text{ \AA}$, $c/a = 1,67$, $V = 109 \text{ \AA}^3$. Die röntgenographische Dichte beträgt $6,03 \text{ gcm}^{-3}$.

Hydratisiertes Promethium(III)-chlorid, $\text{PmCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: Das hydratisierte Chlorid wurde erstmals von *G. W. Parker* und *P. M. Lantz*¹²⁴⁾ im Rahmen der ersten Isolierung von Promethium dargestellt. Diese Autoren beschreiben es als ein gelbes Salz. *F. Weigel*¹⁷⁴⁾ konnte beim Auflösen von Pm(OH)_3 in HCl das Auftreten eines zitronengelben, grobkristallinen Niederschlags unter einer gelb gefärbten Lösung beobachten. Beim Verdünnen mit wenig Wasser löste sich der Niederschlag wieder auf, während sich die Lösung scharlachrot färbte. Bei weiterem Verdünnen nahm die Lösung die violettrosa Farbe von Pm^{3+} an. Auch beim Eindampfen einer Lösung von Pm^{3+} in HCl tritt Gelbfärbung auf, schließlich scheiden sich gelbe Kristalle ab. Vermutlich handelt es sich bei den in allen Fällen beobachteten gelben Kristallen um ein hydratisiertes Chlorid (möglicherweise $\text{PmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), doch steht die endgültige Identifizierung dieser Substanz, sowohl auf analytischem als auch auf röntgenographischem Weg noch aus.

c) Promethium und Brom

Promethium(III)-bromid, $PmBr_3$ wurde von *Weigel* und *Scherer*^{153, 178)} bei der Umsetzung von $C-Pm_2O_3$ mit gasförmigem HBr bei $550^\circ C$ als korallenrotes Salz erhalten. Es kristallisiert orthorhombisch im $PuBr_3$ -Typ und ist mit den Tribromiden von Nd , Sm , Eu isomorph. Die Raumgruppe ist $D_{2h}^{17}-Cmcm$ mit $a = 12,65 \text{ \AA}$, $b = 4,08 \text{ \AA}$, $c = 9,12 \text{ \AA}$, $V = 470,7 \text{ \AA}^3$, die Elementarzelle enthält 4 Formeleinheiten, woraus sich die Dichte $\rho = 5,45 \text{ gcm}^{-3}$ ergibt.

Promethium(III)-oxidbromid, $PmOBr$ (?) wurde von *Weigel* und *Scherer*^{153, 178)} wie folgt dargestellt: $Pm(OH)_3$ wurde in konzentrierter HBr gelöst, die Lösung zur Trockne gedampft, der gelbbraune Eindampfrückstand mit NH_4Br versetzt, gut vermischt, auf $500^\circ C$ erhitzt und 20 Std. bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen wurde ein Tropfen Wasser zugesetzt, 5 Std. auf $90^\circ C$ erhitzt und 25 Std. bei $250^\circ C$ getempert. Das entstandene blaßrosafarbene Salz erwies sich als tetragonal, Raumgruppe vermutlich D_{4h}^7-P4/nmm mit $a = 3,98 \text{ \AA}$, $c = 7,56 \text{ \AA}$, $c/a = 1,90$, $V = 120 \text{ \AA}^3$. Bei Annahme von 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle ergab sich die Dichte zu $\rho = 6,72 \text{ gcm}^{-3}$.

Die röntgenographischen Daten passen sich nicht zwanglos in die von *J. Mayer*, *S. Zolotov* und *F. Kassierer*^{100a)} gemessenen Daten für die übrigen Lanthaniden(III)-oxidbromide ein. Die Ursache dafür ist möglicherweise darin zu suchen, daß *Weigel* und *Scherer*^{153, 178)} abweichend von ihren sonstigen Präparationen hier ausnahmsweise ein 35 Tage altes Promethiumpräparat als Ausgangsmaterial verwendeten, das ca. 2,5% radiogenes ^{147}Sm enthielt. Die röntgenographischen Daten und die Identität der Verbindung wurden von *Weigel* und *Scherer* daher auch mit Vorbehalt angegeben.

d) Promethium und Jod

Promethium(III)-jodid, PmJ_3 (?): *P. F. A. Klinkenberg* und *F. S. Tomkins*⁷⁷⁾ beschreiben die Darstellung von Promethiumjodid (vermutlich PmJ_3) durch Umsetzung von Pm_2O_3 mit AlJ_3 . Das gebildete Jodid wurde anschließend in ein Quarz-Entladungsrohr sublimiert. Farbloses Salz. Weitere Eigenschaften wurden nicht angegeben.

Promethium(III)-oxidjodid, $PmOJ$: *F. Weigel* und *V. Scherer*¹⁵³⁾,¹⁷⁸⁾ erhielten bei allen Versuchen, Promethium(III)-jodid darzustellen, stets das Oxidjodid $PmOJ$. Es wurde durch Umsetzung von $C-Pm_2O_3$ mit einem Gemisch von HJ und H_2 bei $550^\circ C$ dargestellt. Das blaßviolette $PmOJ$ kristallisiert tetragonal, Raumgruppe D_{4h}^7-P4/nmm mit 2 Formeleinheiten je Elementarzelle. Die Gitterkonstanten haben die Werte $a = 4,01 \text{ \AA}$, $c = 9,18 \text{ \AA}$, $c/a = 2,29$, $V = 147,6 \text{ \AA}^3$, die röntgenographische Dichte berechnet sich zu $\rho = 6,52 \text{ gcm}^{-3}$. $PmOJ$ ist isotyp mit $PuOJ$ und $SmOJ$.

Promethium(III)-jodat, $Pm(JO_3)_3 \cdot xH_2O$ wurde von Weigel und Scherer^{153, 174}) durch Fällung einer Promethium(III)-salzlösung mit wäßriger Jodsäurelösung als röntgenamorpher, gelblichrosafarbener Niederschlag erhalten. In kristalliner Form erhielten die gleichen Autoren das Jodat auf die folgende Weise: Eine Suspension von $Pm(OH)_3$ in einer Lösung von J_2O_5 in H_2O bei pH ~ 1 wurde 8 Std. am Rückfluß gekocht, der Bodenkörper abzentrifugiert und getrocknet. Das so erhaltene, violettrosafarbene kristalline Jodat lieferte ein auswertbares Röntgendiagramm, das große Ähnlichkeit mit den Röntgendiagrammen der auf gleiche Weise erhaltenen Jodate von Pr, Nd und Sm zeigte. Die chemische Analyse von Jodaten dieses Typs spricht für eine Formel $Ln(JO_3)_3 \cdot xH_2O$ mit $x = 2 \dots 9$. Eine Indizierung der Röntgendiagramme gelang bisher nicht, so daß über Gitterkonstanten und Symmetrie noch keine Angaben möglich sind.

e) Promethium und Sauerstoff

Promethiummonoxid (oder Mononitrid) PmO (oder PmN). F. Weigel¹⁷⁴) beobachtete im Röntgendiagramm eines Promethiummetallpräparates Linien einer kubisch-flächenzentrierten Phase mit $a = 5,05 \text{ \AA}$, die er einem niederen Oxid PmO oder einem Nitrid PmN zuschreibt. Eine Unterscheidung, welche der beiden Möglichkeiten vorliegt, läßt sich auf Grund der bisher vorliegenden Röntgendaten nicht treffen. Vermutlich ist die beobachtete Phase die Ursache der mitunter an Pm-Metallproben beobachteten goldschimmernden Oberflächenfärbung. In Anbetracht der bislang angenommenen Existenz von SmO und EuO schien die Existenz von PmO auch nicht ausgeschlossen, doch machen neuere Untersuchungen von T. L. Felmlee und L. Eyring^{49a)} am System $Sm-O-N$ wahrscheinlich, daß SmO nicht existiert, sondern lediglich bei Gegenwart von Stickstoff ein $SmON$ auftritt. Vermutlich hat die beobachtete Promethiumphase eine ähnliche Zusammensetzung.

Promethium(III)-oxid, Pm_2O_3 . Pm_2O_3 wurde erstmals von G. W. Parker und P. M. Lantz¹²⁶⁾ beim Verglühen des Oxalats erhalten und als rosafarbene Substanz erwähnt, aber nicht näher beschrieben. Es gehört gegenwärtig (1969) jedoch zu den am besten untersuchten Verbindungen des Promethiums.

Die Kristallstruktur von Pm_2O_3 ist von besonderem Interesse, weil das Oxid eine Schlüsselstellung in der Strukturchemie der Lanthanidenesquioxide einnimmt. Nach V. M. Goldschmidt, F. Ulrich und T. Barth^{56a)} existieren die Lanthaniden(III)-oxide in drei polymorphen Modifikationen, nämlich der hexagonalen A-Form, der monoklinen B-Form und der kubischen C-Form. Abb. 12 zeigt, wie sich die drei Modifikationen auf die einzelnen Lanthanidenelemente mit Ausnahme des Promethiums verteilen:

nahme von 16 Formeleinheiten in der Zelle eine Dichte von $6,84 \text{ gcm}^{-3}$. Die Raumgruppe dürfte in Übereinstimmung mit den übrigen Oxiden vom C-Typ $T_h^7\text{—Ia}^3$ sein.

Die Identität des Oxids von *Weigel* und *Scherer* (l. c.) mit dem von *Wilson, Roberts* und *Wheelwright*¹⁹²⁾ ergibt sich daraus, daß die stärksten Linien des Röntgendiagramms von *Weigel* und *Scherer* identisch mit den von *Wilson, Roberts* und *Wheelwright*¹⁹²⁾ gefundenen sind.

Das violettrosafarbene $B\text{—Pm}_2\text{O}_3$ wurde von *Weigel* und *Scherer* (l. c.) bei der thermischen Zersetzung des Oxalats und 20stündiges Erhitzen auf 950°C im Platintiegel oder $1100\text{—}1250^\circ \text{C}$ im Sinterkorundtiegel erhalten. Die Identifizierung ergab sich eindeutig durch Vergleich des sehr charakteristischen Röntgendiagramms mit Aufnahmen der schon lange bekannten B-Modifikationen von Sm_2O_3 und Eu_2O_3 . Unter Heranziehung der Strukturanalysen von *R. M. Douglass* und *E. Staritzky*⁴³⁾ und von *D. T. Cromer*³⁹⁾ an $B\text{—Sm}_2\text{O}_3$ gelang es, die Röntgendiagramme von $B\text{—Pm}_2\text{O}_3$ zu indizieren und die Gitterkonstanten zu bestimmen. $B\text{—Pm}_2\text{O}_3$ kristallisiert monoklin im $B\text{—Sm}_2\text{O}_3$ -Typ mit der Raumgruppe $C_{3h}\text{—C2/m}$ und den folgenden Gitterkonstanten: $a = 14,26 \text{ \AA}$, $b = 3,65 \text{ \AA}$, $c = 8,94 \text{ \AA}$, $\beta = 100,5^\circ$. Das Volumen der Elementarzelle ergibt sich daraus zu $458,5 \text{ \AA}^3$. Mit 6 Formeleinheiten pro Elementarzelle berechnet sich die Dichte zu $7,45 \text{ gcm}^{-3}$. $B\text{—Pm}_2\text{O}_3$ entsteht außer nach den oben beschriebenen Verfahren auch bei längerem (20stündigem) Erhitzen von $C\text{—Pm}_2\text{O}_3$ auf 950°C . Der Transformationspunkt von $C\text{—Pm}_2\text{O}_3$ in $B\text{—Pm}_2\text{O}_3$ muß also in der Nähe dieser Temperatur liegen.

Das blauviolette $A\text{—Pm}_2\text{O}_3$ wurde von *Weigel* und *Scherer* (l. c.) durch Erhitzen von gefälltem und getrocknetem $\text{Pm}(\text{OH})_3$ im Platintiegel auf 1600°C oder im Sinterkorundtiegel auf 1800°C mit Hilfe eines Mikrokohlerohrofens erhalten. $A\text{—Pm}_2\text{O}_3$ kristallisiert hexagonal im $A\text{—Nd}_2\text{O}_3$ -Typ, Raumgruppe $D_{3d}^3\text{—P3ml}$, mit den Gitterkonstanten $a = 3,80 \text{ \AA}$, $c = 5,95 \text{ \AA}$, $c/a = 1,566$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $74,5 \text{ \AA}^3$. Mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle berechnet sich die Dichte zu $7,62 \text{ gcm}^{-3}$. Da $B\text{—Pm}_2\text{O}_3$ bis hinauf zu 1250°C nachgewiesen wurde, andererseits jedoch bei 1600°C bereits $A\text{—Pm}_2\text{O}_3$ entsteht, muß die Transformation $B\text{—Pm}_2\text{O}_3 \rightarrow A\text{—Pm}_2\text{O}_3$ im Temperaturintervall $1250^\circ \text{C} \dots 1600^\circ \text{C}$ erfolgen. Nach *T. D. Chikalla*^{29a)} besitzt Pm_2O_3 einen Smp. von 2130°C .

Berücksichtigt man die Befunde von *Weigel* und *Scherer*^{152, 153, 174, 177, 178)} im Diagramm der Abb. 12, so erhält man das Diagramm der Abb. 13. Wie man sieht, fügt sich das Pm_2O_3 zwanglos in die Lücke ein.

Die beobachteten Gitterdimensionen der drei Pm_2O_3 -Modifikationen gehorchen der Lanthanidenkontraktion und fügen sich glatt an das Ende der jeweiligen Isotypiebereiche an bzw. im Falle der C-Oxide in die Reihe ein.

Die umfangreichsten Untersuchungen über sonstige physikalische Eigenschaften von Pm_2O_3 wurden von *Wheelwright* und seinen Mitarbeitern gemacht. Die spezifische magnetische Suszeptibilität wurde von *J. C. Sheppard*, *E. J. Wheelwright* und *F. P. Roberts*^{15b)} bei 25° C nach der Gouy-Methode bestimmt und ein Wert von $15,5 \cdot 10^{-6}$ c.g.s.-Einheiten gemessen, woraus sich eine Molsuszeptibilität von $2660 \cdot 10^{-6}$ c.g.s.-Einheiten errechnete.

$A-Pm_2O_3$:	$\rho = 7,62 \text{ gcm}^{-3}$:	$2,18 \text{ Watt/cm}^3$
$B-Pm_2O_3$:	$\rho = 7,42 \text{ gcm}^{-3}$:	$2,12 \text{ Watt/cm}^3$
$C-Pm_2O_3$:	$\rho = 6,84 \text{ gcm}^{-3}$:	$1,96 \text{ Watt/cm}^3$.

Promethium(III)-hydroxid, $\text{Pm}(\text{OH})_3$ wurde bereits von *Parker* und *Lantz*¹²⁶⁾ als rosafarbene Substanz beschrieben. Es fällt bei Zusatz von Alkalihydroxid oder Ammoniak zu einer $\text{Pm}(\text{III})$ -salzlösung als röntgenamorpher, rosafarbener Niederschlag aus. *Weigel* und *Scherer*^{153, 174, 177, 181)} gelang es, durch 13stündiges Erhitzen von 500 μg frisch gefälltem $\text{Pm}(\text{OH})_3$ mit Wasser im Druckrohr auf 300° C die Kristallisation zu erzwingen. Das so erhaltene kristalline Promethium(III)-hydroxid ist violettrosa und kristallisiert hexagonal im gleichen Typ wie $\text{Nd}(\text{OH})_3$ und $\text{Sm}(\text{OH})_3$, Raumgruppe $C_{6h}^2-C6_3/m$ mit den Gitterkonstanten $a = 6,39 \text{ \AA}$, $c = 3,68 \text{ \AA}$, $c/a = 0,576$. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $V = 130,1 \text{ \AA}^3$. Bei 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle ergibt sich dann eine Dichte von $5,1 \text{ gcm}^{-3}$.

f) Promethium und Stickstoff

Promethiumnitrid PmN : Zur Frage der Existenz von PmN vgl. das unter PmO Gesagte (vorstehender Abschnitt).

Promethium(III)-nitrat, $Pm(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ist eine der ersten, bereits von G. W. Parker und P. M. Lantz¹²⁴⁾ beschriebenen Verbindungen des Promethiums, die überhaupt bekanntgeworden sind. Das Nitrat kristallisiert beim Eindampfen salpetersaurer Lösungen von Pm^{3+} in Form violettroter Kristalle aus, seine Lösungen in H_2O und HNO_3 sind kräftig violettrosa gefärbt. Das Nitrat wurde bislang noch nicht näher untersucht.

g) Promethium und Phosphor

Promethium(III)-phosphat-, „0,5-Hydrat“, $PmPO_4 \cdot (0 \dots 0,5)H_2O$ wurde von F. Weigel, V. Scherer und H. Henschel^{174, 177, 175)} bei der Fällung einer Pm^{3+} -Lösung mit Na_2HPO_4 oder $(NH_4)_2HPO_4$ bei $pH=3$ als blaßvioletter, röntgenamorpher Niederschlag erhalten, der durch mehrstündiges Digerieren unter der Mutterlauge zur Kristallisation gebracht werden konnte. Das feinkristalline $PmPO_4 \cdot (0 \dots 0,5)H_2O$ ist violettrosa und kristallisiert hexagonal, isotyp mit den übrigen Verbindungen $LnPO_4 \cdot (0 \dots 0,5)H_2O$, Raumgruppe $D_3^4-C_{3i}21$ mit den folgenden Gitterkonstanten: $a=7,03 \text{ \AA}$, $c=6,39 \text{ \AA}$, $c/a=0,909$, $V=273,4 \text{ \AA}^3$. Eine genaue röntgenographische Dichte läßt sich nicht angeben, da nach R. C. L. Mooney¹⁰⁷⁾ der Wassergehalt der hydratisierten Lanthaniden (III)-phosphate zwischen 0 und 0,5 H_2O schwanken kann, ohne daß sich die Struktur ändert. Je nach Höhe des Hydratationsgrades variiert demgemäß die berechnete Dichte zwischen $4,49 \text{ gcm}^{-3}$ (ca. 0 H_2O) und $4,65 \text{ gcm}^{-3}$ (0,5 H_2O).

Wasserfreies Promethium(III)-phosphat, $PmPO_4$ wurde von F. Weigel, V. Scherer und H. Henschel^{153, 174, 175, 177)} bei 19stündigem Glühen des „0,5-Hydrates“ auf $960^\circ C$ erhalten. Es ist in kompakter Form granatrot, gepulvert violettrosa. $PmPO_4$ kristallisiert monoklin im Monazittyp, Raumgruppe $C_{2h}^5-P_{21/n}$ mit den folgenden Gitterkonstanten: $a=6,72 \text{ \AA}$, $b=6,89 \text{ \AA}$, $c=6,37 \text{ \AA}$, $\beta=104^\circ 17'$. Das Volumen der Elementarzelle ist $258,8 \text{ \AA}^3$. Bei Annahme von 3 Formeleinheiten in der Elementarzelle errechnet sich die Dichte zu $5,62 \text{ gcm}^{-3}$.

h) Promethium und Arsen

Promethium(III)-arsenat, $PmAsO_4$ wurde von F. Weigel und V. Scherer^{153, 174, 177, 179)} erhalten, als der beim Füllen von $430 \mu g Pm^{3+}$ mit der äquivalenten Menge Na_2HASO_4 entstandene blaßviolette Niederschlag (vermutlich ein hydratisiertes Arsenat) im Platintiegel 20 Std. auf $800^\circ C$ bzw. 57 Std. auf $950^\circ C$ erhitzt wurde. Das entstandene rosafarbene $PmAsO_4$

kristallisiert tetragonal im ZrSiO_4 -Typ, Raumgruppe $D_{4h}^{19}-I4_1/amd$ mit $a = 7,31 \text{ \AA}$, $c = 6,43 \text{ \AA}$, $c/a = 0,87$, $V = 343,7 \text{ \AA}^3$. Bei Annahme von 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet sich dann die Dichte zu $5,53 \text{ gcm}^{-3}$. Dieser Befund ist von allgemeiner Bedeutung, da er die Isotypiegrenze für Monazit- und Zirkonstruktur bei den Arsenaten LnAsO_4 festzulegen gestattet. Monazitstruktur tritt bei den Arsenaten von La, Ce, Pr und Nd auf, Zirkonstruktur bei den Arsenaten von Pm AsO_4 an aufwärts. Die Grenze zwischen Monazitbereich und Zirkonbereich verläuft zwischen NdAsO_4 (Monazittyp) und PmAsO_4 (Zirkontyp). Nicht selten wird in der unmittelbaren Umgebung derartiger Isotypiegrenzen Polymorphie beobachtet, doch konnten Weigel u. Mitarb. bisher weder für die Existenz eines tetragonalen NdAsO_4 , noch für diejenige eines monoklinen PmAsO_4 irgendwelche Anzeichen finden.

i) Promethium und Kohlenstoff

Promethium(III)-oxalat-10-Hydrat, $\text{Pm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wurde bereits 1949 von G. W. Parker und P. W. Lantz¹²⁶⁾ beschrieben, die die Formel durch chemische Analyse sicherstellten. Das Oxalat fällt bei Zugabe von Oxalsäure oder eines Alkalioxalates zu einer neutralen oder schwach sauren Lösung eines Pm^{3+} -Salzes in Gestalt eines prächtig violettroten, feinkristallinen Niederschlags aus.

F. Weigel, W. Ollendorff, V. Scherer und R. Hagenbruch^{119, 174, 176, 183)} konnten durch Vergleich mit Einkristalldaten und Pulverdaten von $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ das Pulverdiagramm des Promethiumsalzes indizieren und die Elementarzelle festlegen. Die ersten Röntgendaten ergaben das Vorliegen einer monoklinen Elementarzelle mit den folgenden Gitterkonstanten: $a = 11,59 \text{ \AA}$, $b = 9,64 \text{ \AA}$, $c = 10,20 \text{ \AA}$, $\beta = 118,9^\circ$, $V = 997,7 \text{ \AA}^3$. Bei Annahme von 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet sich eine Dichte von $2,46 \text{ gcm}^{-3}$. F. Weigel und W. Ollendorff^{119, 183)} konnten jedoch später zeigen, daß diese Zelle zwar das Gitter zu beschreiben gestattet, aber nicht der vollständig reduzierten Elementarzelle entspricht. In der vollständig reduzierten Zelle bleiben die Gitterkonstanten b und c unverändert, die Konstante a hat jedoch den Wert $11,14 \text{ \AA}$ und der Winkel β ist $114,5^\circ$. Damit ergibt sich $V = 996,5 \text{ \AA}^3$ und $\rho = 2,46 \text{ gcm}^{-3}$. Die Raumgruppe wurde aus Weissenberg- und Buerger-Aufnahmen am Nd- und Sm-Salz zu $P2_1/c$ sichergestellt.

Promethium(III)-formiat, $\text{Pm}(\text{HCOO})_3$ wurde von F. Weigel und V. Scherer^{153, 174)} dargestellt. Das blaßviolette Salz entsteht beim Auflösen von $\text{Pm}(\text{OH})_3$ in Ameisensäure und Eindampfen der Lösung zur Trockne. Analog zu den Formiaten von Nd und Sm ist $\text{Pm}(\text{HCOO})_3$ hexagonal mit $a = 10,57 \text{ \AA}$ und $c = 4,04 \text{ \AA}$, $c/a = 0,3822$, $V = 390,0 \text{ \AA}^3$. Raumgruppe und Dichte konnten bisher nicht bestimmt werden.

Promethium(III)-trichloracetat, $Pm(CCl_3 \cdot COO)_3$ wurde von V. Scherer¹⁵³⁾ bei der Umsetzung von $C-Pm_2O_3$ mit 50%iger Trichloressigsäure und Eindunsten der nach 40stündiger Einwirkung erhaltenen Lösung dargestellt. Die konzentrierte Lösung ist von hellgelber Farbe, das sich ausscheidende $Pm(CCl_3 \cdot COO)_3$ gelbrosa. Das Röntgendiagramm des Promethiumtrichloracetats zeigt eine weitgehende Analogie zum Diagramm des von J. R. Tilley und J. E. Roberts¹⁶⁵⁾ auch analytisch charakterisierten $Nd(CCl_3 \cdot COO)_3$. Eine Ausdeutung des Röntgendiagramms gelang bisher nicht, so daß sich über die Struktur vorerst keine Aussagen machen lassen.

Promethium(III)-carbonat-dihydrat, $Pm_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ wurde von F. Weigel und V. Scherer^{153, 174)} durch 5stündiges Einleiten von CO_2 in eine Suspension von $Pm(OH)_3$ in H_2O und Trocknen des rosafarbenen Reaktionsproduktes bei ca. $110^\circ C$ in CO_2 -Atmosphäre erhalten. Das Röntgendiagramm des so erhaltenen Carbonats ist weitgehend analog zu den Diagrammen der von F. Weigel und N. Ter Meer¹⁸⁴⁾ dargestellten und untersuchten Carbonat-Dihydrate $M_2(CO_3)_3 \cdot 2H_2O$ ($M = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Am$). Es läßt sich pseudokubisch mit $a = 14,77 \pm 0,03 \text{ \AA}$ indizieren, doch liegt wahrscheinlich eine Zelle niedrigerer Symmetrie vor. Dichte und Raumgruppe konnten bisher noch nicht bestimmt werden.

j) Promethium und Bor

Promethium(III)-borat, $PmBO_3$ wurde von F. Weigel und V. Scherer^{153, 180)} beim 35stündigen Erhitzen von 1,79 mg Pm_2O_3 und 0,364 mg B_2O_3 im Pt-Tiegel auf $1100^\circ C$ erhalten. Das Borat kristallisiert orthorhombisch im Aragonittyp, isotyp mit $NdBO_3$, Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pnma und den Gitterkonstanten $a = 5,70 \text{ \AA}$, $b = 8,07 \text{ \AA}$, $c = 5,02 \text{ \AA}$, $V = 230,9 \text{ \AA}^3$. Bei 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet sich die Dichte zu $5,91 \text{ gcm}^{-3}$. $SmBO_3$ ist nicht isotyp mit dem Promethiumsalz, sondern kristallisiert hexagonal im Vaterittyp. Die Grenze der Isotypiebereiche für den Vaterittyp und den Aragonittyp liegt demnach zwischen $PmBO_3$ (Aragonittyp) und $SmBO_3$ (Vaterittyp). Eine Polymorphie nach beiden Typen wurde bisher weder beim $PmBO_3$ noch beim $SmBO_3$ beobachtet.

k) Promethium und Indium

Promethium(III)-indat, $PmInO_3$, wurde von F. Weigel und V. Scherer^{153, 180)} durch Sintern eines Gemisches von 1,36 mg $C-Pm_2O_3$ und 1,107 mg In_2O_3 im Alsinntiegel bei $1800^\circ C$ erhalten. Die blauviolette Verbindung kristallisiert orthorhombisch im Perowskitgitter mit der Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pnma und den folgenden Gitterkonstanten: $a = 5,70 \text{ \AA}$, $b = 8,20 \text{ \AA}$, $c = 5,90 \text{ \AA}$, $V = 276 \text{ \AA}^3$. Beim Vorliegen von 4 (?) Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet sich dann eine Dichte von

7,48 gcm⁻³ (?). Gegenüber den Gitterkonstanten der Nd- und Sm-Verbindung des gleichen Typus erscheinen die Gitterkonstanten zu groß, so daß eine Revision der Promethiumdaten notwendig sein dürfte.

l) Promethium und Chrom

Promethium(III)-chromat(VI)-hydrat, $Pm_2(CrO_4)_3 \cdot xH_2O$ (?) wurde von F. Weigel und V. Scherer^{153, 179)} erhalten, als sie eine Lösung von $PmCl_3$ in 3 ml H₂O mit der stöchiometrischen Menge $(NH_4)_2CrO_4$ in 5 ml H₂O versetzten und bis zur beginnenden Kristallisation eindampften. Das Chromat scheidet sich in leuchtend hellgelben Nadeln aus. Es gelang bisher nicht, auswertbare Röntgenaufnahmen dieses Salzes zu erhalten, so daß seine Identifizierung gegenwärtig noch fraglich ist.

Promethium(III)-chromat(V), $PmCrO_4$, wurde von F. Weigel und V. Scherer^{153, 179)} beim thermischen Abbau des Chromat(VI)-hydrats erhalten. Das gelbe $Pm_2(CrO_4)_3 \cdot xH_2O$ wird beim Erhitzen zuerst ockerfarben, dann zwischen 550 und 620° C, je nach Aufheizgeschwindigkeit, dunkelgrün. Bei 640° C liegt als Abbauprodukt ein Gemisch von Cr_2O_3 und $PmCrO_4$ vor, die sich nebeneinander auf Grund ihrer Röntgendiagramme nachweisen lassen. Obwohl das $PmCrO_4$ noch nicht rein dargestellt wurde, dürfte seine Existenz als im wesentlichen gesichert gelten, da die Auswertung der nicht als Cr_2O_3 deutbaren Linien des Röntgendiagramms ein Ergebnis liefert, das sich zwanglos in die Befunde von H. Schwarz¹⁵⁴⁾ einfügt. Die Auswertung führt für $PmCrO_4$ auf ein tetragonales Gitter mit $a = 7,28 \text{ \AA}$, $c = 6,38 \text{ \AA}$, $c/a = 0,875$, $V = 338 \text{ \AA}^3$, Raumgruppe $D_{2h}^{19}-I4_1/amd$. Mit 4 Formeleinheiten pro Zelle berechnet sich eine Dichte von 5,17 gcm⁻³.

Promethium(III)-chromat(III), $PmCrO_3$ wurde von F. Weigel und V. Scherer^{153, 180)} im Gemisch mit Cr_2O_3 erhalten, als ein Gemisch von $PmCrO_4$ und Cr_2O_3 12 Std. auf 750° C erhitzt wurde. $PmCrO_3$ läßt sich in dem dunkelgrünen Reaktionsprodukt röntgenographisch nachweisen. $PmCrO_3$ kristallisiert orthorhombisch im Perovskittyp, Raumgruppe $D_{2h}^{16}-Pnma$, mit den folgenden Gitterkonstanten: $a = 5,40 \text{ \AA}$, $b = 5,49 \text{ \AA}$, $c = 7,69 \text{ \AA}$, $V = 228 \text{ \AA}^3$. Bei Annahme von 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet sich eine Dichte von 7,20 gcm⁻³. In reinem Zustand wurde $PmCrO_3$ bisher nicht dargestellt.

m) Promethium und Molybdän

Promethium(III)-molybdat(VI), $Pm_2(MoO_4)_3$, wurde von F. Weigel und V. Scherer^{153, 184a)} beim Zusammensintern und anschließenden Schmelzen eines stöchiometrischen Gemisches von $C-Pm_2O_3$ und MoO_3 erhalten. Das Röntgendiagramm des korallenroten Salzes ist noch nicht mit völliger Sicherheit ausgedeutet, zeigt jedoch große Ähnlichkeit mit

dem Diagramm von $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ¹¹⁴⁾. $\text{Pm}_2(\text{MoO}_4)_3$ gehört demnach zum N-Typ der Lanthaniden(III)-molybdate(VI), ist mit dem zum gleichen Typ gehörenden $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ isotyp, nicht jedoch mit dem zum M-Typ gehörenden $\text{Sm}_2(\text{MoO}_4)_3$. Während der M-Typ in seiner Struktur bekannt ist, lagen für den N-Typ bisher keine Angaben über die Gitterkonstanten vor. Wie *Weigel* und *Scherer* ^{153, 184a)} zeigen konnten, ist der N-Typ der Lanthanidenmolybdate eng verwandt mit Powellit, CaMoO_4 und Scheelit, CaWO_4 . Die Elementarzellen dieser beiden Verbindungen enthalten 4 Formeleinheiten CaMoO_4 bzw. CaWO_4 . Im N-Typ der Lanthanidenmolybdate scheinen nun 2 Formeleinheiten $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ die Stelle von 6 Formeleinheiten CaMoO_4 einzunehmen. Dies bedeutet, daß von 6 verfügbaren Ca-Positionen 4 durch ein Lanthanidenatom besetzt, die restlichen 2 vakant sind. Tatsächlich lassen sich die Röntgendiagramme von $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ und $\text{Pm}_2(\text{MoO}_4)_3$ mit Ausnahme einiger Linien bei kleinen Glanzwinkeln durch eine tetragonale Zelle deuten, deren Basisfläche der Powellit- bzw. Scheelitzelle entspricht, deren c-Achse jedoch anderthalbmal so lang wie bei den Ca-Verbindungen ist. Für $\text{Pm}_2(\text{MoO}_4)_3$ ergaben sich unter dieser Annahme die Gitterkonstanten $a = 5,274 \text{ \AA}$, $c = 17,46 \text{ \AA}$, $V = 485,8 \text{ \AA}^3$ und $\rho = 5,29 \text{ gcm}^{-3}$. Die bei kleinen Glanzwinkeln im Röntgendiagramm von $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ auftretenden Linien ließen sich jedoch nur indizieren, wenn drei Powellit- bzw. Scheelit-Einheiten zu einer monoklinen Elementarzelle zusammengefaßt wurden, in ähnlicher Weise, wie dies von *D. H. Templeton* und *A. Zalkin* ¹⁶³⁾ für $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ gemacht wurde. Für das $\text{Nd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ergaben sich unter diesen Bedingungen die folgenden Gitterkonstanten: $a = 7,46 \text{ \AA}$, $b = 11,79 \text{ \AA}$, $c = 11,80 \text{ \AA}$, $\beta = 119,7^\circ$, $V = 901,5 \text{ \AA}^3$. Mit 4 Einheiten in der Elementarzelle ergibt sich dann eine Dichte $\rho = 5,66 \text{ gcm}^{-3}$. Beim $\text{Pm}_2(\text{MoO}_4)_3$ hat die nach den gleichen Gesichtspunkten aufgestellte monokline Elementarzelle die Dimensionen $a = 7,55 \text{ \AA}$, $b = 11,68 \text{ \AA}$, $c = 11,77 \text{ \AA}$, $\beta = 120,8^\circ$, $V = 890,3 \text{ \AA}^3$ und $\rho = 5,77 \text{ gcm}^{-3}$. Diese Daten müssen jedoch noch durch Einkristalluntersuchungen am Neodym gestützt werden und sind daher vorläufiger Natur.

n) Promethium und Wolfram

Promethium(III)-wolframat(VI), $\text{Pm}_2(\text{WO}_4)_3$, wurde von *F. Weigel* und *V. Scherer* ^{153, 184a)} durch 20stündiges Erhitzen eines Gemisches von 1,07 mg C- Pm_2O_3 und 2,6625 mg $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ auf 950°C dargestellt. Das so erhaltene korallenrote Salz erwies sich als isotyp mit dem von *D. H. Templeton* und *A. Zalkin* ¹⁶³⁾ in seiner Struktur vollständig aufgeklärten $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$. Es kristallisiert monoklin im A-Typ der Lanthanidenwolframate (114), Raumgruppe C_{2h}^6 -C2/c mit den Gitterkonstanten $a = 7,73 \text{ \AA}$, $b = 11,55 \text{ \AA}$, $c = 11,44 \text{ \AA}$, $\beta = 109,7^\circ$, $V = 961,6 \text{ \AA}^3$. Mit

4 Formeleinheiten pro Zelle berechnet sich die Dichte zu $7,17 \text{ gcm}^{-3}$. (Über die praktische Anwendung von Promethium(III)-wolframat als γ -Strahlenquelle vgl. Abschnitt VII.4)

o) Promethium und Vanadin

Promethium(III)-vanadat(V), PmVO_4 , wurde von *F. Weigel* und *V. Scherer*^{153, 179)} durch 20stündiges Erhitzen stöchiometrischer Mischungen von NH_4VO_3 (bzw. V_2O_5) mit $\text{C-Pm}_2\text{O}_3$ im Sinterkorundtiegel auf 950°C erhalten. Das korallenrote Vanadat kristallisiert tetragonal, isotyp mit NdVO_4 (154) und SmVO_4 (154) im Zirkontyp, Raumgruppe $D_{4h}^{19}-I4_1/\text{amd}$ mit $a = 7,31 \text{ \AA}$, $c = 6,41 \text{ \AA}$, $c/a = 0,877$, $V = 342,5 \text{ \AA}^3$. Bei 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet sich dann die Dichte zu $5,91 \text{ gcm}^{-3}$.

p) Promethium und Scandium

Promethium(III)-scandat(III), PmScO_3 , wurde von *F. Weigel* und *V. Scherer*^{153, 180)} durch 8minütiges Erhitzen von 2,53 mg $\text{C-Pm}_2\text{O}_3$ und 1,028 mg Sc_2O_3 im Al_2O_3 -Tiegel auf 1800°C erhalten. Das hellviolette PmScO_3 kristallisiert isotyp mit den übrigen Ceriterdenscandaten (151a) im Perowskittyp, orthorhombisch, Raumgruppe $D_{2h}^{16}-\text{Pnma}$, mit den Gitterkonstanten $a = 5,56 \text{ \AA}$, $b = 5,79 \text{ \AA}$, $c = 7,94 \text{ \AA}$, $V = 255,6 \text{ \AA}^3$. Mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet sich die Dichte zu $6,24 \text{ gcm}^{-3}$.

2. Lösungsschemie des Promethiums

In wäßrigen Lösungen tritt Promethium, wie auch die Mehrzahl der übrigen Lanthaniden, dreiwertig auf. Andere Valenzstufen wurden bislang nicht beobachtet. Das Verhalten in bezug auf analytische Trennungen entspricht weitgehend demjenigen der übrigen Lanthaniden. Detailliertere Untersuchungen über das Verhalten von Promethium in wäßriger Lösung wurden daher fast ausschließlich mit dem Ziel unternommen, das Verhalten bei der Trennung von anderen Elementen zu studieren. Das Schwergewicht bei allen Untersuchungen liegt infolgedessen bei der Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten für die Lösungsextraktion und die Ionenaustauschertrennung.

Das Elutionsverhalten gegen die herkömmlichen Elutionsmittel wurde meist an Tracermengen und im Zusammenhang mit den übrigen Lanthaniden untersucht. Es ist nicht möglich, auf alle die zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet einzugehen, vielmehr sei auf die sehr gute Zusammenfassung von *P. C. Stevenson* und *W. E. Nervik*¹⁶⁰⁾ verwiesen.

Vom praktischen Standpunkt der Separation in großen Mengen haben *E. J. Wheelwright* und *T. R. Myers*¹⁸⁷⁾ die Anwendbarkeit verschiedener

Elutionsmittel für die großtechnische Trennung untersucht, und zwar für Diäthylentriaminpentaessigsäure (DTPE), Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) und für Hydroxyäthyl-äthylendiamintriessigsäure (HÄDTE). Nach *Wheelwright* und *Myers* (l. c.) kann der Separationskoeffizient K_{sep} durch das Verhältnis der Stabilitätskonstanten der sich zwischen Lanthanidenkation und Komplexbildner ausbildenden Komplexe definiert werden:

$$K_{\text{sep}} = \frac{K_{\text{R}_2\text{Ch}}}{K_{\text{R}_1\text{Ch}}},$$

wobei Elutionsmittel und Austauschharz als Komplexbildner fungieren. Für die oben erwähnten Elutionsmittel DTPE, ÄDTE und HÄDTE haben *Wheelwright* und *Myers*¹⁸⁷⁾ die Separationskoeffizienten bestimmt und die folgenden Werte erhalten (Tabelle 18).

Tabelle 18. Separationskoeffizienten für die Trennung des Promethiums von verschiedenen Lanthaniden mit Komplexbildnern als Elutionsmitteln

Zu trennendes Lanthanidenpaar	K_{sep}		
	ÄDTE	HÄDTE	DTPE
Pm—La	41,7	30,9	380
Pm—Ce	8,9	7,4	34,7
Pm—Pr	3,9	3,6	4,9
Pm—Nd	1,8	1,7	2,0
Pm—Sm	1,7	1,7	2,0
Pm—Eu	2,2	1,8	2,3
Pm—Gd	2,3	1,8	3,0
Pm—Y	11,0	< 1,7	< 2,0
Nd—Sm	3,1	2,8	4,0
Nd—Pr	2,0	2,1	2,5

Die folgenden Elutionssequenzen mit den genannten Elutionsmitteln wurden gefunden:

ÄDTE: Co^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Th^{4+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ,
 Al^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Fe^{2+} , UO_2^{2+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Mn^{2+} ,
 Ce^{3+} , La^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Pm^{3+}

HÄDTE: Co^{3+} , Bi^{3+} , H^+ , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ,
 Th^{4+} , Al^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , UO_2^{2+} , Y^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} ,
 Ce^{3+} , Mn^{3+} , La^{3+} , Ca^{2+} .
 Pm^{3+}

DTPE: Th^{4+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} , Zn^{2+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Y^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ,
 Nd^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} .
 Pm^{3+}

Bei quantitativer Auswertung fanden *Wheelwright* und *Myers*, daß die Trennung durch die folgenden Parameter beeinflußt wird:

- a) Konzentration des Elutionsmittels
- b) pH der Elutionslösung
- c) Durchflußgeschwindigkeit durch die Säule(n)
- d) Elutionstemperatur
- e) Erforderlicher Elutionsweg
- f) Größe der Austauscherharzteilchen
- g) Harzporosität (bzw. Vernetzungsgrad)
- h) Verhältnis Pm^{3+} : Verunreinigungen

Für die drei genannten Elutionsmittel ÄDTE, HÄDTE und DTPE ergaben sich die folgenden optimalen Arbeitsbedingungen:

	DTPE	HÄDTE	ÄDTE
Molare Konzentration:	0,026	0,03–0,04	0,012
pH	5,5–6,5	5,0–5,5	8,4–8,6
Durchflußgeschwindigkeit [ml/min·cm ²]:	4,0	4,0–5,0	3,0
Elutionstemperatur [° C]:	60–70	60–70	60–70

Es erübrigt sich, an dieser Stelle auf die praktischen Konsequenzen dieser Untersuchungen einzugehen, da hierüber bereits im Abschnitt III. 4 dieser Arbeit ausführlich berichtet wurde.

Boyd Weaver und *F. A. Kappelmann*¹⁷⁰⁾ haben die Verteilungskoeffizienten für die Verteilung von Nd, Pm und Sm zwischen 100%igem Tributylphosphat und 12 n HNO_3 gemessen. Bei $[\text{HNO}_3] = 12$ n wurden die folgenden Verteilungskoeffizienten gefunden: $\text{Nd} = 0,43$, $\text{Pm} = 0,82$ und $\text{Sm} = 1,55$. Es erscheint daher möglich, bei Gegenstromextraktion mit 20 Stufen im 1. Zyklus und 34 Stufen im 2. Zyklus 83%iges Promethium in 90% Ausbeute aus einem „normalen“ Gemisch von Spaltprodukten zu isolieren. Werden auch im ersten Zyklus 34 Stufen vor-

gesehen, so rechnen die Autoren mit 99%igem Promethium in 93% Ausbeute. An wägbaren Mengen Promethium wurde das Verfahren bisher nicht erprobt.

R. L. Moore, L. A. Bray und *F. P. Roberts*¹¹⁰⁾ haben im Rahmen der Entwicklung eines Lösungs-extraktionsverfahrens zur Gewinnung von Spaltprodukten aus den Abfalltanks in Hanford, des sog. CSREX-Prozesses (Cesium Strontium Rare Earth Extraction), die Verteilung von Pm und Ce zwischen einer mit ÄDTE versetzten HNO_3 -Lösung von Spaltprodukten und einer Lösung von D2EHPA (Bis[2-Äthylhexyl]-Phosphorsäure) in BAMBP (4 sec-Butyl-2- $[\alpha$ -Methylbenzyl]-phenol) untersucht. Cs, Sr und die Lanthaniden werden aus fast neutraler Lösung leicht in die organische Phase extrahiert, Sr und Cs lassen sich daraus durch Rückextraktion mit 0,04m HNO_3 gewinnen, anschließend können die Lanthaniden mit 1m HNO_3 extrahiert werden. Ce^{3+} kann durch Oxydation mit Persulfat bei Gegenwart von Ag in Ce^{4+} überführt werden und läßt sich so in der organischen Phase halten. Im Produktionsmaßstab wurde das Verfahren bislang noch nicht eingesetzt.

3. Elektrochemie des Promethiums

Über das elektrochemische Verhalten des Promethiums ist nur sehr wenig bekannt. *D. H. W. Naumann*¹¹⁵⁾ untersuchte an unwägbaren Mengen die Trennung Pm/Sm mittels Amalgamelektrolyse bei einem großen Überschuß an Samarium. Er erhielt optimale Trennungsbedingungen, wenn die Sm-Konzentration im Elektrolyt ca. 50 mg/ml betrug, ein Elektrolyt verwendet wurde, der 190 mg/ml Kaliumcitrat enthielt und auf $\text{pH}=5 \dots 6$ eingestellt war, und wenn bei einer Kathodenstromdichte von 50 mA/cm², sowie einer Temperatur von 0–5° C gearbeitet wurde. Außerdem mußte die Quecksilberkathode in einstündigem Turnus erneuert werden. Nach 4stündiger Elektrolyse enthielt die Lösung 99,5% Pm und 8% des eingesetzten Samariums. Die Hauptmenge des Samariums hatte sich in der Quecksilberkathode als Amalgam abgeschieden, Promethium bleibt im Elektrolyten.

*E. I. Onstott*¹²⁰⁾ untersuchte das elektrochemische Verhalten von Promethium an der Lithiumamalgamkathode. Im Falle der Nd/Pm-Trennung wurden Trennfaktoren zwischen 1,3 und 3,7 gemessen. Der Trennfaktor für die Nd/Pm-Trennung stieg mit steigender Lanthanidenkonzentration und mit steigender Konzentration von Lithiumcitrat im Elektrolyten. Im Falle der Trennung Pm/Tb wurden Trennfaktoren zwischen 2,2 und 18,0 gefunden. In diesem Fall stieg der Trennfaktor mit steigender Lanthanidenkonzentration bei konstanter LiNO_3 -Konzentration im Elektrolyten, er sank jedoch, wenn bei konstanter Lanthanidenkonzentration die Lithiumcitratkonzentration erhöht wurde.

4. Kristallchemie des Promethiums

Ein Einblick in die Kristallchemie des Promethiums wurde erstmals durch die röntgenographischen Untersuchungen von *F. Weigel* und *V. Scherer* ^{153, 174)} ermöglicht. Die gefundenen Gitterkonstanten und die daraus berechneten Volumina der Elementarzellen aller bisher untersuchten Verbindungen lassen zweifelsfrei die Mittelstellung des Promethiums zwischen Neodym und Samarium erkennen. Die am Metall gemessenen Daten lassen endgültige Schlüsse noch nicht zu. Die röntgenographisch untersuchten Verbindungen gehorchen der Lanthanidenkontraktion.

Die Untersuchungen von *Weigel* und *Scherer* ^{153, 174)} erlaubten erstmalig eine Bestimmung des Ionenradius von Pm^{3+} aus experimentellen Daten. Für die Volumina der Elementarzellen isotyper Verbindungen mehrerer benachbarter Lanthanidenelemente gilt nämlich:

$$V_{\text{Zelle}} = \Sigma V_{\text{A}} + \Sigma V_{\text{K}}(Z), \quad (1)$$

wobei ΣV_{A} = Summe der Volumina der Nichtmetallatome in der Zelle und $\Sigma V_{\text{K}}(Z)$ = Summe der Volumina aller Lanthanidenelemente als Funktion der Ordnungszahl Z der eingebauten Lanthaniden(III)-Kationen. Nimmt man an, daß bei isotypen Verbindungen ΣV_{A} sich nicht ändert, also

$$\Sigma V_{\text{A}} = \text{const.} \quad (2)$$

so gilt Gl. (1) in der Form:

$$V_{\text{Zelle}} = \text{const.} + \Sigma V_{\text{K}}(Z). \quad (1a)$$

Auf jeden Fall ist aber $\Sigma V_{\text{K}}(Z)$ eine Funktion der 3. Potenz des Ionenradius $r(Z)$ des jeweils betrachteten Lanthanidenelements mit der Ordnungszahl Z :

$$\Sigma V_{\text{K}}(Z) = a \cdot [r(Z)]^3, \quad (3)$$

wobei a ein Geometriefaktor ist, der der Geometrie der von den Ln^{3+} -Kationen eingenommenen Positionen Rechnung trägt. (3) in (1a) eingesetzt, ergibt:

$$V_{\text{Zelle}} = \text{const.} + a[r(Z)]^3, \quad (4)$$

die Interpolationsgleichung für den Ionenradius des Promethiums, wenn $Z = 61$. Die Gl. (4) besagt, daß innerhalb einer isotypen Reihe bei gleicher stöchiometrischer Zusammensetzung die Volumina der Elementarzellen der dritten Potenz des Ionenradius proportional sind. Trägt man daher

V_{Zelle} gegen $[r(Z)]^3$ auf, so erhält man eine Gerade. Bei Verwendung der meist bekannten Volumina und Radien der Nachbarlemente Pr, Nd, Sm und Eu ergeben sich Fixpunkte dieser Geraden. Setzt man dann die sich aus den röntgenographischen Daten für die Promethiumsalze ergebenden Zellenvolumina ein, so kann $[r(61)]^3$ interpoliert und daraus $r(61) = r(\text{Pm}^{3+})$ berechnet werden. *Weigel* und *Scherer* ^{153, 174}) erhielten aus ihren experimentellen Daten die folgenden Werte für $[r(61)]^3$ bzw. $r(61)$:

	$[r(61)]^3$	$r(61) *$
Halogenide	0,949	0,98 ₂₇
Oxide und Hydroxid	0,940	0,97 ₉₆
Ternäre Oxide	0,948	0,98 ₂₃
Salze organischer Säuren	0,948	0,98 ₂₃

*) dritte Stelle hinter dem Komma unsicher.

Als Mittelwert aus den $r(61)$ -Werten ergab sich für den auf Grund experimenteller Messungen interpolierten Ionenradius des Promethiums der Wert

$$r(61) = r(\text{Pm}^{3+}) = (0,981 \pm 0,003) \text{ \AA}$$

in guter Übereinstimmung mit dem von *D. H. Templeton* und *C. H. Dauben* ¹⁶²) vorausgesagten Erwartungswert von 0,979 Å. Für den Metallradius liegen experimentelle Werte nicht vor. *K. A. Gschneidner* ⁶⁰) gibt einen Schätzwert von 1,810 Å.

Im Rahmen von Betrachtungen zur Kristallchemie des Promethiums erscheint die Frage der Beständigkeit der Gitter von Promethiumsalzen im Strahlenfeld der β -Strahlung des für solche Präparationen bis 1967 ausschließlich verwendeten ^{147}Pm von Interesse. *Weigel* und *Scherer* ^{153, 174}) machten die Beobachtung, daß — je nach der Stabilität des jeweiligen Kristallgitters — 6–10 Stunden nach Ende der Präparation die Röntgendiagramme keine oder nur noch diffuse Linien zeigten. Am stabilsten erwiesen sich die Gitter solcher Verbindungen, die bei hohem Temperaturen dargestellt worden waren (z. B. $\text{A}-\text{Pm}_2\text{O}_3$, PmScO_3), am wenigsten stabil waren die Gitter hydratisierter Verbindungen [z. B. $\text{Pm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$], bei denen zusätzlich die Radiolyse des Hydratwassers eine Rolle spielt. Es ist daher erforderlich, die Röntgenuntersuchung von ^{147}Pm -Salzen möglichst rasch nach der Präparation und in möglichst kurzer Zeit vorzunehmen. *Weigel* und *Scherer* ^{153, 174}) gelang es, in einigen Fällen mit Expositionszeiten von 2 Stunden auszukommen, wenn sie durch eine spezielle Aufnahmetechnik (ungefilterter Primärstrahl, vor dem Film

0,05 mm dicke Nickelfolie, beim Entwickeln die dem Präparat zugekehrte Seite beklebt) den durch Streustrahlung (β -, Bremsstrahlung, Röntgenfluoreszenz) bedingten Untergrund unterdrückten.

VII. Anwendungen des Promethiums

Alle Anwendungen des Promethiums, die bislang in der Literatur beschrieben sind, zielen auf eine Ausnutzung der 223-keV- β -Strahlung von ^{147}Pm ab. Die übrigen im Abschnitt II beschriebenen Nuklide haben wegen ihrer schweren Zugänglichkeit bisher noch keine technische Bedeutung erlangt.

1. SNAP-Generatoren und ähnliche Anlagen

Rohrmann ^{143a)} diskutiert die Verwendung von ^{147}Pm als Kraftstoff für Wärmequellen (z.B. SNAP-Generatoren ^{o)}). Die chemische Form, in der das Promethium dabei eingesetzt werden kann, kann das Metall (vgl. S. 60), das Trifluorid (vgl. S. 69), das Oxid (vgl. S. 74 ff.) oder ein anderes, luft- und temperaturbeständiges Promethiumsalz sein. Die Verwendung des Metalls dürfte erst dann sinnvoll werden, wenn dessen Metallurgie bis zur Anwendungsreife entwickelt ist, die Verwendung des Trifluorids wird zur Zeit diskutiert, mit dem Oxid sind experimentelle Untersuchungen im Gang. Die Hauptschwierigkeit bei der Anwendung des Oxids liegt in der A-B-C-Transformation begründet. Wird C- oder B- Pm_2O_3 zu Preßlingen verarbeitet, so kann infolge der Selbsterwärmung eine Transformation zur A-Modifikation eintreten und die mechanische Stabilität der Preßlinge wird durch Rißbildung o. ä. vermindert. In Hanford werden derzeit zwei Verfahren zur mechanischen Stabilisierung von Pm_2O_3 verwendet:

1. Das Pm_2O_3 wird durch eine Plasmaflamme geschickt, wobei es zu kugelförmigen Tröpfchen schmilzt, die beim Erkalten zur A-Modifikation erstarren und abriebfest sind. Sie werden für den nachfolgenden Sinterprozeß mit Wolfram bedampft.

2. Das Pm_2O_3 wird unter hohem Druck in massive Platinkapseln eingepreßt, die nach dem Füllen zugelötet werden. Jeder Preßkörper enthält 24 g ^{147}Pm , entsprechend ca. 8 Watt.

Die Firma Douglas Aircraft hat für den gleichen Zweck eine Metallkeramik („Cermet“) entwickelt, die aus einem Gemisch von Pm_2O_3 und metallischem Wolfram besteht. Dieses Material behielt auch bei 1000-stündigem Erhitzen auf 2000° C seine mechanische Festigkeit.

^{o)} SNAP = System for Nuclear Auxiliary Power.

Der besondere Wert von ^{147}Pm als Kraftstoff für SNAP-Generatoren oder ähnliche Energiequellen beruht auf seiner relativ leichten Zugänglichkeit (großtechnisch produziertes Spaltprodukt) und auf seinen günstigen radioaktiven Eigenschaften. Da ^{147}Pm nur β -Strahlung emittiert, bietet die Abschirmung keine allzu großen Schwierigkeiten (vgl. hierzu Abschnitt VIII), doch sollte man das Auftreten von Bremsstrahlung berücksichtigen. Von gewissem Nachteil ist die im Vergleich zu α -Strahlern, wie ^{238}Pu oder ^{242}Cm geringe Energiedichte, die entsprechend größere Mengen der aktiven Substanz notwendig macht.

2. Betavoltaische Batterien

1956 wurde von *P. Rappaport, J. J. Loferski* und *E. G. Lindner*¹³⁹⁾ der sog. elektronvoltaische Effekt beschrieben. Dieser besteht darin, daß ein elektrischer Strom erzeugt wird, wenn eine Strahlung wie Licht, β -Teilchen oder γ -Quanten das Gebiet in der Umgebung einer Halbleitergrenzschicht ionisieren. Die Ionisation führt zu einer Erhöhung der im Unterschuß vorhandenen Ladungsträger auf Werte oberhalb des Gleichgewichtswertes auf beiden Seiten der Grenzschicht. Diejenigen Ladungsträger, die innerhalb der Diffusionslänge der Grenzschicht gebildet werden, können sich in Richtung auf die Grenzschicht hin bewegen und unter dem Einfluß des Grenzschichtpotentials hindurchwandern. Der dabei erzeugte Strom, der proportional zu der in der Grenzschicht absorbierten Energie ist, kann zum Antrieb eines Stromverbrauchers verwendet werden. Die erzeugte Spannung hängt von der Größe des Grenzschichtpotentials ab, das $< 1,04$ eV ist, sowie von der Höhe des Energie-sprungs an einer p-n-Grenzschicht. *H. Flicker* u. Mitarb.⁵⁰⁾, sowie *R. H. Barnes* u. Mitarb.⁶⁾ haben nun als erste zur Auslösung des durch -Strahlung angeregten elektronvoltaischen Effektes, des sog. betavoltaischen Effektes, ^{147}Pm als β -Strahler eingesetzt. Eine 2-Ci-Quelle von ^{147}Pm liefert nämlich 713 μW an β -Energie und einen äquivalenten β -Strom von $1,2 \cdot 10^{-8}$ Amp. Die β -Energie wird jedoch nicht vollständig konvertiert. Die von *Barnes* u. Mitarb. hergestellten Batterien hatten die folgenden Leistungen:

Charge 2 Ci ^{147}Pm :	Durchschnittsleistung	3 μW , maximal 5,7 μW
Charge 4 Ci ^{147}Pm :	Durchschnittsleistung	8 μW , maximal 9,3 μW
Charge 8 Ci ^{147}Pm :	Durchschnittsleistung	10,7 μW .

Die Batterien (Abb. 14) bestehen aus 2 Sonnenlichtzellen (solar cells) von der Art, wie sie in Satelliten verwendet werden, zwischen denen das Pm_2O_3 eingepreßt ist, und die zum Schutz gegen Strahlung und Kontamination hermetisch in einem Edelstahlgehäuse eingekapselt sind.

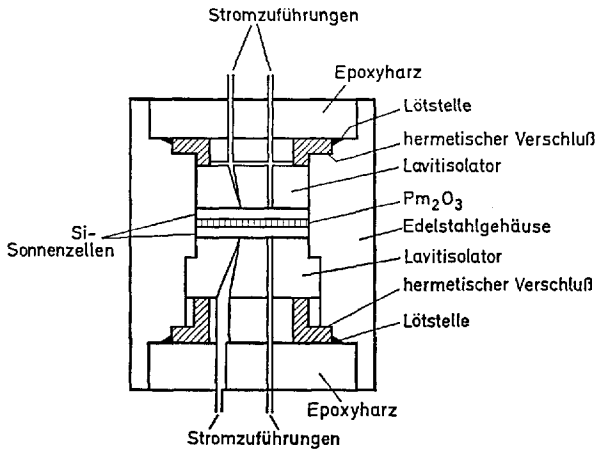


Abb. 14. Betavoltaische Batterie mit ^{147}Pm als Betriebsstoff. Nach Barnes, Ritzman, Kircher und Sunderman ⁶⁾

3. Leuchtstoffe

Leuchtfarben für Uhrzifferblätter und dgl. wurden früher häufig mit Radium, Mesothorium oder Tritium zur Anregung der Lumineszenz versetzt. ^{147}Pm hat sich für diesen Zweck als sehr gut geeignet erwiesen. Es wird daher in großen Mengen in der Leuchtfarbenindustrie eingesetzt. Von Vorteil ist seine relativ niedrige Toxizität im Vergleich zu Radium oder Tritium, von Nachteil die kurze Halbwertszeit im Vergleich zu jenen Elementen.

4. γ - und Bremsstrahlenquellen

Wird ^{147}Pm mit Schwermetallen in Berührung gebracht, so regt die 223 keV β -Strahlung in dem betreffenden Schwermetall das Röntgenbremsspektrum und das charakteristische Röntgenspektrum an. Ein geeignetes Gemisch oder eine Verbindung aus Schwermetall und ^{147}Pm kann daher als Röntgenstrahlenquelle verwendet werden. V. Scherer ^{152, 153)} untersuchte die Verwendbarkeit von Promethium(III)-wolframat (VI) (vgl. VI. 1. n) in dieser Richtung. Abb. 15 (S. 95) zeigt das von Scherer ¹⁵³⁾ aufgenommene Bremsspektrum von $\text{Pm}_2(\text{WO}_4)_3$.

Die Bremsstrahlenausbeute ist eine Funktion des Verhältnisses $\text{Pm}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$. Tabelle 19 gibt die von Scherer ^{152, 153)} für verschiedene $\text{Pm}_2\text{O}_3:\text{WO}_3$ -Verhältnisse gefundenen Werte.

Mit steigendem WO_3 -Gehalt steigt die Bremsstrahlenquantenausbeute zunächst stark an, um sich dann einen Sättigungswert zu nähern.

Tabelle 19. *Bremsstrahlenausbeute aus $Pm_2O_3-WO_3$ -Sintergemischen. Nach V. Scherer^{152, 153)}*

$Pm_2O_3 : WO_3$	$\beta : \gamma$
1 : 0,2	1 : 0,2
1 : 1	1 : 0,3
1 : 3	1 : 2,3
1 : 6	1 : 3,9
1 : 10	1 : 4,6

Scherer¹⁵³⁾ beobachtete eine ähnliche Bremsstrahlenemission beim Promethium(III)-molybdat(VI) (vgl. VI. 1. m) und im System Pm-Cr-O, doch wurde dieselbe nicht näher untersucht.

Bremsstrahlenemission aus Gemischen (nicht Verbindungen !) von Promethiumsalzen mit Schwermetallen wurde bereits 1957 von N. Starfelt und J. Cederlund¹⁵⁹⁾ und 1959 von L. Voyvodic und C. A. Stone¹⁶⁹⁾ beobachtet.

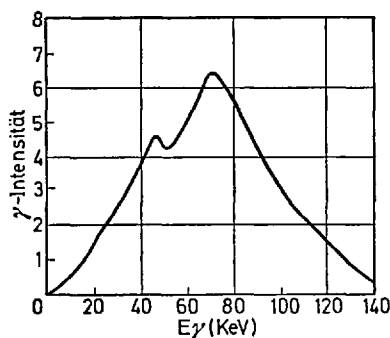


Abb. 15. Bremspektrum von Promethium(III)-wolframat(VI) nach Scherer¹⁵³

VIII. Schutzmaßnahmen beim Arbeiten mit Promethium

Je nach der Eigenart und der Verwendung der im Einzelfall vorliegenden Präparate können die zu treffenden Sicherheitsmaßnahmen von sehr verschiedener Natur sein.

Offene Präparate, wie sie im Rahmen präparativer Untersuchungen auftreten, erfordern bis in die Gegend von einigen Curie dann keinen Strahlenschutz, wenn es sich um Pm-Verbindungen mit leichten Ele-

menten handelt. Verbindungen mit Schwermetallen (vgl. VII. 4) erfordern wegen der auftretenden Bremsstrahlung der Schwermetallkomponente einen leichten Bleischutz von 1 mm Dicke.

Die wohl unangenehmste Eigenschaft aller offenen Promethiumpräparate ist jedoch ihre außergewöhnliche Kontaminationsträchtigkeit. Bereits sehr geringe Mengen ^{147}Pm können beim Freiwerden äußerst unangenehme Raum- und Fußbodenkontaminationen zur Folge haben (das Promethium tendiert dazu, zu „kriechen“), deren Beseitigung langwierig und mühsam ist. Zwar ist die maximale Körperbürde für ^{147}Pm relativ hoch ($1,2 \cdot 10^2 \mu\text{Ci}$, entsprechend $0,128 \mu\text{g}$) doch liegt bei präparativen Ansätzen in der Größenordnung $10 \mu\text{g} \dots 1 \text{ mg}$ immerhin das 78-fache bis 7800fache der Körperbürde im Präparat vor, so daß ein absoluter Berührungsschutz unbedingt angebracht erscheint. Nach *Weigel* und *Scherer*^{153, 174)} genügt normalerweise eine Berkeley-Glovebox oder Berkeley-Pianobox für die Handhabung von ^{147}Pm -Mengen bis zu 100 Ci. Voraussetzung ist jedoch, daß die Abluft der Boxen durch Absolutfilter gefiltert wird und die für ^{147}Pm verwendeten Boxen sorgfältig abgedichtet werden. Die Türen müssen mit einer Schleuse versehen sein. Die Handschuhe müssen in einer solchen Weise an die Box angeschlossen sein (Doppelwulstring an der Box), daß ein Auswechseln ohne Durchbrechung der Kontaminationsbarriere erfolgen kann. Zusätzlich zu den mit der Box fest verbundenen Handschuhen sind chirurgische Gummihandschuhe *und* oberarmlange Stulpenhandschuhe zu tragen, die Handdosis durch Handtellerfilme zu messen. Die Verwendung von 1 cm dicken Plexiglasfenstern anstelle von Glasfenstern hat sich als β -Abschirmung gut bewährt. Das Tragen von Stoff- oder Gummiüberschuhen und ein regelmäßiges Überprüfen des Fußbodens auf Kontamination ist dringend zu empfehlen, desgl. die Verwendung von Overalls und Chirurgenkappen als Arbeitskleidung. Im Laboratorium von *F. Weigel* erwiesen sich zur Aktivitätskontrolle die tragbaren Monitorgeräte der Firma EMI Electronics Ltd. in Verbindung mit den für ^{14}C entwickelten Scintillationssonden BP-4 als besonders geeignet. Die BP-4-Sonde spricht sehr empfindlich auf die 223 keV- β -Strahlung von ^{147}Pm an.

Von anderer Natur sind jedoch die Abschirmungs- und Sicherheitsprobleme bei großen Präparaten, wie sie etwa bei Wärmequellen verwendet werden. Im allgemeinen handelt es sich dabei allerdings um geschlossene Präparate, die sich in kontaminationssicherer Hülle befinden. Das Hauptproblem ist hier die Bremsstrahlung, die durch die 223 keV- β -Strahlung in schweren Atomen der Abschirmung angeregt wird, die innere Bremsstrahlung durch Eigenanregung des kompakten Promethiumpräparates, sowie die γ -Strahlung der als Verunreinigungen auftretenden Nuklide ^{146}Pm und $^{148\text{m}}\text{Pm}$. *Van Tuyl, Roberts* und *Wheelwright*¹⁶⁷⁾ haben die erforderlichen Abschirmkonstanten an starken

^{147}Pm - und (^{147}Pm , $^{148\text{m}}\text{Pm}$)-Quellen bestimmt und die in Tabelle 20 und 21 enthaltenen Ergebnisse erzielt.

Tabelle 20. *Dosisleistung aus abgeschirmten ^{147}Pm -Präparaten. Nach van Tuyl, Roberts und Wheelwright¹⁶⁷⁾*

Abschirmung		Dosisleistung bei 1 ft. Abstand [mr/std/kCi]		
Gewicht [gcm ⁻²]	Material	Gewichtslos	1 Watt	1000 Watt
2	Pb	6,5	0,50	$5,0 \cdot 10^{-2}$
2	W	3,5	0,33	$3,5 \cdot 10^{-2}$
2	Pb + W*)	2,2	0,20	$2,1 \cdot 10^{-2}$
4	Pb	0,42	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
4	W	0,12	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
4	Pb + W*)	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
10	Pb	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$
10	W	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
10	Pb + W*)	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$

*) in der Nähe der Quelle Pb (1, 3 bzw. 9 gcm⁻²), ummantelt mit 1 gcm⁻² W.

Tabelle 21. *Erforderliche Abschirmung einer unter den Strahlungsbedingungen des Brookhaven-Reaktors aus bestrahltem Uran hergestellten ^{147}Pm -Quelle von 2,64 KCi/therm. Watt. Nach van Tuyl, Roberts und Wheelwright¹⁶⁷⁾*

Quellenbeschreibung		Aktivität in der		Erforderliche Bleidicke [in]	
Alter	Größe	Quelle [Ci]		für 10 mr/Std.	für 1 r/Std.
[Jahre]	[Watt]	^{146}Pm	$^{148\text{m}}\text{Pm}$	auf 1 m	auf 1 m
0,25	100	0,16	4700	6,8	4,0
1	100	0,15	62	4,1	1,6
2	100	0,14	0,19	1,1	0,02
3	100	0,12	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,4	0,01
0,25	1000	1,6	47000	8,0	5,0
1	1000	1,5	615	5,1	2,5
2	1000	1,4	1,9	2,0	0,05
3	1000	1,2	$6,0 \cdot 10^{-3}$	1,1	0,03

Wie vor allem aus der Tabelle 21 zu ersehen ist, kann die Anwesenheit von ^{146}Pm oder $^{148\text{m}}\text{Pm}$, die beide wesentlich härtere γ -Quanten emittieren als ^{147}Pm (vgl. Tabelle 1) eine stärkere Abschirmung erforderlich machen, als notwendig wäre, wenn nur reines ^{147}Pm vorliegen würde.

Starke offene ^{147}Pm -Präparate mit >100 Ci sollten möglichst nicht mehr in der Glovebox gehandhabt werden. Es empfiehlt sich dann, alle Operationen im Innern einer heißen Zelle vorzunehmen. Über den Aufbau spezieller Apparaturen unter solchen Bedingungen vgl. z.B. *Wheelwright* und *Roberts*¹⁸⁵⁾, *Orr* u. Mitarb.^{121, 122)}, *Pressly* u. Mitarb.¹³⁷⁾, sowie *Schallert* u. Mitarb.^{151b)}.

Nachtrag: Kürzlich gelang es *E. J. Wheelwright*^{189c)} durch Reduktion von 238 g PmCl_3 mit Calcium als Reduktionsmittel und Jod als Reaktionsbeschleuniger 4 Reguli von Promethiummetall mit einem Gesamtgewicht von 126,7 g darzustellen und an Proben dieses Metalls die folgenden physikalischen Daten zu bestimmen: Smp: $1168 \pm 6^\circ\text{C}$, Dichte $7,22 \pm 0,03 \text{ g cm}^{-3}$. Aus der Dichte errechnet sich für Pm-Metall eine Energiedichte von $2,40 \text{ Watt/cm}^3$.

IX. Literatur

- 1) *Attrep, M., Jr.*: The Radiochemical Measurement of Promethium Isotopes in Nature. Dissertation University of Arkansas, Fayetteville, Ark., 1965.
- 2) *Auer von Welsbach, Carl Frhr. v.*: Über einige Versuche zur Auffindung des Elements 61. *Chemiker-Ztg.* 50, 990 (1926).
- 3) *Baenziger, N. A., J. R. Holden, G. E. Knudson, and A. I. Popov*: Unit Cell Dimensions of Rare Earth Oxyfluorides. *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4734 (1954).
- 4) *Ballou, N. E.*: Trans Cerium Activities in the Rare Earths. In *C. D. Coryell* (Ed.): Report for Month Ending May 20, 1943, Chemical Research, Radiochemistry. Report CC-680 (A-866), S. 22 (1943).
- 5) — Discovery of a Long-lived Rare Earth Activity. Report CC-3418 (4. Febr. 1946). In *C. D. Coryell and N. Sugarman* (Eds.): Radiochemical Studies — The Fission Products. National Nuclear Energy Series Div. IV Vol. 9, Book 2 S. 1220, Paper 189. New York: McGraw Hill 1951.
- 6) *Barnes, R. H., R. L. Ritzman, J. F. Kircher, and D. N. Sunderman*: Fabrication Studies on Pm^{147} Betavoltaic Batteries Report BMI-1709 (25. Jan. 1965).
- 7) *Beard, S. J., A. L. Boldt, and J. B. Kendall*: Promethium Purification at the Strontium Semiworks. Report HW-80298 (15. Jan. 1964).
- 8) —, and *P. W. Smith*: Status of Fission Product Recovery at Hanford. Report RL-SA-40 (16. Aug. 1965).
- 9) — — Large Scale Processing and Source Preparation of Separated Fission Products. Report RL-SA-59 (6. Dez. 1965).
- 10) *Bernstein, B. T., and J. F. Smith*: A Calculation of the Elastic Constants of Yttrium and the Rare Earth Metals. Report IS-118 (Nov. 1959).
- 11) *Böhm, C. R.*: Die Darstellung der Seltenen Erden. 2 Bände Leipzig: Verlag von Veit u. Co. 1906.
- 12) *Boyd, G. E.*: Technetium and Promethium. *J. Chem. Educ.* 36, 3 (1959).
- 13) *Brauner, B.*: The New Element of Atomic Number 61: Illinium. *Nature* 118, 84 (1926).
- 14) *Bray, L. A., and F. P. Roberts*: Separation of Trivalent Rare Earths from Cerium. Report HW-78987 (10. Okt. 1963).

- 15) *Brinton, P. H. M., and P. and C. James*: The Rates of Hydrolysis of the Rare Earth Carbonates and the Serial Order of the Rare Earth Elements. *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1446 (1921).
- 16) *Broido, A.*: The Vapor Phase Hydrolysis of the Trichlorides of Lanthanum, Praseodymium, Samarium, and Americium. Dissertation Berkeley 1950, Report UCRL-666 (AECD-3012) (1950).
- 17) *Brosi, A. R., B. H. Ketelle, H. C. Thomas, and R. J. Kerr*: Decay Schemes of Sm^{148} and Pm^{145} . *Phys. Rev.* **113**, 239 (1959).
- 18) *Brunetti, R.*: Ricerche röntgenografiche per l'identificazione dell'elemento a numero atomico 61 (Florenzio). *Gazz. Chim. Ital.* **57**, 335 (1927).
- 19) — Über die Entdeckung und die K-Absorptionskante des Elementes mit der Ordnungszahl „61“. *Z. Anorg. Chem.* **160**, 237 (1927).
- 20) *Bruno, M., and U. Croatto*: Structural Chemistry of Promethium. *Nature* **183**, 601 (1959).
- 21) *Buckingham, J. S.*: Ion Exchange Purification of Promethium in the 222-S Building, 1-F Cubicle. Report HW-79029 (1. Juli 1964).
- 22) — Hazards Review. Promethium Purification Demonstration Facility. Report HW-83299 (15. Juli 1964).
- 23) *Budick, B., and R. Marrus*: Hyperfine Structure and Nuclear Moments of Promethium-147 and Promethium-151. Report UCRL-10375 (1963), *Phys. Rev.* **132**, 723 (1963).
- 24) *Bunney, L. R., and E. M. Scadden*: Determination of the Half-Lives of Pm^{143} and Pm^{144} . Report USNRDL-TR-684 (30. Sept. 1963).
- 25) *Burkhart, L. E., W. F. Peed, and F. J. Spitzer*: The K-Spectra of Element 61. Report Y-173 (24. Mai 1948). *Phys. Rev.* **75**, 86 (1949).
- 26) *Butement, F. D. S.*: Radioactive Samarium 145 and Promethium 145. *Nature* **167**, 400 (1951).
- 27) *Cabezas, A. Y.*: Electronic and Nuclear Properties of Some Radioactive Rare Earth Elements. Dissertation Berkeley 1960, Report UCRL-9346 (5. Aug. 1960).
- 28) —, *I. Lindgren, E. Lipworth, R. Marrus, and M. Rubinstein*: Nuclear Spins of Neodymium-147 and Promethium-147. *Nucl. Phys.* **20**, 509 (1960).
- 28a) *Carnall, W. T., P. R. Fields, and K. Rajnak*: Energy Levels and Intensities in the Solution Absorption Spectra of the Trivalent Lanthanides. Report ANL-7358 (März 1968).
- 29) *Chery, R.*: Contribution to the Study of the Nuclear Decay Scheme of Sm^{151} . *J. Phys. Radium* **22**, 665 (1961).
- 29a) *Chikalla, T. D.*: Privatmitteilung an V. Scherer (1967).
- 30) *Choppin, G. R., B. G. Harvey, and S. G. Thompson*: A New Eluant for the Separation of the Actinide Elements. Report UCRL-3002 (1955). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2**, 66 (1956).
- 31) —, and *R. J. Silva*: Separation of the Lanthanides by Ion Exchange with α -Hydroxy-Isobutyric Acid. Report UCRL-3265 (20. Jan. 1956). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 153 (1956).
- 32) —, and *J. P. Swils*: Ion Exchange Study of Thiocyanate Complexes of the Actinides and Lanthanides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 62 (1957).
- 33) *Cohn, W. E.*: The Separation and Purification of Carrier-Free Fission Products, Including Individual Rare Earths, by Specific Elution from Amberlite Resin. Report CN-2827 (1. Juni 1945).
- 34) *Coleman, J. S., T. K. Keenan, L. H. Jones, W. T. Carnall, and R. A. Penneman*: Preparation and Properties of Americium(VI) in Aqueous Carbonate Solutions. *Inorg. Chem.* **2**, 58 (1963).

- 35) —, R. A. Penneman, T. K. Keenan, L. E. La Mar, D. E. Armstrong, and L. B. Asprey: An Anion Exchanger Process for Gram Scale Separation of Americium from Rare Earths J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 327 (1956/57).
- 36) Committee on new Elements, IUPAC: Names of New Elements Confirmed by International Union of Chemistry. Chem. Eng. News 27, 2996 (1949).
- 37) Conway, J. G., and J. Gruber: Luminescence Spectrum of PmCl_3 . Report UCRL-9042, J. Chem. Phys. 32, 1586 (1960).
- 38) Cork, J. M., C. James, and H. C. Fogg: The Concentration and Identification of the Element of Atomic Number 61. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 12, 696 (1926).
- 39) Cromer, D. T.: The Crystal Structure of Monoclinic Sm_2O_3 . J. Phys. Chem. 61, 753 (1957).
- 40) Cunningham, B. B., J. C. Wallmann, and B. M. L. Bansal: Crystal Structure Studies of Lanthanide and Actinide Compounds. Report TID-4005 Pt. 2b, Abschnitt 5A42 (1964).
- 41) Davies, T. H.: Chemistry Division Semiannual Report for the Period Ending April 15, 1944. Report CN-1424 (April 1944).
- 42) Dehlinger, U., R. Glocker u. E. Kaupp: Über den röntgenspektrographischen Nachweis der Seltenen Erde $Z = 61$. Naturwissenschaften 14, 772 (1926).
- 42a) Diamond, R. M., K. Street Jr., and G. T. Seaborg: An Ion Exchange Study of Possible Hybridized 5f Bonding in the Actinides. Report AECD-3517 (28. Aug. 1951).
- 43) Douglass, R. M., and E. Staritzky: Crystallographic Data 112. Samarium Sesquioxide Form B. Anal. Chem. 28, 552 (1956).
- 44) Druce, J. G. F., and F. H. Loring: Search for Element 93 [and 61]. Chem. News 131, 273 (1925).
- 45) Eder, J. M.: Das Bogenspektrum des Gadoliniums. Als Manuskript veröffentlicht. Zitiert im Chem. Zentralblatt 88, 362 (1917).
- 46) — Das Bogenspektrum des Europiums und eines bisher unbekannten, zwischen dem Europium und Samarium liegenden Elementes, des Eurosamariums. Sitzb. Akad. Wiss. Wien IIA, 126, 473 (1917).
- 47) Eichelberger, J. F., G. R. Grove, and L. V. Jones: Mound Laboratory Progress Report for October 1964. Report MLM-1221 (22. Okt. 1964).
- 48) Erämetsä, Olavi: Separation of Promethium from a Natural Lanthanide Mixture. Acta Polytechnica Scandinavia, Chemistry, Including Metallurgy Series No. 37, Helsinki 1965.
- 49) Feldman, C.: Note on the Arc Spectrum of Element 61. Report ORNL-210 (AECU-52) (24. Nov. 1948), J. Am. Chem. Soc. 71, 3841 (1949).
- 49a) Felmlee, T. L., and L. Eyring: On the Ternary System $\text{SmN}_{1-x}\text{O}_x$ and the Question of Lower Oxides of Samarium. Report COO-1109-29 (undatiert, ca. 1966).
- 50) Flicker, H., J. J. Loferski, and T. S. Elleman: Construction of a Promethium-147 Atomic Battery, Trans. Electron. Devices, ED-11: No. 1, 2–8 (Jan. 1964). — Final Report, Contract No. 94, Task Order No. 18, RCA, Princeton, N. J. (1. Apr. 1962).
- 51) Folger, R. L., P. C. Stevenson, and G. T. Seaborg: High-Energy Proton-Spallation-Fission of Uranium. Report UCRL-1195 (Rev) (28. Mai 1951).
- 52) Freeman, J. H., and M. L. Smith: The Preparation of Anhydrous Inorganic Chlorides by Dehydration with Thionyl Chloride Report AERE GP/R-2282 (1957).
- 53) Funk, E. G. Jr., J. W. Mihelich, and C. F. Schwerdtfeger: Radioactive Decay of Pm^{143} , Pm^{144} , and Pm^{146} . Report TID-6458 (1960), Phys. Rev. 120, 1781 (1960).

- 54) *Gilpin, V.*, and *W. C. McCrone*: Lanthanum Oxalate Decahydrate, $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *Anal. Chem.* **24**, 225 (1952).
- 55) *Glendenin, L.*, *J. Marinsky*, and *J. Siegel*: New Data on Fission Products. In *W. C. Johnson* (Ed.): Report of the Chemistry Division for the Month March 15 — April 15, 1945. Report CN-2809, S. 9 (1945).
- 56) *Goldschmidt, B. L.*, and *F. Morgan*: Search for Long-Lived Fission Elements. Report MC-11 (14. Aug. 1943).
- 56a) *Goldschmidt, V. M.*, *F. Ulrich* u. *T. Barth*: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente IV. *Skrifter Norske Vid. Akad. I. Mat. nat. Kl.*, No. 5 Oslo 1925.
- 57) *Gove, N. B.*, and *G. D. O'Kelley*: Decay Energies of Pm^{150} and the Energy Levels in Sm^{150} . Chemistry Division Progress Report Oak Ridge National Laboratory. Report ORNL-2983, S. 4 (26. Aug. 1960).
- 58) *Grimm, A.*: Röntgenspektroskopische Untersuchungen auf dem Gebiet der Seltenen Erden. Dissertation München 1924.
- 59) *Gruber, J. B.*, and *J. G. Conway*: Absorption Spectrum of Pm^{3+} in D_2O , DCl . Report UCRL-9116 (1960), *J. Inorg. Nucl. Chem.* **14**, 303 (1960).
- 60) *Gschneidner, K. A., Jr.*: Crystallography of the Rare Earth Metals. In *F. H. Spedding* and *A. H. Daane* (Eds.): The Rare Earths S. 190 ff. New York; Wiley 1961.
- 61) *Hadding, A.*: Mineralanalyse nach röntgenspektroskopischer Methode. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **122**, 195 (1922).
- 62) *Harris, J. A.*, and *B. S. Hopkins*: Observations on the Rare Earths XXIII: Element 61 Part One: Concentration and Isolation in Impure State. *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1585 (1926).
- 63) —, *L. F. Yntema*, and *B. S. Hopkins*: Observations on the Rare Earths XXIII: Element 61 Part Two: X-Ray Analysis. *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1594 (1926).
- 64) — — — Illinium. *Science* LXIII, No. 1640, 575 (1926).
- 65) — — — The Element of Atomic Number 61, Illinium. *Nature* **117**, 792 (1926).
- 66) *Hopkins, B. S.*: Illinium — The New Rare Earth. *Journal of the Franklin Institute*, July 1927.
- 66a) *Hovi, V.*, and *L. Niemelae*: Measurements of the Mean Beta Disintegration Energies of P^{32} and Pm^{147} at Low Temperatures. *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A*, VI, No. 103, 1—10 (1962).
- 67) *Hume, D. N.*, and *R. T. Martens*: The Distribution of Fission Products in Product Containing Fractions of Plant Run No. 86. Chemistry Division Progress Report. Report CN-1311 (6. Juni 1944).
- 68) —, *L. E. Glendenin*, and *N. E. Ballou*: Developments of Methods for the Determination of Fission Product Activities in Plant Process Solutions. Report CN-1312 (15. Mai 1945).
- 69) *Jenkins, I. L.*, *F. H. Moore*, and *M. J. Waterman*: X-Ray Powder Crystallographic Data on Plutonium and other Oxalates. — I. The Oxalates of Plutonium(III) and Plutonium(IV) and their Isomorphs. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 77 (1965).
- 70) *Jensen, H.*: Über die Elemente 43 und 61. *Naturwissenschaften* **26**, 381 (1938).
- 71) *Keeman, T. K.*: Rapid and Efficient Purification of Americium. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **20**, 185 (1961).
- 72) *Kelley, K. K.*: High Temperature Heat Content, Heat Capacity, and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds. *Bur. Mines Bull.* **584** (1960).
- 73) —, and *E. G. King*: Entropies of the Elements and Inorganic Compounds. *Bur. Mines Bull.* **592** (1961).
- 73a) *Kempton, C. P.*: Isoperiodic Variation of the compressibilities of the Elements. *Phys. Stat. Sol.* **8**, 161 (1965).

- 74) *Ketelle, B. H., and G. E. Boyd*: The Exchange Absorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolithes IV: The Separation of the Yttrium Group Rare Earths. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2800 (1947).
- 75) *Kiess, C. C.*: *Bur. Stand. Sci. Paper* **18**, 201 (1922).
- 76) *Kistiakowsky-Fischer, V.*: A Study of the Isotopes of Promethium. Dissertation Berkeley 1952. Report UCRL-1629 (8. Jan. 1952).
- 77) *Klinkenberg, P. F. A., and F. S. Tomkins*: Optical Hyperfine Structure and Nuclear Moments of Promethium 147. *Physica* **26**, 103 (1960).
- 78) *Koch, C. W.*: Thermodynamics of the Trichlorides and Oxychlorides of Some of the Lanthanide and Actinide Elements. Dissertation Berkeley 1953. Report UCRL-2286 (1953).
- 79) —, and *B. B. Cunningham*: The Vapor Phase Hydrolysis of the Rare Earth Halides II. Heat and Free Energy of the Reactions $\text{SmCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{SmOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$, and $\text{GdCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{GdOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 796 (1953).
- 80) — — The Vapor Phase Hydrolysis of the Actinide Halides I.: Heat and Free Energy of the Reaction: $\text{AmCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{AmOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1471 (1954).
- 81) — — The Vapor Phase Hydrolysis of the Rare Earth Halides III. Heat and Free Energy of the Reactions $\text{PrCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{PrOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$ and $\text{NdCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{NdOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1470 (1954).
- 82) —, *A. Broido*, and *B. B. Cunningham*: The Vapor Phase Hydrolysis of Rare Earth Halides I. Heat and Free Energy of the Reaction $\text{LaCl}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{LaOCl}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$. *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2349 (1952).
- 83) *Kotajima, K.*: Decay of a New Nuclide Promethium 153. *Nucl. Phys.* **39**, 89 (1962).
- 84) *Kurbatov, J. D., D. C. McDonald, M. L. Pool, and L. L. Quill*: Further Progress in the Study of the Radioactive Isotopes of the Nd—II—Sm-Region. *Phys. Rev.* **61**, 106 (1942).
- 85) —, and *M. L. Pool*: Progress Report on the Radioactivities in the Ilinium Region. *Phys. Rev.* **63**, 413 (1943).
- 86) *La Riviere, J. R., L. R. Michels, H. C. Riches, C. A. Ruhrman, C. W. Smith, and W. H. Swift*: The Hanford Isotopes Production Plant Engineering Study. Report HW-77770 (Juli 1963).
- 87) *Law, H. B., M. L. Pool, J. D. Kurbatov, and L. L. Quill*: Radioactive Isotopes of Nd, Il, and Sm. *Phys. Rev.* **59**, 936 (1941).
- 88) *Lewis, L. G., and R. J. Hayden*: Mass Spectrographic Identification of Active Isotopes Contained in Three Fission Product Mixtures. Report CP-3295 (22. Okt. 1945).
- 89) *Long, J. K., and M. L. Pool*: Radioactive Pm^{148} and Pm^{150} . *Phys. Rev.* **85**, 137 (1952).
- 90) *Lounosmaa, O. V.*: Specific Heat of Ce, Pr, Nd, Eu, and Lu. Metals between 0,4 and 4,0° K. In *K. S. Vorres*, Ed.: *Rare Earth Research II*. S. 221. New York: Gordon and Breach 1964.
- 91) *Lowe, J. T.*: Recovery and Purification of Promethium 147. ANS Topical Meeting, Augusta Ga., March 1966 CONF 660305-5.
- 92) *Marinsky, J. A.*: Notebook CL-850, Eintragung vom 14. 3. 1945. (Privatmitteilung, Courtesy DTIE Oak Ridge, Tenn., an *F. Weigel*.)
- 93) —, and *L. E. Glendenin*: The Separation and Identification of Nd and Element 61 Fission Activities by Specific Elution from Amberlite Resin. Report CC-2829 (1. Juni 1945). (Dieser Bericht beschreibt als erster die Auffindung von Element 61 und die Einzelheiten der Entdeckung.)

- 94) — — The Chemical Identification of Radioisotopes of Nd and Element 61 (Promethium). Report CF-47-7-102 (2. Juli 1947).
- 95) — — The Chemical Identification of Radioisotopes of Nd, and of Element 61. J. Am. Chem. Soc. **69**, 2781 (1947).
- 96) — — A Proposal of the Name Prometheum for Element 61. Chem. Eng. News **26**, 2346 (1948), dto. **25**, 2889 (1947).
- 97) — — Identification and Characteristics of $\sim 4\gamma$ Pm¹⁴⁷. In C. D. Coryell and N. Sugarman (Eds.): Radiochemical Studies — The Fission Products. National Nuclear Energy Series Div. IV Vol. 9 Book 2, S. 1243, Paper 192. New York: McGraw Hill 1951.
- 98) Marshall, T. V.: I. Beta Spectroscopic Studies in the Promethium Region. II. The Coriolis Interaction in Deformed Nuclei. Report UCRL-8740 (Mai 1960).
- 99) Martin Co., Nuclear Division: Hazards Summary Report for a Two-Watt Promethium 147 fuelled Thermoelectric Generator. Report MND-P-2049 (Juni 1959).
- 100) Matlack, J.: Zur Systematik der Isotopen. Z. Physik **91**, 361 (1934).
- 100a) Mayer, I., S. Zolotov, and F. Kassierer: The Crystal Structure of Rare Earth and Yttrium Oxybromides. Inorg. Chem. **4**, 1637 (1965).
- 101) Mazza, L., e A. Iandelli: Sulla Struttura Cristallina e gli Spettri di Riflessione degli Ossifluoruri di Praseodimio, Neodimio e Samario. Atti Accad. Ligure Sci. **7**, 44 (1950).
- 102) McKee, R. W.: An Evaluation of the Prospects for Large Scale Production of Promethium 147. Report BNWL-310 (Aug. 1966).
- 103) McWhan, D. B.: Crystal Structure and Physical Properties of Americium Metal. Dissertation Berkeley 1961, Report UCRL-9695 (Mai 1961).
- 103a) —, B. B. Cunningham, and J. C. Wallmann: Crystal Structure, Thermal Expansion, and Melting Point of Americium Metal. J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1025 (1962).
- 104) Meggers, W. F.: The Spectrochemistry of Technetium and Promethium. Spectrochim. Acta **4**, 317 (1951).
- 105) —, B. F. Scribner, and W. R. Bozman: Absorption and Emission Spectra of Promethium. J. Res. Nat. Bur. Std. **46**, 85 (1951).
- 106) Meyer, R. J., G. Schumacher u. A. Kotowski: Über das Element 61 (Illinium). Naturwissenschaften **14**, 771 (1926).
- 107) Mooney, R. C. L.: The Crystal Structures of a Series of Rare Earth Phosphates. Report AECD-2118 (ANL-FWHZ-165) (3. April 1948).
- 108) Moore, R. L.: Privatmitteilung an F. Weigel (1965).
- 109) — Fission Product Recovery Research at Battelle Northwest. Report BNWL-SA-504 (27. Dez. 1965).
- 110) —, L. A. Bray, and F. P. Roberts: Applications of Solvent Extraction Techniques to the Large-Scale Recovery and Purification of Fission Product Elements. Report BNWL-SA-259 (16. Juli 1965).
- 111) Moseley, H. G. J.: The High Frequency Spectra of the Elements. Phil. Mag. (6) **26**, 1024 (Dez. 1913), Phil. Mag. (6) **27**, 703 (April 1914).
- 112) —, and C. G. Darwin: The Reflexion of the X-Rays. Phil. Mag. (6) **26**, 210 (1913).
- 113) Münzel, H., H. J. Bleyl u. E. Schwarzbach: Über die schnelle radiochemische Trennung von Seltenen Erden und die Bestimmung einiger Zerfallseigenschaften des bisher unbekannten Pm-Isotops Pm-140 [und Pm-141]. Vortrag, Chemiedozententagung Würzburg, 29. April 1966.
- 114) Nassau, K., H. J. Levinstein, and G. M. Loiacono: A Comprehensive Study of Trivalent Tungstates and Molybdates of the Type $L_2(MO_4)_3$. J. Phys. Chem. Solids **26**, 1805 (1965).

- 115) *Naumann, D. H. W.*: Die Trennung des Promethiums von viel Samarium. *J. Prakt. Chem.* (4) 8, 28–32 (1959).
- 116) *Noddack, I.*: Das periodische System der Elemente und seine Lücken. *Angew. Chem.* 47, 301 (1934).
- 117) *Norris, J. A.*: The Analysis of Promethium-147. Report ORNL-TM-922 (19. Aug. 1964).
- 118) *Noyes, W. A.*: Illinium. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 168, 264 (1927).
- 119) *Ollendorff, W.*: Kristallmorphologische und röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von Neodym(III)- und Samarium(III)-oxalat-10-Hydrat. Diplomarbeit München 1966.
- 120) *Onstott, E. I.*: The Electrochemical Separation Behavior of Promethium at a Lithium Amalgam Cathode. Report LADC-5634 (1962).
- 121) *Orr, P. B.*: Ion Exchange Purification of Promethium-147 and its Separation from Americium 241 with Diethylenetriaminopentaacetic Acid as the Eluant. Report ORNL-3271 (21. Jan. 1962).
- 122) —, *R. S. Pressly*, and *E. J. Spitzer*: Evidence of the Absence of Long-lived Isotopes of Promethium from Fission of Uranium, and the Purification of Promethium for the Establishment of a Primary Spectrographic Standard. Report ORNL-3631 (Jan. 1965).
- 123) *Pagden, I. M. H.*, *R. Jaheways*, and *F. C. Flack*: The Decays of Pm^{143} , Pm^{144} , and Pm^{146} . *Nucl. Phys.* 48, 555 (1963).
- 124) *Parker, G. W.*, and *P. M. Lantz*: The Separation of Milligram Quantities of Element 61 from Fission. Report ORNL-75 (AECD-2160) (1948).
- 125) — The Separation of Element 61 by the Amberlite Column Process. Report M-3201 (undatiert).
- 126) —, and *P. M. Lantz*: The Absorption Spectrum of Element 61, Promethium. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2834 (1950).
- 127) *Peed, W. F.*, *E. J. Spitzer*, and *L. E. Burkhardt*: The L-Spectrum of Element 61. Report Y-355 (AEUC-161) (24. Febr. 1949), *Phys. Rev.* 76, 143 (1949).
- 128) *Pizzini, S.*, and *R. Barbieri*: Crystals with Lattice Disorders. Structural Information on Promethium Oxide. *Ric. Sci.* 29, 1048 (1959).
- 129) entfällt.
- 130) *Pool, M. L.*, and *L. L. Quill*: Radioactivity induced in the Rare Earth Elements by Fast Neutrons. *Phys. Rev.* 53, 437 (1938).
- 131) *Prandtl, W.*, u. *A. Grimm*: Über die Aufsuchung des Elements 61. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 136, 283 (1924).
- 132) — Auf der Suche nach dem Element 61. I. *Angew. Chem.* 39, 897 (1926).
- 133) — Auf der Suche nach dem Element 61. II. *Angew. Chem.* 39, 1333 (1926).
- 134) *Pressly, R. S.*: Separation of Americium and Promethium. Report ORNL-2202 (4. Mai 1957), US-Patent 2 893 827 (7. Juli 1959).
- 135) — Preparation of Fission Rare Earth Isotopes. Report ORNL-2252 (24. Mai 1957).
- 136) — Purification of Pm^{147} from Fission Product Rare Earths. Report ORNL-2843 (29. Febr. 1960).
- 137) —, *C. L. Ottinger*, *P. B. Orr*, and *E. E. Beauchamp*: Purification of Kilocurie Quantities of Promethium 147 by Ion Exchange. Report ORNL-2928 (5. Juli 1960).
- 138) —, and *A. F. Rupp*: Purification of Fission Product Rare Earths by Ion Exchange. Report ORNL-1313 (20. April 1953).
- 139) *Rappaport, P.*, *J. J. Loferski*, and *E. G. Lindner*: The Electron-Voltaic Effect in Germanium and Silicon p-n-Junctions. *RCA Rev.* 17, 100 (März 1956).

- 140) *Reader, J., and S. P. Davies*: Promethium 147 Hyperfine Structure under High Resolution. *J. Opt. Soc. Am.* **53**, 431 (1963).
- 141) *Ritter, G. L., and J. S. Buckingham*: Plant Scale Demonstration of Promethium Recovery and Purification Processes. Report RL-SA-53 (CONF-651010-1).
- 142) *Roberts, F. P., E. J. Wheelwright, and W. Y. Matsumoto*: The Half Life of Promethium 147. Report HW-77296 (April 1963).
- 143) —, and *H. H. van Tuyl*: Detection of ^{146}Pm Among the Products of Uranium Fission. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 1298 (1963).
- 143a) *Rohrmann, C. A.*: Radioisotopic Heat Sources. Report HW-76323 REV. 1 (15. Okt. 1963).
- 144) *Rolla, L., e L. Fernandes*: Ricerche Sopra l'elemento a numero atomico 61. *Gazz. Chim. Ital.* **56**, 435 (1926).
- 145) — — Ricerche Sopra l'elemento a numero atomico 61 — Nota II. *Gazz. Chim. Ital.* **56**, 688 (1926).
- 146) — — Ricerche Sopra l'elemento a numero atomico 61: Florenzio, Nota III. *Gazz. Chim. Ital.* **56**, 862 (1926).
- 147) — — Ricerche per la concentrazione e l'isolamento del florenzio. *Gazz. Chim. Ital.* **57**, 705 (1926).
- 148) — — Über das Element der Atomnummer 61. *Z. Anorg. Chem.* **157**, 371 (1926).
- 149) — — Florentium. *Z. Anorg. Chem.* **163**, 40 (1927).
- 150) — — Über das Element der Atomnummer 61 (Florentium). *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **160**, 191 (1927).
- 151) — — Florentium II. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **169**, 319 (1927).
- 151a) *Roth, R. S.*: Phase Equilibria Studies in Mixed Systems of Rare Earth and Other Oxides. In *L. Eyring*: Progress in the Science and Technology of the Rare Earths **1**, 167 ff. (1964).
- 151b) *Schallert, P. O.*: Production Separations of Fission Product Groups for the Radioisotope Program. Report ORNL-1144 (28. Juli 1952).
- 152) *Scherer, V.*: Untersuchungen an binären und ternären Oxiden des Promethiums. Diplomarbeit München 1965.
- 153) — Zur Chemie des Promethiums. Dissertation München 1966.
- 154) *Schwarz, H.*: Die Phosphate, Arsenate und Vanadate der Seltenen Erden. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **323**, 44 (1963).
- 155) *Seiler, J. A., and L. Winsberg*: Further Study of the Long-Lived Rare Earth Activity in Fission. In *C. D. Coryell and N. Sugarman* (Eds.): Radiochemical Studies — The Fission Products. Book 2, S. 1225, Paper 190. New York: McGraw Hill 1951.
- 156) *Sheppard, J. C., E. J. Wheelwright, and F. P. Roberts*: The Magnetic Susceptibility of Promethium 147 Oxide. Report HW-SA-2893, *J. Chem. Phys.* **67**, 1568 (1963).
- 157) *Smith, H. L., and D. Hoffmann*: Ion Exchange Separations of the Lanthanides and Actinides by Elution with Ammonium Alpha-Hydroxy-Isobutyrate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 243 (1956).
- 157a) *Spedding, F. H., and A. H. Daane*: The Rare Earths. New York: Wiley 1961.
- 158) *Stapleton, H. J., C. D. Jeffries, and D. A. Shirley*: Paramagnetic Resonance of Trivalent Pm^{147} in Lanthanum Ethyl Sulfate. *Phys. Rev.* **124**, 1455 (1961).
- 159) *Starfelt, N., and J. Cederlund*: Internal Bremsstrahlung from Pr^{143} and Pm^{147} . *Phys. Rev.* **105**, 241 (1957).
- 160) *Stevenson, P. C., and W. E. Nervi*: The Radiochemistry of the Rare Earths, Scandium, Yttrium, and Actinium. Report NAS-NS-3020 (Febr. 1961).
- 161) *Stewart, D. C.*: Absorption Spectra of Lanthanide and Actinide Rare Earths II. Transition Probabilities for $+3$ Ions in the Two Series. Report ANL-4812 (1956).

- 162) *Templeton, D. H., and C. H. Dauben*: Lattice Parameters of Some Rare Earth Compounds and a Set of Crystal Radii. Report UCRL-2606 (1. Juni 1954). J. Am. Chem. Soc. **76**, 5237 (1954).
- 163) —, and *A. Zalkin*: Crystal Structure of Europium Tungstate. Acta Cryst. **16**, 762 (1963).
- 164) *Thoma, R. E.*: The Halides of the Lanthanides. Report ORNL-3804 (Mai 1965).
- 165) *Tilley, J. R., and J. E. Roberts*: Trichloroacetates of Lanthanum, Neodymium, and Dysprosium. Inorg. Chem. **2**, 745 (1963).
- 166) *Timma, D.*: Spark Spectra of Elements 43 and 61. Report MonC-166 (AECD-2540), J. Opt. Soc. Am. **39**, 898 (1949).
- 167) *Van Tuyl, H. H., F. P. Roberts, and E. J. Wheelwright*: Shielding Requirements for Promethium Sources. Report HW-77375 (April 1963).
- 168) — Promethium Isotopic Power Data Sheets. Report BNWC-45 (BNWL-C-45) (15. März 1965).
- 169) *Voyvodic, L., and C. A. Stone*: Isotopic Sources of Secondary Radiation. Interim Technical Report Covering the Period from June 15, 1958 to March 1, 1959. Report AECU-4085 (1959).
- 170) *Weaver, Boyd, and F. A. Kappelman*: Purification of Promethium by Liquid-Liquid-Extraction. Report ORNL-2863 (29. Jan. 1960).
- 171) *Weigel, F.*: Darstellung von metallischem Promethium. Angew. Chem. **75**, 451 (1963).
- 172) —, *V. Scherer u. H. Henschel*: Die Chemie des Promethiums I. Die Kristallstruktur des Promethiumphosphats und verwandter Verbindungen. Radiochim. Acta **4**, 18–23 (1965).
- 173) — — Die Chemie des Promethiums II. Die Polymorphie des Promethium(III)-oxids. Radiochim. Acta **4**, 197 (1965).
- 174) — Präparative und röntgenographische Untersuchungen an stark radioaktiven Stoffen. Habilitationsschrift München 1965.
- 175) — u. *H. Henschel*: On the Crystal Structure of the Monazite Type Rare Earth Phosphates. J. Am. Ceram. Soc. **48**, (7) 383 (1965).
- 176) —, *W. Ollendorff, V. Scherer u. R. Hagenbruch*: Strukturuntersuchungen an Lanthanidenoxalaten. 1. Mitt.: Einkristalluntersuchungen an $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — Ausdeutung des Pulverdiagramms von $\text{Pm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Z. Anorg. Allgem. Chem. **345**, 119 (1966).
- 177) — Preparation and Properties of Promethium and Some of Its Compounds. Proceedings, 5th Rare Earth Research Conference, Aug. 30, 31, Sept. 1, 1965. Ames, Iowa. Book 3, Chemistry Session. S. 107 (1965), (CONF-650804-7).
- 178) —, and *V. Scherer*: Die Chemie des Promethiums III. Zur Kenntnis einiger Promethium(III)-halogenide und der Oxidhalogenide. Radiochim. Acta **7**, 40 (1967).
- 179) — — Die Chemie des Promethiums IV. Über ternäre Oxide vom Typ PmXO_4 . Radiochim. Acta **7**, 46 (1967).
- 180) — — Die Chemie des Promethiums V. Über ternäre Oxide vom Typ PmXO_3 . Radiochim. Acta **7**, 50 (1967).
- 181) — — Die Chemie des Promethiums VI. Kristallines Promethium(III)-hydroxid. Radiochim. Acta **7**, 72–74 (1967).
- 182) —, *V. Wishnevsky, V. Scherer u. M. van Ghemen*: Die Chemie des Promethiums VII. Wärmetönung und Gibbs-Energie der Reaktion $\text{PmCl}_3(\text{f}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{PmOCl}(\text{f}) + 2\text{HCl}(\text{g})$. Radiochim. Acta, im Druck.
- 183) —, u. *W. Ollendorff*: Die Gitterkonstanten und Raumgruppe einiger Lanthaniden(III)-oxalat-Decahydrate. Acta Cryst. **22**, 923 (1967).

- 184) —, and *N. Ter Meer*: The Unit Cells of Some Americium(III)-salts with Organic Anions. *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 3, 403 (1967).
- 185) *Wheelwright, E. J.*, and *F. P. Roberts*: Development and Demonstration of an Ion Exchange Process for Kilogram Scale Production of High Purity Promethium. Report HW-78651 REV. (Okt. 1963).
- 186) —, *D. M. Fleming*, and *F. P. Roberts*: Calorimetric Determination of the Decay Energy of Promethium 147. Report HW-77344 (30. April 1963).
- 187) —, and *T. R. Myers*: Parametric Evaluation of DTPA, EDTA, and HEDTA for Ion Exchange Purification of Promethium. Report BNWL-69 (Sept. 1965).
- 188) — The Separation of Multi-Kilocurie Quantities of Promethium 147 from Adjacent Rare Earths by Cation Exchange Chromatography. Report HW-SA-1930. (27. Juli 1960).
- 189) —, *F. P. Roberts*, *U. L. Upson*, and *L. J. Kirby*: Ion Exchange Separation of Kilocurie Quantities of High-Purity Promethium. 152nd ACS Meeting, New York, Sept. 12–16, 1966. Symposium on Lanthanide and Actinide Chemistry.
- 189a) — Ion Exchange Purification of Promethium and the Preparation of Pm_2O_3 . Proceedings, 6th Rare Earth Research Conference, Gatlinburg, Tenn. 5. Mai 1967.
- 189b) —, *F. P. Roberts*, *U. L. Upson*, *L. J. Kirby*, *T. R. Myers*, and *H. H. van Tuyl*: Ion Exchange Separation of Kilocurie Quantities of High Purity Promethium. Report BNWL-318 (Dez. 1966).
- 189c) — Preparation of ^{147}Pm Metal and Determination of the Density and Melting Point Report BNWL-959 (Jan. 1969).
- 190) *Wille, R. G.*, and *R. W. Fink*: Two New Promethium Isotopes: Cross Sections of Some Samarium Isotopes for 14,8 MeV-Neutrons. *Phys. Rev.* 112, 1950 (1958).
- 191) *Williams, R. K.*, and *D. L. McElroy*: Estimated Thermal Conductivity Values for Solid and Liquid Promethium. Report ORNL-TM-1424 (März 1966).
- 192) *Wilson, A. S.*, *F. P. Roberts*, and *E. J. Wheelwright*: Promethium Oxide Structure. *Nature* 198, 580 (11. Mai 1963).
- 193) *Winsberg, L.*: Radiochemistry of the Fission Products, Progress Report. Report CC-2310 (1. Jan. 1945).
- 194) *Wishnevsky, V.*: Über die Dampfphasenhydrolyse einiger Lanthaniden(III)-chloride. Dissertation München 1967.
- 195) *Wu, C. S.*, and *E. Segré*: Artificial Radioactivity of Some Rare Earths. *Phys. Rev.* 61, 203 (1942).
- 196) *Yntema, L. F.*: Observations on the Rare Earths XV. A Search for Element Sixty-one. *J. Am. Chem. Soc.* 46, 34 (1924).
- 197) *Zachariasen, W. H.*: Crystal Chemical Studies of the 5f-Series of Elements. XVI: Oxyfluorides XOF. *Acta Cryst.* 4, 231 (1951).
- 198) (Anonym): Pm—W-Metal Ceramic. *RIC News II*, No. 4 S. 1 (1. Dez. 1967).

Eingegangen am 21. August 1968

Probleme der Kernbrennstoffanalyse

Dr. K. H. Neeb und Prof. Dr. W. Gebauhr

Siemens Aktiengesellschaft, Kerntechnische Laboratorien, Erlangen

Inhalt

Einleitung	623
1. Chemisch-analytische Untersuchungen an unbestrahlten Kernbrennstoffen	624
1.1. Methoden zur Bestimmung von Spurenverunreinigungen	625
1.1.1. Direkte Spektralanalyse	625
1.1.2. Spektrographische Bestimmung von Verunreinigungen nach simultaner Abtrennung von der Matrix	632
1.1.3. Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Kernbrennstoffen durch Neutronenaktivierungsanalyse	639
1.1.4. Bestimmung kleiner Mengen anderer Aktiniden-Metalle in Plutonium ..	643
1.1.5. Bestimmung kleiner Sauerstoffgehalte in metallischen und carbidischen Kernbrennstoffen	649
1.1.6. Bestimmung des Stickstoffes in Kernbrennstoffen	655
1.2. Die Bestimmung der Zusammensetzung von Kernbrennstoffen	660
1.2.1. Methoden zur genauen Bestimmung der Aktiniden-Elemente	661
1.2.2. Bestimmung der Stöchiometrie von UO_2	666
1.2.3. Bestimmung der Stöchiometrie von carbidischen Kernbrennstoffen....	669
1.2.4. Untersuchung der Zusammensetzung der Mischoxide $\text{UO}_2\text{—PuO}_2$ und $\text{ThO}_2\text{—UO}_2$	671
1.3. Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Uran- und Plutonium-Brennstoffen	676
2. Analytische Untersuchungen an bestrahlten Kernbrennstoffen	683
2.1. Die Bestimmung des Kernbrennstoffabbrandes	683
2.1.1. Bestimmung des nicht gespaltenen Anteils	685
2.1.2. Bestimmung ausgewählter Spaltprodukte	686
2.2. Analytische Untersuchungen zur Ermittlung der Konversionsrate ...	699
2.2.1. Bestimmung von ^{239}Np	699
2.2.2. Bestimmung von ^{233}Pa	700
2.2.3. Bestimmung von ^{239}Pu	702
2.2.4. Bestimmung von ^{233}U	704
Literatur	704

Einleitung

Die Entwicklung der analytischen Chemie in den letzten 25 Jahren ist durch die von Kernforschung und Kerntechnik an sie gestellten Anforderungen in einem Maße beeinflusst und gefördert worden, wie kaum durch ein anderes Arbeitsgebiet vorher oder nachher.

Ausgehend von den von *Seaborg* u. Mitarb. ausgearbeiteten oder verfeinerten mikroanalytischen Techniken, die erst die Isolierung und das erste Studium der damals nur im Mikro- und Nanogrammbereich vorliegenden Transuranelemente ermöglichten, sind in relativ schneller Folge fast alle Gebiete der analytischen Chemie in Anspruch genommen worden. Heute reicht der Bogen von der Spurenanalyse bis zur Präzisionsbestimmung von Hauptbestandteilen, von der Analyse hochradioaktiver bestrahlter Kernbrennstoffe und hochtoxischer α -Strahler bis zur Bestimmung kleinster Konzentrationen an Radionukliden in Lebensmitteln. Isotopenanalysen werden ebenso benötigt wie die Ermittlung der Stöchiometrie von Verbindungen oder die Bestimmung von ausgewählten Spaltprodukten und Aktiniden-Elementen. Neben die Kernbrennstoffe sind als Analysesubstanzen zahlreiche andere Stoffe wie Strukturmaterialien, beispielsweise Zirkon und Beryllium, oder Kühlmittel getreten, von denen hier nur das Natriummetall und organische Verbindungen angeführt werden sollen. Voraussetzung war in vielen Fällen die Entwicklung bereits existierender oder die Einführung neuer Arbeitsverfahren; es soll hier nur an den bedeutenden Aufschwung der Massenspektrometrie und an die Fortschritte bei den Ionenaustausch- und Verteilungsverfahren erinnert werden. Eine Reihe von Reagenzien und Analysengeräten, die heute ihren festen Platz in der analytischen Chemie haben, verdanken ihre Entwicklung weitgehend den bei der Kernbrennstoffanalyse gestellten Anforderungen.

Die Fortschritte sind natürlich nur in entsprechend besetzten und ausgestatteten analytischen Laboratorien möglich gewesen. Die heutige Stärke der analytischen Gruppen in den großen Kernforschungszentren der USA demonstriert die Wichtigkeit, die dort diesem Arbeitsgebiet beigemessen wird. So bestand die Analytical Chemistry Division des Oak Ridge National Laboratory im Jahre 1967 aus 210 ständigen Mitarbeitern, von denen 24 den Grad eines Ph. D. und 25 den eines M. S. besaßen ¹⁾.

Dem Außenstehenden ist ein Einblick in die in diesen Laboratorien erarbeiteten Fortschritte der analytischen Chemie lange weitgehend unmöglich gewesen, da fast alle Arbeiten in geheimen Reports niedergelegt und z.T. erst mit mehrjähriger Verzögerung der Öffentlichkeit zugänglich wurden. Etwa seit Beginn der fünfziger Jahre sind die Arbeiten auch in steigendem Umfang in den analytischen Fachzeitschriften publiziert worden, jedoch spielt bis heute die Reportliteratur eine bedeutende Rolle. Ein weiteres Forum hat die analytische Chemie auf diesem Sektor in den seit 1957 jährlich stattfindenden „Conferences on Analytical Chemistry in Nuclear Reactor Technology“ in Gatlinburg, Tenn., gefunden. Der schnellste und vollständigste Überblick über die analytische Literatur auf allen Gebieten der Kernforschung und Kerntechnik dürfte heute wohl anhand der in den „Nuclear Science Abstracts“ erscheinenden Referate möglich sein.

Im Rahmen dieser Übersicht sollen einige Schwerpunkte der Analyse von Kernbrennstoffen gezeigt und diskutiert werden. Eine Aufzählung aller Verfahren und Arbeiten ist wegen des dafür erforderlichen großen Umfanges nicht möglich. Das Hauptgewicht soll auf neuere Arbeiten gelegt werden (im wesentlichen nach 1960) und unter diesen auf solche,

die uns unter verschiedenen Gesichtspunkten charakteristisch für das betr. Arbeitsgebiet erscheinen. Diese Übersicht kann und soll nur Hinweise geben. Darüber hinaus bietet sie ein Bild der Vielfalt der heutigen Anforderungen an die analytische Chemie.

1. Chemisch-analytische Untersuchungen an unbestrahlten Kernbrennstoffen

Als charakteristische Beispiele für das Gebiet der Analyse unbestrahlter Kernbrennstoffe sollen folgende Themen diskutiert werden:

Im Bereich der Spurenanalyse besteht nach wie vor starkes Interesse an der Weiterentwicklung von Verfahren zur empfindlichen und genauen Simultanbestimmung möglichst vieler Elemente sowie an Methoden, mit denen Elemente mit großem parasitärem Wirkungsquerschnitt (z. B. einige seltene Erden) entsprechend empfindlich erfaßt werden können. Dagegen dürften die Verfahren zur Einzelbestimmung von Metallspuren als weitgehend befriedigend gelöst anzusprechen sein; dementsprechend ist auch in der jüngsten Literatur die Zahl der Publikationen über derartige Verfahren gegenüber den früheren Jahren stark zurückgegangen. Eine Ausnahme macht die Bestimmung kleiner Gehalte an anderen Aktinidenelementen in Plutonium, die besonders im Zusammenhang mit der Wiederaufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe interessiert.

Bei den Brennelementen für Leistungsreaktoren spielt neben der Forderung nach nuklearer Reinheit auch die nach Langzeitstabilität und Standfestigkeit des Kernbrennstoffs und der Hüllmaterialien eine wesentliche Rolle. Beide können ungünstig beeinflußt werden u. a. durch geringe Gehalte an einigen Nichtmetallen, die im Laufe des Herstellungsganges eingeschleppt werden. Hierzu gehören z. B. Fluor, das bei den über UF_6 laufenden Anreicherungsverfahren benötigt wird, sowie Stickstoff in den oxidischen, über Ammoniumdiuranat hergestellten und Sauerstoff in den carbidischen, aus Oxid und Kohlenstoff präparierten Kernbrennstoffen. Während die Bestimmung einer Reihe von Nichtmetallen auch im unteren ppm-Bereich keinerlei Schwierigkeiten bietet, treten besonders bei der Bestimmung des Sauerstoffs und Stickstoffs einige noch nicht befriedigend gelöste Probleme bei ihrer quantitativen Abtrennung von der Matrix auf.

Sowohl auf die Stabilität als auch auf die Wärmeleitfähigkeit des Kernbrennstoffes wirkt sich die *Stöchiometrie der oxidischen und carbidischen Materialien* aus, an deren genaue Einstellung deshalb hohe Anforderungen gestellt werden müssen. Dazu kommt bei den Mischoxiden und -carbiden (z. B. $\text{UO}_2\text{—ThO}_2$ oder $\text{UO}_2\text{—PuO}_2$) die Frage der exakten Bestimmung der *Gehalte an beiden Aktinidenelementen*, die nicht nur

für die Brennelementauslegung, sondern (bes. beim System U—Pu) auch vom Kostenstandpunkt her wichtig ist. Beide Fragenkomplexe erfordern zu ihrer Lösung sehr genaue Analysenmethoden zur Bestimmung der Hauptbestandteile.

Bei *angereichertem Uran-Kernbrennstoff* und in noch stärkerem Maße bei *Plutonium* ist die genaue Kenntnis der *Isotopenzusammensetzung* für die Brennelementauslegung von entscheidender Bedeutung. Neben der Massenspektrometrie und der Spektralanalyse werden auch radiochemische Verfahren für die Isotopenanalyse eingesetzt, die in manchen Fällen Vorteile hinsichtlich Einfachheit und Schnelligkeit aufweisen.

1.1. Methoden zur Bestimmung von Spurenverunreinigungen

1.1.1. Direkte Spektralanalyse

Die spektrographische Bestimmung von Spurenverunreinigungen nach den üblichen Anregungsmethoden stößt bei der Matrix *Uran* auf Schwierigkeiten, da dieses Element infolge seines niedrigen Ionisierungspotentials von etwa 4 eV ein sehr linienreiches Spektrum mit starkem kontinuierlichem Untergrund liefert. Der Wunsch, die Vorzüge der Spektralanalyse hinsichtlich Nachweisempfindlichkeit und Schnelligkeit auch bei der Analyse von Uran ausnützen zu können, war daher schon 1941 Anlaß, nach Möglichkeiten zur Behebung dieser Schwierigkeiten zu suchen. Nach unbefriedigenden Versuchen zur fraktionierten Destillation der Verunreinigungen wurde von *Scribner* und *Mullin* ²⁾ bei der Analyse unterschiedlich reiner Uranproben eine günstige Beeinflussung der Nachweisempfindlichkeiten gewisser Elemente durch die Anwesenheit anderer Verunreinigungen festgestellt. Eine systematische Untersuchung ergab, daß von verschiedenen Gesichtspunkten her betrachtet ein Zusatz von Ga_2O_3 die günstigsten Eigenschaften aufwies. Da die Autoren für die Wirkung des Zusatzelementes ein „Mitschleppen“ der Spurenverunreinigungen bei der Verdampfung aus der Matrix annahmen, bezeichneten sie das Verfahren als „*carrier distillation-method*“; außer dieser „Trägerwirkung“ wurde auch eine Zurückdrängung der Verdampfung des Urans sowie eine Stabilisierung der Bogenentladung beobachtet. Wenn auch in der Zwischenzeit festgestellt werden konnte, daß die hauptsächliche Wirkungsweise nicht in einer „Trägerwirkung“ begründet liegt, so hat sich der Name „*carrier distillation*“ doch so eingebürgert, daß er auch hier verwandt werden soll.

Schon in der ursprünglichen Form gestattete das Verfahren die simultane Bestimmung von 33 Elementen mit Nachweisgrenzen von einigen ppm und darunter sowie einer Reproduzierbarkeit von etwa 10%. Das Verfahren ist bis heute, wenn auch teilweise in verfeinerter

Form, die Standardmethode zur Routinekontrolle der Reinheit von Kernbrennstoffen geblieben. Zur Verbesserung von Empfindlichkeit und Genauigkeit sind in der Zwischenzeit weitere carrier-Substanzen vorgeschlagen worden, von denen hier nur NaF ³⁾, AgCl ⁴⁾, AgCl—AgF ⁵⁾, NaCl ^{6, 7)}, PbF₂ ⁷⁾, Li₂CO₃ ⁷⁾ und AgCl—LiF ⁸⁾ genannt werden sollen.

Bei der simultanen Bestimmung vieler Elemente mit einem carrier wirkt sich die unterschiedliche Verdampfungsgeschwindigkeit der Elemente ungünstig auf die Analysengenauigkeit aus. Wird nämlich die übliche Anregungszeit von 25–50 sec verwandt, so verdampfen in dieser Zeit die meisten Elemente nur unvollständig und in unterschiedlichem Ausmaße aus der Matrix, so daß beim späteren Photometrieren der Analysenlinien unterschiedliche Teile der Verdampfungskurven integriert werden. Dieser Umstand erschwert besonders die wirkungsvolle Verwendung eines inneren Standards. Wird jedoch nach einem Vorschlag von *Ceccarelli* ⁹⁾ durch längere Anregung, etwa über eine Zeit von 100 sec eine quantitative Verdampfung sowohl des „carriers“ als auch der Verunreinigungen erzielt, so fallen diese Schwierigkeiten weitgehend weg. Für den größten Teil der Verunreinigungselemente (jedoch nicht für Cadmium) kann unter diesen Bedingungen der „carrier“ Ga gleichzeitig auch als innerer Standard verwandt werden, was sich in einer beträchtlichen Verbesserung der Reproduzierbarkeit gegenüber dem normalen Verfahren auswirkt.

Eine Reihe weiterer Faktoren ist von wesentlichem Einfluß auf den Ablauf der carrier distillation, wobei u. a. auch die eingesetzte *Elektrodenart* aufgrund ihrer Wärmeleitfähigkeit die Reaktion stark beeinflusst ⁸⁾. Einer der wichtigsten Punkte ist zweifellos die Frage der Vermeidung systematischer Analysenfehler durch exakte Eichung des Verfahrens. Die zuverlässigste Methode dürfte die Verwendung von chemisch vollständig analysierten Proben mit hinreichender innerer Homogenität als Eichsubstanzen sein. Da solche Proben aber nur in relativ seltenen Fällen zur Verfügung stehen, wird in vielen Laboratorien die Technik angewandt, abgemessene Mengen an Eichlösungen auf UO₂-Pulver einzutrocknen und diese bei 800–1000° C geglühten Substanzen als Eichproben zu verwenden. Da bei so hergestellten Proben die zugegebenen Verunreinigungen auf der Oberfläche der Kristallite fixiert werden, bei den Analysenproben jedoch größtenteils in den Kristalliten eingebaut sind, wird bei dieser Arbeitsweise gegen eine der Grundvoraussetzungen der Spektralanalyse verstoßen, gegen die Forderung nach weitgehender chemischer und kristallographischer Gleichheit von Eich- und Analysenprobe. Daß nämlich beträchtliche Unterschiede im Verdampfungsverhalten der einzelnen Elemente auftreten können, zeigen Untersuchungen von *Marinković* ¹⁰⁾ über matrixbedingte Effekte. So verdampfen zu UO₂ zugemischte Spuren im Lichtbogen sehr schnell und fast vollständig;

aus gleichdotierten U_3O_8 -Proben dampft dagegen nur ein kleiner Teil der zugemischten Elemente ab. Aufnahmen von Fahrdiagrammen demonstrieren, daß dieses Abdampfen im wesentlichen im ersten Stadium der Bogenanregung bei noch relativ niedrigen Bogentemperaturen erfolgt. Bei der in diesem Stadium in der Graphitelektrode ablaufenden Reduktion des vorgegebenen U_3O_8 zu UO_2 (bzw. zu einer UO_{2+x} -Phase) werden anscheinend die noch nicht verdampften Spuren in die neugeformten Kristallite eingebaut, aus denen sie dann nur noch sehr langsam ausdampfen können. Der Siedepunkt des betr. Verunreinigungselementes spielt dabei offensichtlich nur eine untergeordnete Rolle, da Cd, Pb und Ni sich fast gleich verhalten. Neuere Untersuchungen von *Birks, Weldrick* und *Thomas* ¹¹⁾ haben dagegen gezeigt, daß einige Elemente aus U_3O_8 -Matrix besser ausdampfen als aus UO_2 ; zu diesen gehören solche, deren Oxide leichter flüchtig sind als die Metalle, wie Mo, Tl, V und Ge. Anscheinend begünstigt die im Falle der U_3O_8 -Matrix weniger stark reduzierende Atmosphäre in der Graphitelektrode in manchen Fällen das Vorliegen der Oxide, während die bei der UO_2 -Matrix auftretende stark reduzierende Atmosphäre die betr. Elemente bis zum schwerflüchtigen Metall reduziert.

In die gleiche Richtung weisen Ergebnisse vergleichender Untersuchungen, bei denen außer den in konventioneller Weise hergestellten Eichproben auch solche verwandt wurden, in die die interessierenden Verunreinigungen durch Mitfällung eingebracht und die anschließend verglüht und im H_2 -Strom reduziert worden waren ¹²⁾. Da diese Art der Probenpräparation weitgehend dem Herstellungsverfahren für UO_2 entspricht, darf erwartet werden, daß auch der Einbau der Verunreinigungen in die Matrix in beiden Fällen weitgehend identisch ist. Zur Korrektur eventueller Verluste an zugesetzten Spurenbestandteilen bei den chemischen Operationen wurden diese radiochemisch nach der Isotopenverdünnungstechnik überwacht, so daß für die Dotierung eine Genauigkeit von etwa 5% erreicht wurde. Die Unterschiede im Verdampfungsverhalten am Beispiel eines Eisengehaltes von etwa 800 ppm bei Verwendung von 5% NaF als carrier zeigt sehr deutlich das in Abb. 1 dargestellte Fahrdiagramm. Bei den durch Eintrocknen von Eichlösungen erhaltenen Proben geht die Verdampfung des Eisens wesentlich schneller vor sich als bei den durch Mitfällung erhaltenen; bei einer angenommenen Belichtungszeit von 50 sec werden also in beiden Fällen völlig unterschiedliche Teile der Verdampfungskurve gemessen.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist der starke Unterschied in der Linienintensität bei gleichem Verunreinigungsgehalt. Dieser Unterschied, ausgedrückt durch das Verhältnis der Empfindlichkeitsfaktoren $k_{\text{Lösung}}$ und $k_{\text{Mitgefällt}}$ hängt nach Abb. 2 offensichtlich vom Siedepunkt des betr. Elementes ab. Während bei den leichtflüchtigen Elementen Cd

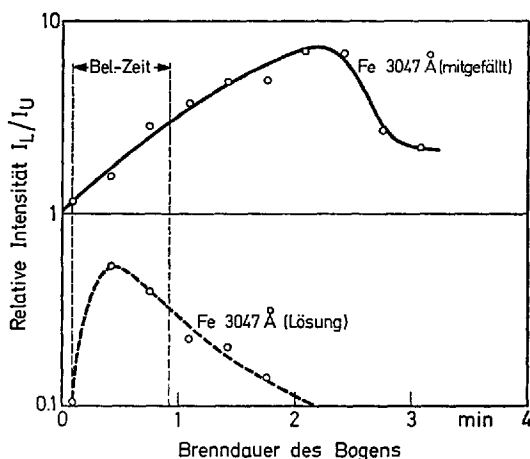


Abb. 1. Fahrtdiagramm für die Fe-Linie 3047 Å. Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf wieder, wenn die Beimengung in den Kristalliten enthalten ist, die gestrichelte Kurve, wenn die Beimengung auf der Oberfläche fixiert ist (nach ¹²⁾)

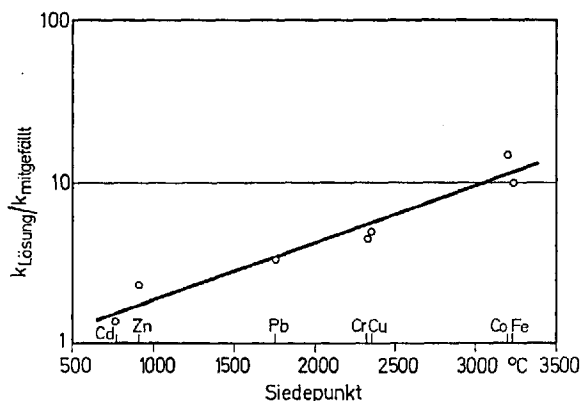


Abb. 2. Graphische Wiedergabe der Änderung von k_L/k_M in Abhängigkeit vom Siedepunkt der Elemente (nach ¹²⁾)

und Zn die beiden k -Werte noch relativ nahe beieinander liegen, weichen sie bei den schwerflüchtigen Elementen (z. B. Fe und Co) bis zum Faktor 10 voneinander ab. Sicherlich spielt bei diesen Prozessen auch die Diffusion der Spurenbestandteile aus den Kristalliten an deren Oberfläche eine Rolle; eine befriedigende Erklärung insbesondere für die Abhängigkeit der k -Werte vom Siedepunkt des betr. Elementes kann daher nicht ohne weiteres gegeben werden.

Noch stärker als bei der Urananalyse macht sich bei der direkten spektralanalytischen Untersuchung von Plutonium und dessen Verbindungen der Mangel an exakt definierten Eichproben bemerkbar. Versuche, die Analyse von PuO_2 an U_3O_8 -Proben mit bekannten Verunreinigungsgehalten zu eichen, führen nach *Kofoed* ¹³⁾ bei Cr, Cu, Ni und Mg infolge von Matrixeffekten auch dann zu fehlerhaften Ergebnissen, wenn die zu analysierenden PuO_2 -Proben mit reinem U_3O_8 verdünnt werden. Zwar lassen sich, wie *Chaput* und *Robichet* ¹⁴⁾ durch Vergleich mit Analysen nach der *graphite spark-Technik* festgestellt haben, die entstehenden Fehler innerhalb eines Fehlerfaktors von $2^{\pm 1}$ halten, eine bessere Genauigkeit ist allerdings auch durch sorgfältige Kontrolle der freien Analysenparameter nicht zu erreichen. Neben der schwerwiegenden Kontaminationsgefahr steht dieser Mangel an Eichproben vorläufig einer größeren Anwendungsbreite der carrier distillation-Methode bei Plutonium-Kernbrennstoffen im Wege.

Zahlreiche Untersuchungen haben sich mit der *Deutung* der günstigen Eigenschaften der carrier-Substanzen beschäftigt. Als Schwerpunkte sind besonders berücksichtigt worden der Einfluß auf die Verdampfung der Verunreinigungen aus der Matrix sowie die günstige Beeinflussung der Anregungsverhältnisse. Beide Effekte können bei der normalen Durchführung der carrier distillation-Methode nicht einzeln untersucht werden, vielmehr müssen dazu Verdampfung und Anregung räumlich und zeitlich voneinander getrennt werden. Entsprechende Versuche, die *Zaidel* u. Mitarb. ¹⁵⁾ sowie *Lipis* ¹⁶⁾ z. T. unter Verwendung radioaktiver Indikatoren ausgeführt haben, zeigten nur einen geringen oder überhaupt keinen verdampfungsfördernden Einfluß der „carrier“ Ga_2O_3 und AgCl , so daß von diesen Autoren die günstige Wirkung des „carriers“ ausschließlich auf den Anregungsprozeß beschränkt wird. Die eingehenderen Untersuchungen von *Pszonicki* ¹⁷⁾ haben dagegen ein etwas verwickelteres Bild ergeben: Bei Verdampfungstemperaturen in der Gegend von 2000°C destillieren viele Verunreinigungen auch ohne „carrier“-Zusatz mehr oder weniger vollständig aus der Matrix, so daß dieser hier keinen Einfluß ausüben kann. Liegen die Versuchstemperaturen jedoch wesentlich unter den zur vollständigen Verdampfung notwendigen, so können die Zusätze über thermochemische Reaktionen, z. B. durch Bildung von leichtflüchtigen Chloriden oder Fluoriden bei Fe, Al und Si zur besseren Verdampfung beitragen. Auch die oxidischen „carrier“ können in manchen Fällen, z. B. bei B und Mo durch Umwandlung der schwerflüchtigen Metalle in die leichterflüchtigen Oxide eine verdampfungsfördernde Wirkung ausüben.

Die Einflüsse der carrier-Substanzen auf die *Verhältnisse im Lichtbogen* haben *Vainstein* und *Belyaev* ¹⁸⁾ in einer klassischen Arbeit untersucht. Sie gingen dabei von der Voraussetzung aus, daß zu einer ein-

wandfreien Klärung zwei durch Zusatzelemente hervorgerufene, im Lichtbogen ablaufende Effekte voneinander getrennt werden müssen: Die durch Änderungen des Elektronengleichgewichtes hervorgerufene Variation der Lichtemission der Atome sowie die Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der angeregten Atome in der Bogenstrecke. Für die Untersuchung des zweiten Effektes setzten sie eine gammagraphische Methode ein, bei der die γ -strahlenden, dem U_3O_8 mit etwa 500 ppm zugegebenen Leitisotope in der Bogenstrecke mit einer Lochkamera lokalisiert werden. Zur Erzielung einer für die Auswertung ausreichenden γ -Belichtung müssen recht hohe Aktivitäten der einzelnen Leitisotope (400–600 mCi) eingesetzt werden, was eine Fernbedienung der gesamten Bogenanordnung hinter Bleiabschirmungen erfordert. Trotz dieser hohen Aktivitäten sind Belichtungszeiten von 10–20 min notwendig, so daß die resultierenden Gammagraphien einen Mittelwert über die gesamte Expositionszeit darstellen. Sie zeigen jedoch sehr deutlich folgende Tatbestände auf:

Die räumliche *Verteilung der Atome in der Bogenstrecke* kann von Element zu Element sehr verschieden sein; die Abb. 3 zeigt diese Verteilung für vier ausgewählte Elemente. Solche mittlerer Flüchtigkeit wie Sb und Ga zeigen ein deutliches Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Bogenstrecke, bei Ga tritt eine glockenförmige symmetrische Verteilung auf. Bei schwerflüchtigen Elementen wie Ta

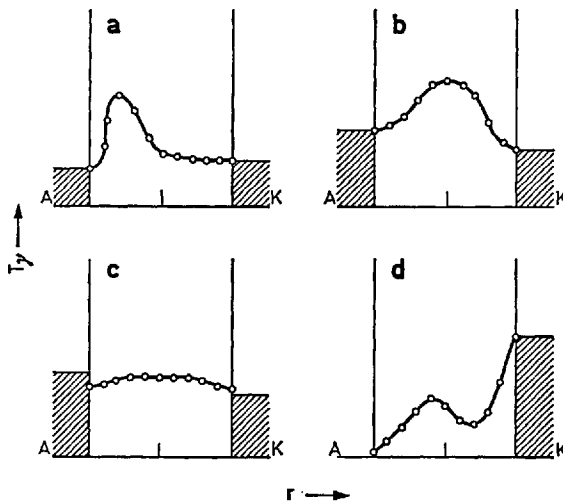


Abb. 3 a-d. Räumliche Verteilung verschiedener Elemente im Gleichstrombogen bei der Verdampfung aus U_3O_8 . a) Antimon, b) Gallium, c) Tantal, d) Natrium, A-Anode, K-Kathode (nach ¹⁸⁾)

wird keine bevorzugte Zone beobachtet, während das leichtflüchtige Na stark in der Kathodenschicht konzentriert ist. Liegen nun Elemente mit unterschiedlicher Verteilung gemeinsam in der Bogenstrecke vor, so zwingt der in größerer Menge vorliegende Partner dem anderen seine Verteilung auf. In Abb. 4 wird dies am Beispiel von etwa 500 ppm Sb neben steigenden Mengen Ga (vorgegeben als Ga_2O_3 in U_3O_8) gezeigt. Diese durch Ga erzwungene symmetrische Verteilung ist aber für einen längeren Aufenthalt des betr. Verunreinigungselementes in der Bogenstrecke sehr günstig, was wiederum eine bessere Anregung, d.h. eine verstärkte Lichtemission und eine bessere Nachweisgrenze zur Folge hat. Die Beeinflussung der Verteilung im Bogen erklärt auch, warum die meisten „carrier“ keine selektive Wirkung auf einige wenige Elemente ausüben, sondern simultan fast alle Verunreinigungselemente beeinflussen. Während die Verteilung eines Elementes von seiner Konzentration

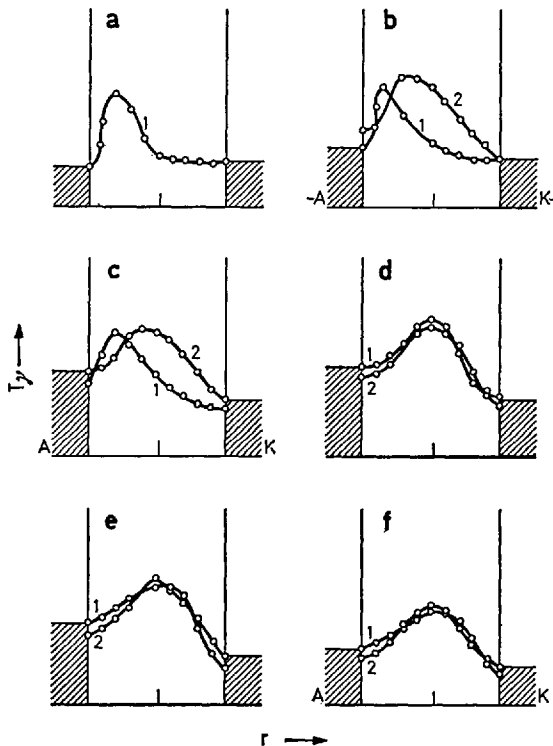


Abb. 4 a-f. Räumliche Verteilung von Antimon (1) und Gallium (2) im Bogen bei Proben mit unterschiedlichem Gehalt an Ga_2O_3 -carrier. a) kein Ga_2O_3 , b) 0,1% Ga_2O_3 , c) 0,5% Ga_2O_3 , d) 1% Ga_2O_3 , e) 2% Ga_2O_3 , f) 3% Ga_2O_3 , A-Anode, K-Kathode (nach ¹⁸⁾)

nur geringfügig beeinflusst wird, ist sie stark von seiner Verbindungsform abhängig. Das zeigt Abb. 5 am Beispiel verschiedener Verbindungsformen des Silbers; die auftretenden Unterschiede erklären deutlich, warum nur bestimmte Verbindungen gewisser Elemente als „carrier“ geeignet sind.

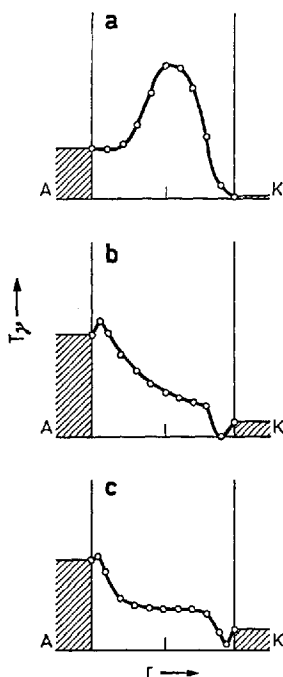


Abb. 5 a-c. Räumliche Verteilung von Silber im Gleichstrombogen bei seiner Verdampfung aus U_3O_8 nach Vorgabe als AgCl (a), Ag-Metall (b) und Ag_2O (c), A-Anode, K-Kathode (nach ¹⁸⁾)

Wenn auch der eigentliche Grund für diese gegenseitige Beeinflussung der Verteilung noch ziemlich ungeklärt erscheint, so haben diese Arbeiten von *Vainstein* und *Belyaev* doch weitgehend den Wirkungsmechanismus der carrier-Substanzen aufgedeckt. Die Experimente sind gleichzeitig ein sehr instruktives Beispiel dafür, wie schwierige Fragen mit den modernen Hilfsmitteln der Analyse erfolgreich angegangen werden können.

1.1.2. Spektrographische Bestimmung von Verunreinigungen nach simultaner Abtrennung von der Matrix

Der Einfachheit und Schnelligkeit der direkten Spektralanalyse stehen zwei schwerwiegende Nachteile gegenüber. Es ist dies einmal die *Konta-*

minationsgefahr besonders bei der Untersuchung hochtoxischer Substanzen wie Plutonium, die oft zu großem apparativem Aufwand zwingt. Zum anderen läßt sich die *Nachweisgrenze* im allgemeinen nicht durch einfache Vergrößerung der Einwaage verbessern, man bleibt in den meisten Fällen an relativ geringe Probenmengen der Größenordnung 100 mg gebunden. Dieser Nachteil ist besonders dann bedeutungsvoll, wenn es sich um die Bestimmung von Elementen mit hohen parasitären Wirkungsquerschnitten handelt, wie der Seltenen Erden. Beide Störungen lassen sich durch eine der Bestimmung vorangehende Abtrennung der Verunreinigungen von der Matrix umgehen. Das dabei anzuwendende Abtrennungsverfahren muß allerdings die quantitative Isolierung möglichst vieler Verunreinigungselemente in einem Arbeitsgang ermöglichen, es muß andererseits auch weitgehend blindwertfrei durchzuführen sein.

Besonders vom Gesichtspunkt der Blindwertfreiheit her sind die *trockenen Abtrennungsverfahren* vorteilhaft. Bei ihnen wird im allgemeinen eine Vorverdampfung in einer geschlossenen Apparatur vorgenommen, in die Probemengen bis zu einigen g eingesetzt werden können; die aus der Matrix ausdampfenden Verunreinigungen werden auf einem gekühlten Metall- oder Graphit-Finger kondensiert, der dann als Elektrode in eine Bogen- oder Funkenentladung eingesetzt wird. Bei der von *Geilmann* ¹⁹⁾ vorgeschlagenen Technik der Verdampfung bei niedriger Temperatur (1000–1200° C) im Wasserstoff- oder Sauerstoff-Strom, die sich durch besondere apparative Einfachheit auszeichnet, können allerdings nur relativ leichtflüchtige Elemente wie Cd, Zn, Pb, Tl bestimmt werden, diese aber mit sehr guten Nachweisgrenzen der Größenordnung 0,01 ppm. Eine wesentlich größere Anwendungsbreite haben die von *Mandelstam* u. Mitarb. ²⁰⁾ sowie von *Zaidel* u. Mitarb. ²¹⁾ entwickelten Hochtemperaturverfahren, bei denen die Vorverdampfung bei 1800–2000° C entweder in Luft oder im Vakuum vorgenommen wird und die besonders zur Untersuchung thermisch so stabiler Verbindungen wie der Oxide von Uran, Thorium und Plutonium geeignet sind; sie werden teils mit, teils ohne Zusatz verdampfungsfördernder Substanzen ausgeführt. Untersuchungen mit radioaktiven Indikatoren ¹⁶⁾ haben gezeigt, daß bei einer Verdampfung bei 1800° C im Vakuum innerhalb von 2,5 min folgende Anteile von 1 ppm vorgegebener Verunreinigungen auf dem Kühlfinger abgeschieden werden: Bi, Sb, Cd, Tl und Zn praktisch quantitativ, Na und K zu etwa 95%, Ni zu etwa 62% und Ba zu etwa 5%. Dabei sind diese Werte weitgehend unabhängig davon, ob als Matrix ThO₂, U₃O₈ oder PuO₂ eingesetzt werden. Daher können in vielen Fällen die Eichkurven von einer Matrix zur anderen übertragen werden. So lassen sich für die Analyse von PuO₂ Eichkurven verwenden, die mit ThO₂ aufgestellt wurden ²²⁾. Eingehende Untersuchungen von *Mainka* ²³⁾ haben diese Konvertierbarkeit der Eichkurven auch für UO₂-PuO₂-Schnellbrüter-

brennstoffe bestätigt, wenn bei der Vorverdampfung mit Temperaturen um 1800° C gearbeitet wird. Vergleichende Bestimmungen nach Vorverdampfung und nach nasser Abtrennung haben zu gut übereinstimmenden Ergebnissen mit Genauigkeiten von $\pm 20\%$ geführt. Infolge ihrer geringen Blindwertgefährdung sind die trockenen Verfahren besonders vorteilhaft für die Bestimmung häufiger Verunreinigungselemente wie Zn, Fe, Cu und andere. Auch zeichnen sie die Einfachheit der Durchführung und der geringe Arbeitsaufwand gegenüber den nassen Verfahren aus.

Demgegenüber gestatten die *nassen Abtrennungsverfahren* bei Ausnützung einiger typischer Reaktionen der Aktinidenelemente eine simultane Abtrennung fast aller Verunreinigungselemente, sie sind demnach meist gut geeignet für empfindliche Übersichtsanalysen. Die Fällung der Matrix ist i. a. wegen der Gefahr des Mitreißens von Spurenverunreinigungen nicht als Abtrennungsverfahren geeignet, jedoch wird gelegentlich ihre erfolgreiche Anwendung beschrieben. So haben *Karabash* u. Mitarb. ²⁴⁾ Thorium als Oxalat oder als Peroxid gefällt und im Filtrat etwa 20 Elemente spektrographisch bestimmt. Da die Fällungen nur einen Anreicherungsfaktor von 10–20 erbringen, sind die abgetrennten Verunreinigungen noch mit relativ großen Mengen Th vergesellschaftet, so daß für die Bestimmung nur die Bogenanregung infrage kommt. Relativ oft wird dagegen zur Abtrennung der Seltenen Erden aus Uran die Mitfällung der Spuren an geeigneten Trägern wie LaF_3 , YF_3 oder ThF_4 angewandt ²⁵⁾. Ein Nachteil dieser Verfahren ist jedoch die ungünstige Beeinflussung der nachfolgenden spektrographischen Bestimmung schon durch geringe mitgefällte Uranmengen, so daß bei höheren Ansprüchen an die Empfindlichkeit eine zusätzliche Reinigung des Niederschlages durch Umfällung oder Extraktion notwendig wird.

Bessere Trennungen lassen sich dagegen durch *extraktive Abtrennungsverfahren* erreichen. Eines der ersten in der Urananalyse eingesetzten Extraktionsmittel ist das Tri-n-butylphosphat gewesen, das bei geeigneten Bedingungen eine weitgehend selektive Abtrennung des Urans gewährleistet ²⁶⁾. Daneben werden besonders zur Isolierung der Seltenen Erden auch längerkettige aliphatische Amine wie Triisooctylamin gelöst in Toluol herangezogen ^{27, 28)}.

Wesentlich größere Bedeutung haben die Extraktionsverfahren in der *Plutonium-Analyse* erlangt, deren erstes die Abtrennung der Matrix durch Extraktion mit Cupferron-Chloroform aus salzsaurer Lösung gewesen ist ²⁹⁾. Noch breiter anwendbar ist jedoch die Extraktion mit Thenoyltrifluoraceton (TTA), mit dem aus saurer Lösung nur Pu(IV), nicht dagegen Pu(III) extrahiert wird. Auf dieser Tatsache hat *van Tuyl* ³⁰⁾ ein Trennschema aufgebaut, das praktisch eine Gesamtanalyse von Plutonium-Proben ermöglicht: Aus der 6 N salzsaurer, zur Reduktion des Pu(IV) zu Pu(III) mit Hydroxylamin behandelten Pu-Lösung

werden die unter diesen Bedingungen extrahierbaren Elemente (vgl. Tab. 1) teils mit Methylisobutylketon, teils mit einer Lösung von TTA in Methylisobutylketon ausgeschüttelt; nach Oxydation der wäßrigen Phase mit Salpetersäure wird dann Pu(IV) mit einer Lösung von TTA in Methylisobutylketon extrahiert. Die organische Phase der ersten Extraktion sowie die wäßrige Phase der zweiten Extraktion werden dann nach der copper spark-Methode untersucht. Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, lassen sich etwa 60 Elemente praktisch quantitativ abtrennen. Für spezielle Zwecke kann zur Abkürzung des Verfahrens auf einen der Extraktionsschritte verzichtet werden, jedoch muß dann natürlich in Kauf genommen werden, daß der Kreis der erfaßbaren Elemente geringer wird. So kann z.B. nach dem von *Chaput* und *Robichet* ¹⁴⁾ vorgeschlagenen Verfahren der Abtrennung des Pu(IV) mit TTA-Xylol der Fe-Gehalt nicht bestimmt werden, dessen Kenntnis zur Erkennung von Korrosionen in den Wiederaufbereitungsapparaturen oft von Interesse ist.

Tabelle 1. Verteilung von Verunreinigungselementen bei der TTA-Abtrennung nach ³⁰⁾

Mit TTA-Methylisobutylketon extrahierbare Elemente				
As(III)		Ga	Mo(III), (V), (VI)	Sn(II), (IV)
Au(III)		Ge	Pt(II)	Te(IV)
Nb(V)		Hf	Re(VII)	Tl(III)
Fe(II), (III)		In	Sb(III)	W(VI)
				Zr
In der wäßrigen Phase verbleibende Elemente				
Ag	Cr(III)	Li	Pr	Sr
Al	Cs	Lu	Pt(IV)	Ta
As(V)	Dy	Mg	Rb	Th
B	Er	Mn(II)	Rh(III)	Tm
Be	Eu	Na	Ru(III), (IV)	
Bi	Gd	Nd	Sb(V)	U(IV), (VI)
Ca	Ho	Ni	Sc	V(III), (IV), (V)
Cd	K	Os(III), (IV)	Se(IV)	Y
Ce(III)	La	P	Si	Yb
Co		Pb(II)	Sm	Zn

Darüber hinaus findet TTA wegen seiner Trennschärfe auch Anwendung zur Isolierung von Spuren Mengen Seltener Erden, insbesondere zu deren Abtrennung von Thorium ^{27, 28, 31)}, das aus schwach sauren Lösungen vom pH 1–2,5 mit Benzol oder Xylol als Verdünnungsmittel extrahiert werden kann, während sich die Lanthaniden erst bei pH-Werten um 5 extrahieren lassen.

Ebenso elegante, jedoch weniger kontaminationsgefährdete Abtrennungen sind auch mit *chromatographischen und Ionenaustauschverfahren* möglich, die schon recht frühzeitig für die Reinheitsanalyse von Plutonium entwickelt und benutzt worden sind. Im allgemeinen wird dabei die Eigenschaft des Pu(IV) ausgenützt, in stark salpetersauren Lösungen anionische Nitratkomplexe zu bilden, die an Anionenaustauschern wie Dowex-1 adsorbiert werden ^{32, 33}). Beim Nachwaschen mit 7,2 N Salpetersäure gehen folgende Verunreinigungselemente quantitativ in das Eluat:

Al, Sb, As, Ba, Bi, B, Cd, Ca, Ce, Cr, Co, Cu, Ga, Au, In, Ir, Fe, La, Pb, Li, Mg, Mn, Hg, Mo, Nd, Ni, Os, Pt, Rh, Ru, Sc, Si, Ag, Sr, S, Ta, Tl, Ti, W, U, V, Y, Zn, Zr sowie 70% des vorgegebenen Pd und 3% des vorgegebenen Sn.

Anschließend an diese Trennung kann auch Pu mit 0,36 N Salzsäure, die 0,01 N an Flußsäure ist, mit einer Ausbeute von über 99,9% eluiert werden, so daß in dieser Fraktion eine genaue Pu-Bestimmung möglich ist. Auch aus der üblicherweise nach dem Auflösen von Pu-Metall vorliegenden stark salzsauren Lösung läßt sich die Abtrennung direkt vornehmen ³⁴); nach der Auflösung der Probe in 15 ml 12 N Salzsäure + 1 ml konz. Salpetersäure kann die Lösung über mit konz. Salzsäure vorbehandeltes Dowex-1 gegeben werden. Durch Elution mit Salzsäure fallender Konzentration (12–6 N) und anschließend mit 8 N Salpetersäure lassen sich im wesentlichen die schon oben erwähnten Elemente abtrennen. Die gleiche Arbeitstechnik läßt sich auch zur Isolierung von Verunreinigungen aus Uran anwenden: U(VI) bildet in stark salzsaurer Lösung anionische Chlorkomplexe, die in 12–5 N Salzsäure an Dowex-1 adsorbiert werden. Nach Aufgabe der Analysenlösung in 12 N Salzsäure auf den Anionenaustauscher und Auswaschen mit Salzsäure fallender Konzentration (12–5 N) eluiert man Uran mit 1 N Salzsäure, daran anschließend die sehr stark gebundenen Elemente wie Cd und Zn mit sehr verdünnter Salzsäure bzw. mit Wasser. Unter den erwähnten Bedingungen weisen einige wichtige Verunreinigungen (z.B. Fe) allerdings dem Uran so ähnliche Verteilungsfaktoren auf, daß sie nicht isoliert werden können. Eine ähnliche Technik läßt sich auch zur Abtrennung von Spurenverunreinigungen aus Neptunium anwenden ³⁵). Das durch Behandeln der verdünnt salpetersauren Probenlösung mit Hydrazin und Amidosulfonsäure erhaltene Np(IV) wird aus salpetersaurer Lösung quantitativ an Dowex-1 adsorbiert und von den durchlaufenden Verunreinigungen getrennt.

Auch für die Abtrennung von *Spuren Seltener Erden* aus den Aktinidenelementen sind spezielle *Ionenaustauschverfahren* entwickelt worden. So läßt sich aus verdünnt salpetersaurer, NH₄SCN enthaltender Lösung Uran als anionischer Thiocyanatkomplex an Dowex-1 adsorbieren.

ren, während die Lanthaniden mit 0,5%iger Schwefelsäure ausgewaschen werden können ³⁶⁾. Auch durch die Adsorption des Urans aus 8 N Salzsäure an einen Anionenaustauscher läßt sich eine befriedigende Trennung erzielen; mit dieser Technik wurden die Lanthaniden in thermischem Brutbrennstoff entstammendem $^{233}\text{UO}_2$ analysiert ¹¹⁾. Zur Isolierung der Seltenen Erden aus Thorium läßt sich die Eigenschaft des Thoriums ausnutzen, in 8 N Salpetersäure Nitratkomplexe zu bilden, die von Dowex-1 adsorbiert werden ³⁷⁾. Bei hohen Anforderungen an die Bestimmungsempfindlichkeit können Störungen der spektrographischen Bestimmung durch unvollständig abgetrenntes U, Th oder sonstige Schwermetalle auftreten, durch die Linienkoinzidenzen oder verstärkter Untergrund verursacht werden. Zur zuverlässigen Ausschaltung dieser Störung kann ein zweiter, dem Ionenaustauscher vorangehender oder nachfolgender Trennungsschritt eingeschaltet werden, als welcher eine Mitfällung an YF_3 ³⁸⁾ oder eine Extraktion der Aktiniden-Reste mit TBP aus nitrat-haltiger Lösung ³⁹⁾ vorgeschlagen worden sind. Mit diesen Techniken gelingt es, bei Verwendung von 10–50 g Probematerial Nachweisgrenzen für die Seltenen Erden von 0,1–0,01 ppm zu erreichen.

Anstelle des Ionenaustausches wird in manchen Fällen auch die *Verteilungschromatographie* eingesetzt. Meistens nutzt man hierbei die Tatsache aus, daß Uran und Thorium aus salpetersaurer, Diäthyl- oder -propyläther enthaltender Lösung an Cellulosebrei nicht adsorbiert werden, im Gegensatz zu den meisten anderen Elementen, darunter auch den Seltenen Erden. Diese Technik hat daher besondere Vorteile, wenn die Nachweisgrenzen durch Vergrößerung der Probeneinwaage auf 20–50 g verbessert werden sollen. Die auf der Cellulosesäule festgehaltenen Elemente können anschließend mit verd. Salpetersäure ³¹⁾, mit einer Lösung von KSCN in Methanol-Äther, teils auch mit acetonischer Salzsäure ⁴⁰⁾ eluiert werden; es ist auch möglich, die Cellulosefüllung nach dem Auswaschen des Urans zu veraschen und den Ascherückstand spektrographisch zu untersuchen ^{41, 42)}. Durch diese Reaktionen wird die Uran-Matrix selbst bei Einwaagen von 50 g so vollständig abgetrennt, daß die spektrographische Bestimmung von ng-Mengen an Verunreinigungen störungsfrei abläuft. Einwaagen bis zu 500 g Uran sind möglich wenn eine Feinreinigung des Konzentrates durch Mitfällung z.B. der Seltenen Erden an Ca-Oxalat vorgenommen wird ⁴¹⁾. Die Abtrennung der Thorium-Matrix ist weniger vollständig, so daß ggfs. eine Feinreinigung des Konzentrates, etwa durch Extraktion der Th-Reste aus dem salpetersauren Eluat mit TTA-Xylol ³¹⁾ vorgenommen werden muß. Untersuchungen mit radioaktiven Tracern haben gezeigt, daß ppb-Gehalte an In, Zn, Co, Cu, Cr, Mn, Fe, Ag, Cd, Ba, Sr, Sb und Cs aus 50 g Uranyl nitrat quantitativ durch Verteilungschromatographie abgetrennt werden können ⁴⁰⁾. Bei geeigneter spektrographischer Endbestim-

mung lassen sich noch 0,5 ppb Yb und Sc, 2 ppb Dy, Er, Eu und Y sowie 5 ppb der anderen Seltenen Erden sowie von Cd erfassen ⁴²⁾.

Eine in neuerer Zeit in steigendem Maße auch in der Kernbrennstoffanalyse eingesetzte chromatographische Technik ist die *Extraktionschromatographie* (reversed-phase partition chromatography). Bei dieser Technik wird bekanntlich eine organische, mit dem zu analysierenden Element reagierende Substanz auf einer stationären inerten Phase (meist Poly-trifluorchloräthylen oder Teflon) adsorbiert, die die Untersuchungssubstanz enthaltende mobile Phase (Probenlösung) wird dann über die so vorbereitete Säule gegeben. Bei Verwendung einer mit TBP gesättigten Kel-F-Säule und einer 5–8 N salpetersauren Probenlösung wird Uran quantitativ auf der Säule adsorbiert, während die meisten Verunreinigungselemente in den Durchlauf gehen. Praktisch quantitative Ausbeuten werden erhalten für Al, As, Ba, Bi, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, In, La, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, Re, Sc, Ti, W, V, Zn; Zr und Nb können mit einer Salpetersäure-Flußsäure-Mischung eluiert werden ^{43, 44)}, Uran läßt sich schließlich mit Wasser von der Säule waschen. Zur Abtrennung der Verunreinigungen aus Uran, Thorium und Plutonium enthaltenden Mischkernbrennstoffen ist dieses elegante Verfahren nicht geeignet. Für solche Substanzen hat Huff ⁴⁵⁾ daher eine Kombination von Extraktionschromatographie und Ionenaustausch vorgeschlagen. Die von ihm beschriebene Säule ist im oberen Teil mit Dowex-1 gefüllt, an dem aus der 8 N salpetersauren Probenlösung Pu(IV) und Th(IV) adsorbiert werden. An dem im unteren Teil der Säule enthaltenen TBP-gesättigten Poly-trifluorchloräthylen wird U(VI) festgehalten, so daß das 8 N salpetersaure Eluat praktisch frei von Actinidenmetallen ist. Fast alle gängigen metallischen Verunreinigungen einschließlich der Seltenen Erden, jedoch nicht Hf und Zr, lassen sich mit dieser Technik isolieren.

Die an die nassen Abtrennungsverfahren anschließende *Bestimmung* kann prinzipiell mit jeder geeigneten Analysenmethode vorgenommen werden; im Interesse einer simultanen Durchführung der gesamten Analyse wird man meist einer spektrographischen Methode den Vorzug geben. Da bei den meisten dieser Abtrennungsverfahren die interessierenden Verunreinigungen weitgehend frei von Ballastsubstanzen anfallen, läßt sich die Funkenanregung anwenden. Vor allem sind es die sog. copper spark- und graphite-spark-Techniken, die in bezug auf Einfachheit und Genauigkeit manche Vorzüge gegenüber der Bogenanregung aufweisen. Daneben findet in neuerer Zeit auch die direkte Untersuchung der Endlösungen mit der Atomabsorptionsspektrometrie stärkere Verbreitung. In allen Fällen handelt es sich bei diesen Endbestimmungen um allgemein übliche und bekannte Techniken, die keiner Diskussion bedürfen.

1.1.3. Bestimmung von Spurenverunreinigungen in Kernbrennstoffen durch Neutronenaktivierungsanalyse

Die Neutronenaktivierungsanalyse, die heute wohl als die leistungsfähigste Methode zur Untersuchung hochreiner Substanzen angesprochen werden darf, hat sich in der Kernbrennstoffanalyse bislang nicht recht durchsetzen können. Schuld daran dürfte wohl sein, daß die bei der Neutronenbestrahlung speziell des Urans entstehenden Transuran- und Spaltproduktaktivitäten i. a. um mehrere Größenordnungen höher liegen als die zu bestimmenden Verunreinigungsaktivitäten. Zwar sind nur in relativ seltenen Fällen die durch Kernspaltung gebildeten Isotopen identisch mit denjenigen, die für die aktivierungsanalytische Bestimmung des betr. Elementes von Bedeutung sind; in zahlreichen Fällen dagegen komplizieren sie die Strahlungsmessung ihrer durch (n, γ) -Reaktion gebildeten Isotope und können zur Verschlechterung der Nachweisgrenzen Anlaß geben (vgl. die von *Gebauhr* ⁴⁶⁾ gegebene Zusammenstellung).

Handelt es sich um die Bestimmung nicht zu kleiner Gehalte von Elementen, die außerhalb des etwa durch die Ordnungszahlen 30 und 65 begrenzten Bereiches merklicher Spaltausbeuten liegen, so kann die Neutronenaktivierung im Kernreaktor ohne vorhergehende Isolierung der Spuren von der Matrix vorgenommen werden. *Abdel-Rassoul, Wahba* und *Abdel-Aziz* ⁴⁷⁾ haben diese Technik für die Bestimmung von Cr, Fe, Co und Zn in Uranmaterialien im Konzentrationsbereich von etwa 1 ppm bis einigen hundert ppm angewandt. Ist man jedoch daran interessiert, die guten Bestimmungsempfindlichkeiten der Neutronenaktivierungsanalyse auch voll auszunützen, so ist eine der Bestrahlung vorangehende Entfernung der Matrix unumgänglich. Die an die hierfür verwendete Abtrennungsmethode gestellten Forderungen hinsichtlich Blindwertfreiheit gehen wegen der besseren Empfindlichkeiten wesentlich über die für die spektrochemische Abtrennung notwendigen hinaus. Speziell bei der Bestimmung von Elementen über (n, γ) -Radionuclide, die gleichzeitig durch die Kernspaltung mit hoher Ausbeute gebildet werden (z. B. Bestimmung von La über ^{140}La), wird außerdem ein sehr hoher Dekontaminierungsfaktor für die Abtrennung des Urans in der Größenordnung 10^6 – 10^8 verlangt.

Das die gestellten Anforderungen wohl am meisten befriedigende Vorabtrennungsverfahren ist der *Ionenaustausch*, wenngleich auch hier bislang noch kein Verfahren zur simultanen Isolierung aller interessierenden Spurenverunreinigungen mit der notwendigen Trennschärfe bekannt wurde. *Kosta* und *Cook* ⁴⁸⁾ haben daher jeweils einige der zu bestimmenden Elemente in Gruppen zusammengefaßt und für ihre Isolierung den Anionenaustausch aus salz- bzw. schwefelsaurer Lösung sowie den Kationenaustausch eingesetzt. Das von ihnen für die Bestimmung von Spuren Th, La, Cr, Cu, Co, Mn, Na, W und Mo entwickelte Trennschema

ist in der Tabelle 2 wiedergegeben; es gestattet bei geeigneten Bestrahlungsbedingungen, Nachweisgrenzen im unteren ppb-Bereich ohne größere Schwierigkeiten zu erzielen. Auch bei diesen niedrigen Konzentrationsbereichen überschreiten die Fehlerbreiten kaum Werte von 20% (2σ).

Auch für die aktivierungsanalytische Bestimmung kleiner Gehalte an Lanthaniden in Uranverbindungen läßt sich nach *Vobecký, Maštálka* und *Mareček* ⁴⁹⁾ die Vorabtrennung durch Ionenaustausch mit Vorteil verwenden. Die sehr geringen zu erwartenden Lanthanid-Konzentrationen erfordern eine besonders saubere Abtrennung des Urans. Nach einem ersten Trennschritt durch Adsorption des sechswertigen Urans aus 9 N salzsaurer Lösung an einem Anionenaustauscher werden die schwerlöslichen Hydroxide an $\text{Al}(\text{OH})_3$ mitgefällt. Der Niederschlag wird nach Lösen der konz. Salzsäure nochmals durch Anionenaustausch an Dowex-1 gereinigt; die erneut an $\text{Al}(\text{OH})_3$ mitgefällten Lanthaniden werden dann 20 h im Kernreaktor bestrahlt. Nach Isolierung der Lanthaniden aus der aktivierten Oxidprobe durch Mitfällung mit LaF_3 werden diese nach dem von *Nervik* ⁵⁰⁾ beschriebenen Verfahren durch Kationenaustausch an Dowex-50 mit Gradientenelution aufgetrennt; als Elutionsmittel wird α -Hydroxyisobuttersäure verwandt. Bei Kernbrennstoffen mit höheren Thoriumgehalten muß dieses vor der Bestrahlung noch gesondert abgetrennt werden; ein befriedigendes Verfahren hierfür ist seine Mitfällung an $\text{Zr}(\text{JO}_3)_4$. Bei Einsatz von etwa 25 g U und einer 20 Std langen Bestrahlung bei $1 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ konnten mit dem beschriebenen Verfahren noch $4 \cdot 10^{-12}\%$ Dy, $1 \cdot 10^{-10}\%$ Eu, $4 \cdot 10^{-9}\%$ Sm und $1 \cdot 10^{-8}\%$ La bestimmt werden; die Nachweisgrenze für Gd unter diesen Bedingungen liegt bei 10⁻⁷%.

Störungen der Bestimmung durch nichtabgetrennte kleine Uranmengen können durch sorgfältige meßtechnische Untersuchungen der Endpräparate leicht aufgedeckt werden. Das bei der Neutronenaktivierung aus ^{238}U gebildete ^{239}Np begleitet nämlich bei der weiteren Auftrennung die Lanthaniden und wird bei der Gradientenelution vor diesen eluiert. Außerdem treten in einem solchen Falle eine Reihe von durch Kernspaltung entstandenen Radioisotopen der Lanthaniden-Elemente auf, die nicht durch (n, γ)-Reaktion gebildet werden können und sich daher als Indikator für das in der Bestrahlungsprobe noch vorliegende ^{235}U eignen.

Ein gewisser Nachteil der erwähnten *Probenvorbereitung* liegt in der zeitraubenden und umständlichen Eintrocknung der bei der Abtrennung des Urans anfallenden Eluate. Eine elegante Alternativlösung hierzu ist von *Ruf* und *v. Baeckmann* ⁵¹⁾ im Zusammenhang mit der Bestimmung von Iridium-Spuren in Uran vorgeschlagen worden. Im Gegensatz zu den vorstehend erwähnten Verfahren werden hier die Versuchsbedingungen so gewählt, daß das zu bestimmende Element an dem in einem Quarz-

Tabelle 2. Trennungsgänge zur aktivierungsanalytischen Bestimmung von Verunreinigungen in Uran nach 48)

Bestimmung von Cr, La, Th (^{233}Pa)			Bestimmung von Cu, Co, Mn, Na		Bestimmung von Mo, W	
Uran adsorbiert 233Pa Organische Phase 51Cr Wäßrige Phase 140La	Uran-Lösung 8 N salzsauer	Uran-Lösung 0,05 N schwefelsauer	Uran-Lösung 0,05 N schwefelsauer	Uran-Lösung 0,1 N salpetersauer	Uran-Lösung 0,1 N salpetersauer	Uran-Lösung 0,1 N salpetersauer
	Anionenaustauscher Dowex 2, Cl-Form	Anionenaustauscher Dowex-2, Sulfat-Form	Anionenaustauscher Dowex-2, Sulfat-Form	Anionenaustauscher Dowex-50, H-Form	Anionenaustauscher Dowex-50, H-Form	Anionenaustauscher Dowex-50, H-Form
	Durchlauf, eindampfen Neutronenaktivierung	Durchlauf, Eindampfen Neutronenaktivierung	Durchlauf, Eindampfen Neutronenaktivierung	Durchlauf, eindampfen Neutronenaktivierung	Durchlauf, eindampfen Neutronenaktivierung	Durchlauf, eindampfen Neutronenaktivierung
	Zugabe von Ca-, Cr-, Fe-Träger Hydroxidfällung Zentrifugieren	Zugabe von Cu-, Co-, Mn-, Na-Träger auf 8 N salzsauer einstellen	Zugabe von Cu-, Co-, Mn-, Na-Träger auf 8 N salzsauer einstellen	in 0,5 N Salzsäure lösen mit H ₂ O ₂ oxydieren	in 0,5 N Salzsäure lösen mit H ₂ O ₂ oxydieren	in 0,5 N Salzsäure lösen mit H ₂ O ₂ oxydieren
	Niederschlag lösen in 8 N Salzsäure	Anionenaustauscher Dowex-2, Cl-Form	Anionenaustauscher Dowex-2, Cl-Form	Anionenaustauscher Dowex-2, Cl-Form	Anionenaustauscher Dowex-2, Cl-Form	Anionenaustauscher Dowex-2, Cl-Form
Durchlauf mit Perchlorsäure oxydieren mit Äthylacetat extrahieren		Durchlauf γ-spektro- metrische Messung 56Mn 24Na 64Cu 60Co	Säule fraktionierte Elution mit verd. Salzsäure	Säule γ-spektrometrische Messung 99Mo 187W	Säule γ-spektrometrische Messung 99Mo 187W	Säule γ-spektrometrische Messung 99Mo 187W

glasrohr befindlichen Anionenaustauscher adsorbiert wird und das Uran durchläuft. Nach Waschen der Austauscherfüllung und Trocknen wird das Quarzrohr an beiden Seiten der Austauscherfüllung abgeschmolzen und ohne weitere Vorbereitung zur Bestrahlung eingesetzt. Die Bestahlungseinheit hält ohne weiteres eine Bestrahlungszeit von 5 Tagen bei $10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ aus, ohne störende Mengen an Radiolyseprodukten zu bilden; die kleinste unter diesen Bedingungen bestimmbare Ir-Menge beträgt 0,6 ng. Die Anwendbarkeit dieser sehr einfachen Probenvorbereitung für die simultane Bestimmung anderer Verunreinigungen wurde noch nicht geprüft; neben der Auswahl geeigneter Bedingungen beim Ionenaustausch dürften auch die Blindwerte des Austauscherharzes eine Rolle spielen.

Die bei der Abtrennung der Uranmatrix aus der Probenlösung durch Extraktion erreichbaren Dekontaminierungsfaktoren reichen zwar i. a. nicht an die des Ionenaustausches heran, liefern aber in günstigen Fällen noch durchaus zufriedenstellende Werte. So haben *Marchardt* und *Hecht* ⁵²⁾ gezeigt, daß nach Extraktion des Urans mit Tributylphosphat-Tetrachlorkohlenstoff aus 6 N salpetersaurer Lösung und Reaktorbestrahlung der eingeeengten wäßrigen Phase ng-Mengen an Cu, Mn und Co mit einem mittleren Fehler von 3–5% bestimmt werden können.

Auch *papierchromatographische Techniken* sind zur Abtrennung des Urans geeignet; die zurückbleibenden geringen Uranmengen beschränken allerdings die Bestimmungsempfindlichkeiten für Elemente innerhalb des Bereiches hoher Spaltausbeuten beträchtlich. Bei der von *Ördögh* u. Mitarb. ^{53, 54)} angegebenen Arbeitsweise wird mit 5% Salpetersäure enthaltendem Diäthyläther absteigend chromatographiert. Eine Reihe von interessierenden Verunreinigungen verbleibt dabei quantitativ am Startpunkt; dieser Fleck wird ausgeschnitten und im Kernreaktor bestrahlt. Die dabei erhaltenen Radioisotope der Elemente Ag, Cd, Co, Ni, Fe, Cr, P, Cu, Mo, Mn und Si werden anschließend durch Fällungen und Extraktionen voneinander und von noch vorliegenden Spaltproduktaktivitäten getrennt. Bestimmungsempfindlichkeiten im unteren ppm-Bereich sind ohne Schwierigkeiten erreichbar. Eine ähnliche Arbeitsweise haben *Abdel-Rassoul* und *Wahba* ⁵⁵⁾ zur Bestimmung von ppm-Gehalten Mn, Ni und Cu in Uranverbindungen angewandt.

Die Ausführungen zeigen, daß von einer vollen Ausnützung der Möglichkeiten der Neutronenaktivierungsanalyse bei der Untersuchung von Kernbrennstoffen bisher noch keine Rede sein kann. Es ist nicht zu leugnen, daß der für eine Aktivierungsanalyse notwendige Aufwand merklich größer ist als beispielsweise für eine Spektralanalyse. Bei einer Reihe von Problemen, wie z. B. der Bestimmung der Lanthaniden mit ausreichender Empfindlichkeit, könnte sich dieser Aufwand jedoch durchaus lohnen.

1.1.4. Bestimmung kleiner Mengen anderer Aktiniden-Metalle in Plutonium

Das in den Jahren 1940—41 von *Seaborg* u. Mitarb. ⁵⁶⁾ identifizierte und erstmals näher untersuchte Plutonium ist das erste künstliche Element, das großtechnische Bedeutung erlangt hat und heute in den Wiederaufbereitungsanlagen im Tonnenmaßstab aus bestrahltem Kernbrennstoff isoliert wird. Seine Weiterverwendung als Kernbrennstoff in schnellen und thermischen Reaktoren erfordert naturgemäß eine Spezifizierung hinsichtlich des zulässigen Gehaltes an Fremdelementen. Die Bestimmung der meisten normalen Verunreinigungen in Plutonium bietet — wie schon in den vorstehenden Abschnitten gezeigt — abgesehen von den arbeitsschutztechnischen Fragen keine wesentlichen, über die Urananalyse hinausgehenden Schwierigkeiten. Anders ist es dagegen mit der Bestimmung kleiner Gehalte an anderen Aktiniden; da fast alle direkten Bestimmungsmethoden an der Ähnlichkeit der zu bestimmenden Verunreinigung mit der Matrix Plutonium scheitern, ist eine Vorabtrennung in den meisten Fällen unumgänglich.

Die chemische Auftrennung der Aktinidenelemente ist in den vergangenen Jahren das Arbeitsgebiet zahlreicher Laboratorien gewesen; es sei auf die zahlreichen, in den Zusammenfassungen von *Starý* ⁵⁷⁾ und *Ulstrup* ⁵⁸⁾ angeführten Arbeiten verwiesen. Hier sollen einige analytische Anwendungen dieser Trennmethoden dargelegt werden.

Ein Charakteristikum dieser Arbeitsmethoden ist die *selektive Oxydation oder Reduktion* eines der in der Lösung vorliegenden Partner. Entsprechende Ionenarten der Aktiniden sind einander im chemischen Verhalten nämlich recht ähnlich, die relativen Stabilitäten der einzelnen Oxydationsstufen ändern sich jedoch von einem Element zum nächsten vielfach beträchtlich. Einen Überblick über diese verschiedenen Wertigkeitsstufen und ihre Normalpotentiale in 1 N perchlorsaurer Lösung gibt die Tabelle 3.

Die tatsächlichen Verhältnisse liegen insofern noch etwas komplizierter, als besonders in Pu-Lösungen verschiedene Wertigkeitsstufen miteinander im Gleichgewicht stehen können; dazu kommt die starke Neigung der mehrwertigen Ionen zu Komplexbildungsreaktionen. Alle diese Faktoren bewirken, daß zum Auffinden optimaler Trennmöglichkeiten viele Parameter mit großer Sorgfalt untersucht werden müssen.

1.1.4.1. Bestimmung von Uran

Die wohl empfindlichste optische Methode zur Uranbestimmung, die Fluorimetrie der NaF-LiF-Schmelze, gestattet noch die störungsfreie Bestimmung von ng-Mengen Uran neben dem 20fachen Pu-Überschuß ⁶⁰⁾. Wesentlich bessere Grenzempfindlichkeiten bieten dagegen Analy-

Tabelle 3. Normalpotentiale der Aktiniden in 1 N perchlorsaurer Lösung (nach ⁵⁹⁾)

Ac $\xrightarrow{(\sim 2,6V)}$ Ac ³⁺	
Th $\xrightarrow{1,90V}$ Th ⁴⁺	
Pa $\xrightarrow{(0,9V)}$ Pa ⁴⁺ $\xrightarrow{(0,1V)}$ PaO ₂ ⁺	
$\xrightarrow{(\sim 1,0V)}$	
U $\xrightarrow{1,80V}$ U ³⁺ $\xrightarrow{0,631V}$ U ⁴⁺ $\xrightarrow{-0,58V}$ UO ₂ ⁺ $\xrightarrow{-0,063V}$ UO ₂ ²⁺	
$\xrightarrow{-0,32V}$	
Np $\xrightarrow{1,83V}$ Np ³⁺ $\xrightarrow{-0,155V}$ Np ⁴⁺ $\xrightarrow{-0,739V}$ NpO ₂ ⁺ $\xrightarrow{-1,137V}$ NpO ₂ ²⁺	
$\xrightarrow{-0,677V}$	
$\xrightarrow{-0,447V}$	
$\xrightarrow{-0,938V}$	
Pu $\xrightarrow{2,03V}$ Pu ³⁺ $\xrightarrow{-0,9818V}$ Pu ⁴⁺ $\xrightarrow{-1,1721V}$ PuO ₂ ⁺ $\xrightarrow{-0,9133V}$ PuO ₂ ²⁺	
$\xrightarrow{-1,0228V}$	
$\xrightarrow{-1,09V}$	
$\xrightarrow{-1,0433V}$	
Am $\xrightarrow{(<2,7V)}$ Am ²⁺ $\xrightarrow{>1,5V}$ Am ³⁺ $\xrightarrow{(-2,7V)}$ Am ⁴⁺ $\xrightarrow{-1,04V}$ AmO ₂ ⁺ $\xrightarrow{-1,60V}$ AmO ₂ ²⁺	
$\xrightarrow{2,32V}$	
$\xrightarrow{-1,74V}$	
Bk ³⁺ $\xrightarrow{(-1,6V)}$ Bk ⁴⁺	

senverfahren, die auf den chemischen Unterschieden der verschiedenen Wertigkeitsstufen beruhen. Infolge ihres höheren Oxydationspotentials lassen sich die höheren Oxydationsstufen des Plutoniums unter Bedingungen zu Pu(III) reduzieren, unter denen U(VI) stabil ist. Geeignete Reduktionsmittel sind Hydroxylaminhydrochlorid ⁶¹⁾ oder Hydrazinperchlorat ⁶²⁾ in salz- bzw. perchlorsaurer Lösung. Das dabei unangegriffene U(VI) kann anschließend polarographisch über die bei $-0,35V$ ablaufende Reaktion $U(VI) \rightarrow U(IV)$ bestimmt werden. Während bei Durchführung dieser Bestimmung mit einem Gleichspannungspolarographen noch 0,1% U (bezogen auf Pu) erfaßt werden können ⁶¹⁾, läßt sich durch Zusatz von Malonat die Empfindlichkeit über die Reduktionsstufe

des U(VI)-Malonats bei $-0,29\text{ V}$ auf etwa $0,02\%$ verbessern ⁶³⁾. Wesentlich empfindlicher ist die Bestimmung mit dem Wechsell Spannungspolarographen, bei der eine Nachweisgrenze von einigen ppm U erreicht wird ⁶²⁾ allerdings ist es hierbei notwendig, als Eichlösung Pu-Lösungen mit bekanntem Urangehalt zu verwenden.

Im *Extraktionsverhalten* unterscheidet sich Pu(III) so stark von den höheren Wertigkeitsstufen der anderen Aktiniden, daß nach der Reduktion Spuren Mengen an Uran mit ausreichender Schärfe abgetrennt werden können. So haben *Buchanan, Hughes, Hines* und *Bloomquist* ⁶⁴⁾ ein Verfahren ausgearbeitet, bei dem zuerst das in der salzsauren Analysenlösung vorliegende, etwa 5 mg betragende Pu mit Eisen(II)-sulfamat-Lösung reduziert und dann U(VI) mit einer Lösung von Tri-n-butylphosphat in Benzol extrahiert wird; die Ausbeute für μg -Mengen Uran beträgt bei dieser Arbeitsweise 85–95%. Nach *Baltisberger* ⁶⁵⁾ ist diese Reduktion des Pu auch in 2 N salpetersaurer Lösung möglich. Aus der mit NaF, Amidosulfonsäure und Eisen(II)-ammoniumsulfat versetzten Probenlösung wird Uran mit einer Lösung von Tri-n-octylphosphinoxid in Cyclohexan extrahiert und in der organischen Phase photometrisch mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol bestimmt; bei Uranmengen im unteren μg -Bereich wird so eine relative Standardabweichung von 2% erreicht. Empfindlicher ist das in der organischen Phase vorliegende Uran durch Fluorimetrie nach NaF-LiF-Schmelze zu erfassen; noch bei Urangehalten von 10 ppm (entspr. etwa 50 ng U) wird eine relative Standardabweichung von 10% erzielt ⁶⁴⁾.

Auch im *Ionenaustauschverhalten* unterscheiden sich Uran und Plutonium unter entsprechenden Bedingungen so stark voneinander, daß eine Trennung möglich ist. Ein geeignetes Reduktionsmittel ist nach *Boase* und *Foreman* ⁶⁶⁾ Jodwasserstoffsäure, die in stark salzsaurer Lösung Pu(IV) zu Pu(III) reduziert, U(VI) dagegen nicht angreift. U(VI) wird als Chlorokomplex quantitativ an Anionenaustauschern adsorbiert, während Pu(III) vollständig von der Säule gewaschen werden kann. Anschließend wird Uran mit 0,1 N Salzsäure eluiert und fluorimetrisch bestimmt. Der Dekontaminierungsfaktor für Pu ist bei diesem Anionenaustauschverfahren größer als 2000.

In den beim Auflösen von metallischem Plutonium in Salzsäure resultierenden Lösungen liegen im wesentlichen Pu(III) und U(IV) vor. Durch Zugabe von Bromwasser zu diesen Lösungen wird vorzugsweise U(IV) zu U(VI) oxydiert und erst durch Br_2 -Überschuß Pu(III) zu Pu(IV). Diese Möglichkeit haben *Gardner* und *Ashley* ⁶⁷⁾ zur Bestimmung kleiner Gehalte Uran in hochreinem Plutoniummetall ausgenutzt. Nach Zusatz eines möglichst geringen Br_2 -Überschusses (in bezug auf die vorliegende Uranmenge) zu der stark salzsauren Probenlösung wird diese über den Anionenaustauscher Dowex-1 gegeben. Während Pu(III) durch-

läuft, werden U(VI) und Pu(IV) festgehalten und können anschließend mit verd. Salzsäure eluiert werden. Nach Reduktion des noch im Eluat vorhandenen Plutoniums mit Hydroxylamin und erneutem Anionenaustausch wird eine praktisch Pu-freie Lösung erhalten, in der Uran photometrisch mit Arsenazo bestimmt werden kann. Die Analysenmethode erlaubt eine Nachweisgrenze von 1 ppm U, wobei die Genauigkeit im Bereich 1–10 ppm etwa ± 1 ppm beträgt.

Auch durch Ascorbinsäure wird das beim Auflösen von Metallproben erhaltene Pu(III) so wirkungsvoll vor Oxydation geschützt, daß durch anschließenden Anionenaustausch an Dowex-1 eine gute Trennung Pu-U erzielt wird. *Hayden* ⁶⁸⁾ hat nach der Elution des auf der Säule verbliebenen Urans mit verd. Salzsäure dieses auf einem Scheibchen des Kationenaustauschpapiers SA-2 fixiert und mit dieser einfachen Technik ein gutes Präparat für die anschließende röntgenfluorimetrische Uranbestimmung erhalten. Das Analysenverfahren wird charakterisiert durch eine Nachweisgrenze von etwa 2 ppm, eine Uran-Ausbeute von 98% und einen Dekontaminierungsfaktor für Pu von etwa 10^5 .

1.1.4.2. Bestimmung von Thorium

Bei Analysenproben mit nicht zu geringem Thoriumgehalt (über 0,2%) kann Th direkt photometrisch mit dem recht spezifischen Thoron bestimmt werden, wenn Plutonium in der dreiwertigen Stufe gehalten wird ⁶⁹⁾. Niedrigere Th-Gehalte sind dagegen der störungsfreien direkten Bestimmung nicht mehr zugänglich. Die einfachste Vortrennung ist in der stark unterschiedlichen Löslichkeit der Fluoride des Th(IV) und des Pu(VI) begründet; selbst μg -Mengen Th können durch Mitfällung mit LaF_3 quantitativ aus der Lösung abgetrennt werden, wenn Pu vorher durch Abrauchen mit Perchlorsäure oxydiert wurde. Durch anschließendes Anfärben des gelösten LaF_3 -Niederschlages mit Thoron können noch 10 ppm Th mit einer relativen Standardabweichung von 11% erfaßt werden ⁷⁰⁾. Bei der Bestimmung noch geringerer Thoriumgehalte machen sich allerdings die mit dem LaF_3 -Niederschlag mitgerissenen geringen Pu-Mengen sowie der La-Träger störend bemerkbar. *Bryan und Waterbury* ⁷¹⁾ haben daher das mitgefällte Th noch einer Feinreinigung durch Ionenaustausch unterworfen. Bei Aufgabe der etwa 8 N salpetersauren Lösung der LaF_3 -Fällung auf einen Anionenaustauscher werden praktisch nur Pu(IV) und Th(IV) adsorbiert; durch Auswaschen mit 12 N Salzsäure wird Th eluiert, Pu dagegen nicht. Die anschließende photometrische Bestimmung des Th in perchlorsauren Lösung mit Arsenazo III gestattet noch die Erfassung von 0,5 ppm Th (bezogen auf das eingesetzte Pu) mit einer relativen Standardabweichung von etwa 5%. Bemerkenswert ist die geringe Anfälligkeit der Methode gegenüber Störungen durch

Fremdelemente; von den 45 untersuchten wichtigsten Elementen stören nur Sb in Mengen über 10 mg sowie Al, Ca, La, Mo, Sn und W in Mengen über 100 mg.

Eine scharfe Abtrennung kleiner Th-Mengen von Plutonium, daneben auch von Neptunium und Uran, ist nach *Johnson und Campbell* ⁷²⁾ durch Kombination von Ionenaustausch und Extraktion möglich; sie haben ein solches Verfahren für die Untersuchung der verschiedenen Fraktionen der Wiederaufbereitung bestrahlter ThO₂-UO₂-Kernbrennstoffe ausgearbeitet. In der 9 N salzsauren Probenlösung wird evtl. vorliegendes Pu(III) mit NaNO₂ zu Pu(IV) oxydiert; beim Passieren dieser Lösung über den Anionenaustauscher AG 1 × 8 läuft Th quantitativ durch und wird anschließend einer Feinreinigung durch Extraktion mit Tri-n-octylphosphinoxid in Isooctan aus 1 N salpetersaurer, Al(NO₃)₃ enthaltender Lösung unterworfen. Nach Rückextraktion des Th aus der organischen Phase mit 1 N Salzsäure wird es photometrisch mit Thoron bestimmt, die Nachweisgrenze liegt bei etwa 10 ppm Th (bezogen auf das vorliegende Pu). Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wird verdeutlicht durch die bei $98,5 \pm 1,2\%$ liegende Th-Ausbeute sowie die Dekontaminierungsfaktoren von etwa 60 für Pu(III), von $> 3 \cdot 10^4$ für Pu(IV), von $> 1 \cdot 10^7$ für Np(V) und von $8 \cdot 10^6$ für UO₂²⁺.

1.1.4.3. Bestimmung von Neptunium

Bei der Wiederaufbereitung bestrahlter Kernbrennstoffe können kleine Np-Mengen mit in die Pu-Fraktion gehen; es handelt sich hier im wesentlichen um das langlebige ²³⁷Np (Halbwertszeit $2,2 \cdot 10^6$ a), das aus ²³⁸U durch (n,2n)-Reaktion und anschließenden β⁻-Zerfall entsteht und dessen hoher Neutroneneinfangquerschnitt von etwa 170 barn sich auf die spätere Verwendung des Plutoniums als Kernbrennstoff nachteilig auswirken kann. Die Bestimmung von ppm-Gehalten Np ist praktisch nur nach Vorabtrennung möglich. Eine der günstigsten Möglichkeiten hierzu ist die Extraktion des Np(IV) mit Thenoyltrifluoraceton (TTA); nach Reduktion des Pu(IV) mit Hydroxylamin zu Pu(III) und des Np(V) mit FeCl₂ zu Np(IV) wird dieses aus 10 N salzsaure Lösung mit einer 0,5 M Lösung von TTA in Xylol ausgeschüttelt. Bei der von *Slee, Phillips und Jenkins* ⁷³⁾ entwickelten Arbeitsweise wird anschließend Np aus der TTA-Phase mit 10 N Salpetersäure wieder rückextrahiert. Nach Zerstören der organischen Reste wird die Np-Lösung mit ÄDTA versetzt, auf pH 5,5–6,5 eingestellt und mit dem Square-wave-Polarographen untersucht, ausgewertet wird der bei –0,8 V (gegen Hg-Bodenanode) liegende Peak der Reaktion $\text{Np(IV)} \cdot \text{ÄDTA} \rightarrow \text{Np(III)} \cdot \text{ÄDTA}$. Bei einer Np-Ausbeute von etwa 99% liefert die Methode eine Nachweisgrenze von 6 ppm Np.

Eine radiometrische Bestimmung des ^{237}Np im Anschluß an die TTA-Extraktion ist wegen deren unzureichender Trennschärfe nicht möglich. Bessere Trennfaktoren liefert die Extraktion des Np(IV) aus konz. salzsaurer, Hydrochinon und KJ enthaltender Lösung mit Mono-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure ⁶⁴⁾. Durch α -Impulshöhenanalyse eines eingetrockneten aliquoten Anteils der organischen Phase lassen sich noch $0,5\text{ }\mu\text{g}$ ^{237}Np bei einer Pu-Einwaage von 250 mg bestimmen.

1.1.4.4. Bestimmung von Americium

Hier handelt es sich im wesentlichen um die Bestimmung des durch β^- -Zerfall aus ^{241}Pu gebildeten ^{241}Am , einen α -Strahler mit einer Halbwertszeit von 470 a und einer α -Energie von 5,476 und 5,433 MeV. Die relativ hohe spezifische γ -Aktivität dieses Nuclides (für γ -Energien über 30 keV etwa $3 \cdot 10^4$ mal so hoch wie die des ^{239}Pu) ist verantwortlich für die γ -Dosisleistung der zu verarbeitenden Plutoniumproben und bestimmt damit maßgeblich die bei diesem Material anzuwendenden Arbeitstechniken.

Diese γ -Aktivität des ^{241}Am bietet naturgemäß die einfachste Möglichkeit zu seiner Bestimmung in Plutonium durch zerstörungsfreie γ -spektrometrische Messung des Photopeaks bei 59,6 keV. *Bubernak, Lew und Mallack* ⁷⁴⁾ haben auf diese Weise eine Nachweisgrenze von 5 ppm ^{241}Am erzielen können. Weniger günstig ist die Bestimmung durch α -Impulshöhenanalyse, da die α -Energien des ^{241}Am mit denen des ^{238}Pu (5,495 und 5,452 MeV) koinzidieren. Zwar läßt sich eine einfache Ionenaustauschtrennung beider Elemente bewerkstelligen, da aus 12 N salzsaurer- 0,1 N salpetersaurer Lösung Am im Gegensatz zu Pu nicht an Anionenaustauschern adsorbiert wird ⁶⁴⁾. Die im Vergleich zur zerstörungsfreien γ -Spektrometrie schlechteren Nachweisgrenzen dieses Verfahrens von etwa 25 ppm sollten jedoch seine Anwendbarkeit auf bestimmte Fälle beschränken. Recht einfache und saubere Trennungen lassen sich durch Extraktionen erzielen, z.B. des Am aus verdünnt salpetersauren Lösungen mit Di(-2-äthylhexyl)-phosphorsäure in Toluol ⁷⁵⁾ oder des Pu mit Tri-octylphosphinoxid in Oktan ⁷⁶⁾. Bei Dekontaminierungsfaktoren von über 10^4 lassen sich nach solchen Extraktionen durch γ -Messung noch ^{241}Am -Gehalte von 0,2 ppm bestimmen.

Zur Bestimmung kleiner Mengen des langlebigen α -Strahlers ^{243}Am (Halbwertszeit 8800a) hat *Banick* ⁷⁷⁾ vorgeschlagen, das Tochternuclid ^{239}Np durch Extraktion mit TTA abzutrennen und über seine γ -Strahlung zu bestimmen. Voraussetzung dazu ist allerdings, daß beide Nuclide miteinander im Gleichgewicht sind, was infolge der kurzen Halbwertszeit des ^{239}Np von 2,3 d bereits bei etwa 20 Tage alten Proben der Fall ist. Bei Durchführung der γ -Messung in einem Bohrlochscintilla-

tionskristall beträgt die mit $1\text{ }\mu\text{g }^{243}\text{Am}$ im Gleichgewicht stehende ^{239}Np -Aktivität etwa 10^3 Imp/sec , so daß Nachweisgrenzen von $0,1\text{ }\mu\text{g }^{243}\text{Am}$ ohne Schwierigkeiten zu erreichen sind.

Nachweisgrenzen der Größenordnung $0,1\text{ ppm Am}$ in Plutonium lassen sich auch mit einer von *Pietri und Wenzel* ⁷⁸⁾ beschriebenen spektrochemischen Arbeitsweise erzielen. Die notwendige Entfernung der Plutonium-Matrix wird durch Ionenaustausch erreicht: In 8 N Salpetersäure wird Pu zu Pu(IV) oxydiert, das als anionischer Nitratkomplex am Anionenaustauscher Dowex-1 adsorbiert wird; Am dagegen verbleibt auch in stark salpetersaurer Lösung in der dreiwertigen Stufe, die nicht vom Anionenaustauscher festgehalten wird. Eine nach der Anregung des eingetrockneten Eluats im Gleichstrom-Kohlebogen gut auswertbare Linie ist Am $2832,26\text{ }\text{\AA}$, deren Empfindlichkeit etwa $0,03\text{ }\mu\text{g Am}$ beträgt; als innerer Standard eignet sich Eu mit seiner bei $2831,95\text{ }\text{\AA}$ liegenden Linie. Das Verfahren verdient deswegen besonderes Interesse, weil mit ihm simultan noch eine Reihe anderer Verunreinigungselemente (wie Mn, Mg, Pb, Cr, Fe, Ni, Al, Mo, V, Cu, Ag) erfaßt werden kann.

Am Rande soll noch eine Möglichkeit zur Oxydation des Am(III) erwähnt werden, die zwar nicht in direktem Zusammenhang mit dem Vorhergehenden steht, aber doch von Interesse sein dürfte. Zur Trennung des Am von Curium sowie von dreiwertigen Lanthaniden wird Am^{3+} im allgemeinen zu AmO_2^{2+} oxydiert, das im Gegensatz zur dreiwertigen Stufe nicht als Fluorid fällbar ist. Wegen der hohen Stabilität des Am^{3+} muß dabei mit starken Oxydationsmitteln gearbeitet werden, i. a. wird Silbernitrat-Persulfat verwandt. *Holcomb* ⁷⁹⁾ hat mit Erfolg Natriumperxennat Na_4XeO_6 für diese Oxydation eingesetzt. Es dürfte dies wohl die erste Verwendung einer Edelgasverbindung als Reagens in der analytischen Chemie sein.

1.1.5. Bestimmung kleiner Sauerstoffgehalte in metallischen und carbidischen Kernbrennstoffen

Trotz seines sehr niedrigen parasitären Wirkungsquerschnittes zählt Sauerstoff, insbesondere bei carbidischen Kernbrennstoffen, zu den am meisten gefürchteten Verunreinigungen und wird daher mit nur sehr geringen zulässigen Gehalten spezifiziert. Bei den hohen Arbeitstemperaturen eines Brennelementes vermag nämlich der als UO_2 in der Carbidmatrix gebundene oder als U(C,O)-Mischkristall vorliegende Sauerstoff mit den Carbiden zu CO zu reagieren. In einer 2 kg UC betragenden Brennstab-Abfüllung mit einem Sauerstoffgehalt von nur 10 ppm können so bei vollständiger Umsetzung etwa $2,7\text{ ml CO}$ (unter Normalbedingungen) entstehen. Selbst bei einer nur geringen Ausdiffusion dieser Gasmenge aus dem Brennstoff in das meist nur einige ml betragende Gas-

plenum eines Brennstabes kann sich demnach dort mit der Zeit ein beachtlicher Gasdruck aufbauen. Daneben muß auch mit einem Angriff des CO auf das Metall der Brennstabhüllen (Zirkonlegierungen, hochlegierte Stähle) gerechnet werden. Beide Faktoren können zu vorzeitigen Schäden an den Brennelementen Anlaß geben und damit dem erwünschten hohen Abbrand des Brennelementeinsatzes im Wege stehen.

Die genaue Bestimmung der geringen tolerierten Sauerstoffgehalte in Kernbrennstoffen ist ähnlich wie die in anderen hochschmelzenden Materialien bisher noch nicht befriedigend gelöst. Im allgemeinen wird für die Analyse das konventionelle *Heißextraktionsverfahren* benutzt, bei dem durch Erhitzen der Analysenproben in einem Graphittiegel auf Temperaturen um 2000°C die vorliegenden Oxide unter Bildung von CO reduziert werden. Dieses diffundiert aus den Proben aus, wird in einem Inertgasstrom weggeführt oder im Hochvakuum abgepumpt, gesammelt und bestimmt.

Die Auswahl der geeigneten Bestimmungsmethode ist in hohem Maße von der angewandten Extraktionstechnik abhängig. Bei den Inertgasverfahren ist der wesentliche Schritt die Abtrennung der kleinen extrahierten CO-Mengen von dem großen Überschuß des Trägergases, als welches i. a. Argon verwandt wird. Hierzu wird meist CO zu CO₂ oxydiert, das dann leicht durch Absorption oder Ausfrieren isoliert werden kann; als Oxydationsmittel dient i. a. das sog. Schütze-Reagens, auf Silikagel niedergeschlagenes Jodpentoxyd. Einer der frühesten erfolgreichen Versuche, kleine CO₂-Mengen auf diesem Wege zu isolieren und zu bestimmen, ist die *capillary trap-Methode* von Smiley⁸⁰⁾, die für die Sauerstoffbestimmung in den ersten metallischen Plutoniumproben ausgearbeitet wurde. Hierbei wird das CO₂ in einer U-förmigen, sehr engen Kapillare mit flüssigem Stickstoff ausgefroren; nach Abpumpen der Permanentgase wird die Kapillare auf Raumtemperatur erwärmt, dabei expandiert das CO₂ in ein angeschmolzenes geeichtes Kapillarrohr und verdrängt dort einen Quecksilberfaden. Durch Messung dieser Verschiebung kann noch eine 0,3 µg Sauerstoff äquivalente CO₂-Menge bestimmt werden. In den letzten Jahren ist dieses zwar elegante und wenig aufwendige Verfahren weitgehend durch andere, besser zur Routineanwendung geeignete Meßmethoden verdrängt worden. Häufige Anwendung findet jetzt die *coulometrische Titration*, die ja auch in der übrigen Metallanalyse das Standardverfahren zur empfindlichen, genauen und schnellen CO₂-Bestimmung geworden ist. Mit den handelsüblichen Geräten lassen sich unschwer Nachweisgrenzen im Bereich 1–10 µg CO₂ erzielen.

Bei den Vakuumverfahren entfällt das Problem der Ballastgase, dafür wirft der Transport der extrahierten, im µl-Bereich liegenden Gas-mengen gewisse Schwierigkeiten auf. Zwar läßt sich die *capillary trap*-

Methode mit gewissen Modifikationen auch hier einsetzen ⁸¹⁾, bleibt jedoch auf Sauerstoffmengen von mehr als etwa 10 µg begrenzt. Bevorzugt wird die *gaschromatographische Bestimmung* angewandt, mit der sich bei entsprechender Detektorwahl (z.B. β -Ionisationsdetektor) noch CO-Mengen etwa 0,1 µg erfassen lassen; ein Vorteil dieser Technik ist auch der Wegfall der CO-Oxydation. Die an sich wesentlich empfindlichere massenspektrometrische Bestimmung erfordert wegen des ebenfalls extrahierten N₂ hochauflösende und aufwendige Geräte.

Inertgas- und Vakuumverfahren haben ihre spezifischen Vor- und Nachteile. Im ersten Falle liegt die Hauptschwierigkeit in der notwendigen Feinreinigung des Inertgasstromes; verbleibende Reste an Sauerstoff, Feuchtigkeit und anderen flüchtigen sauerstoff-haltigen Verbindungen reagieren mit dem Graphittiegel unter Bildung von CO und verursachen dadurch Blindwerte. Das Vakuumverfahren dagegen erfordert einen vergleichsweise hohen apparativen Aufwand. Außerdem weisen die zu analysierenden Metalle sowie die Badmetalle bei den Extraktionstemperaturen bereits merkliche Dampfdrucke auf; das verdampfende Metall schlägt sich an den kälteren Teilen der Apparatur nieder und bildet dort hochreaktive Metallfilme, die einen Anteil des extrahierten Gases wieder adsorbieren können (sog. Getterung), so daß u. U. beträchtliche Minusfehler erhalten werden. Abhilfe hierfür kann auf verschiedenen Wegen geschaffen werden: Durch hohe Sauggeschwindigkeit der eingesetzten Hochvakuumpumpe wird die Kontaktzeit zwischen Gas und Metallfilm merklich verringert; ein auf den Tiegel aufgesetzter, aus der geheizten Zone herausragender Graphittrichter ⁸²⁾ drängt die Metallverdampfung stark zurück.

Im allgemeinen wird bei der Sauerstoffbestimmung die Extraktion mit Metallschmelzen (sog. *Badschmelzen*) unterstützt. Sehr gut als Badmetall geeignet ist Platin; aus Preisgründen wird jedoch des öfteren auch auf andere Metalle, vornehmlich die der Eisengruppe zurückgegriffen. Untersuchungen von Nickel, Rottmann, Stöcker und Köster-Pflugmacher ⁸³⁾ haben gezeigt, daß besonders Kobalt sehr gut als Badmetall für die Auflösung von UC-Proben geeignet ist. Gleichzeitig hat sich bei diesen Versuchen aber auch herausgestellt, daß durch die mit zunehmender Schmelzdauer steigende Aufkohlung der Metallschmelze und die dadurch hervorgerufenen Graphitausscheidungen eine merkliche Viskositätserhöhung verursacht wird, die die Gasabgabe aus der Schmelze stark verzögert. Durch sukzessives Verdünnen der Schmelzen mit stark kohlenstoff-lösenden Metallen können diese Schwierigkeiten weitgehend vermieden werden; von Nickel u. a. ⁸³⁾ wird daher empfohlen, die UC-Proben in Stahlkapseln verpackt in die Kobaltschmelze einzuwerfen. Diese Arbeitsweise hat den gleichen Effekt wie die für die Analyse anderer Metalle beschriebene sog. *platinum flux-Technik* ⁸⁴⁾, bei der durch por-

tionsweise Zugabe von Platin zur Platinschmelze ein Viscositätsanstieg vermieden wird.

Diese in den Badmetallen begründeten Schwierigkeiten haben Anlaß zu der Überlegung gegeben, ob nicht auch durch bloßes Erhitzen der UC-Proben im Graphittiegel ohne Badmetall (sog. badfreies Verfahren) eine quantitative Extraktion der Sauerstoff-Verunreinigung möglich ist. Wie aus den in der Abb. 6 dargestellten, von *Nickel, Rottmann, Stöcker, Naoumidis* und *Köster-Pflugmacher* ⁸⁵⁾ berechneten Abhängigkeiten der Partialdrucke des CO von der Temperatur hervorgeht, reichen diese Partialdrucke auch bei 2200° C nicht für eine quantitative Extraktion des Sauerstoffs nach dem Invertgasverfahren aus (Reaktionen 1 und 2).

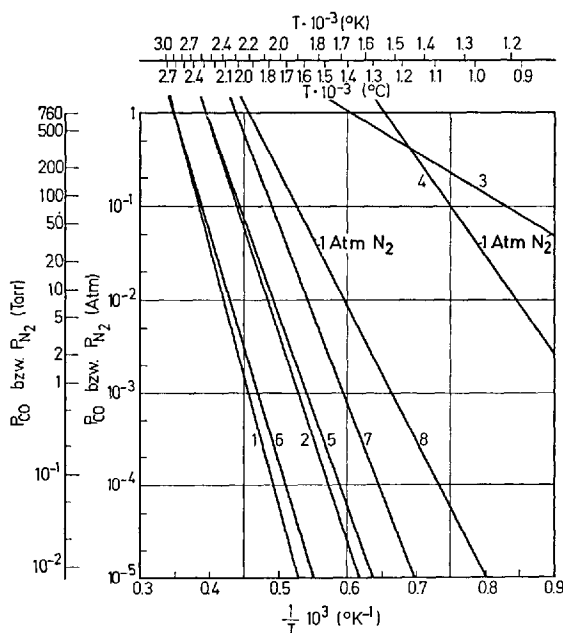


Abb. 6. Der Partialdruck p_{CO} bzw. p_{N_2} als Funktion der Temperatur.

- 1 $2\text{UC} + \text{UO}_2 \rightleftharpoons 3\text{U} + 2\text{CO}$;
- 2 $3\text{UC}_2 + \text{UO}_2 \rightleftharpoons 4\text{UC} + 2\text{CO}$;
- 3 $2\text{UC} + \text{UO}_2 + \frac{3}{2}\text{N}_2 \rightleftharpoons 3\text{UN} + 2\text{CO}$;
- 4 $\text{UC}_2 + \text{UO}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{UN} + 2\text{CO}$;
- 5 $\text{UN} + \text{C} \rightleftharpoons \text{UC} + \frac{1}{2}\text{N}_2$;
- 6 $\text{UN} + \text{UC}_2 \rightleftharpoons 2\text{UC} + \frac{1}{2}\text{N}_2$;
- 7 $\text{UO}_2 + 3\text{C} \rightleftharpoons \text{UC} + 2\text{CO}$;
- 8 $\text{UO}_2 + 2\text{C} + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{UN} + 2\text{CO}$ (nach ⁸⁵⁾)

Erfolgreicher dürfte dagegen die *Heißextraktion im Hochvakuum* sein; dazu kommt, daß beim Erhitzen von UC im Graphittiegel infolge schneller Eindiffusion von Kohlenstoff in die Proben beträchtliche Anteile an UC_2 gebildet werden und so die günstigere Reaktion 2 (vgl. Legende Abb. 6) zu einem schnellen Abbau der UO_2 - und U(C, O) -Anteile beiträgt. Entsprechende Untersuchungen ⁸⁵⁾ haben gezeigt, daß bei Temperaturen um 2000°C und einem Vakuum von besser als 10^{-5} Torr die badfreie Technik quantitative Sauerstoff-Ausbeuten liefert. Dem stehen Befunde anderer Autoren gegenüber, die unter ähnlichen Bedingungen mit der badfreien Methode merklich niedrigere Sauerstoff-Werte erhielten als mit der Platinbadtechnik. *Taylor, Milner, Birks* und *Prior* ⁸⁶⁾ postulieren einen Zusammenhang zwischen der unvollständigen Extraktion und dem relativ hohen Stickstoffgehalt der analysierten Proben. Diese Relation haben *Colombo* und *Serrini* ⁸⁷⁾ nicht bestätigen können; bei ihren Versuchen haben sie dagegen gefunden, daß mit der badfreien Vakuummethode bei 2000°C nur bei sog. „vorreagierten“ UC-Proben ^{a)} befriedigende Übereinstimmung mit der Platinbadmethode erzielt wird, nicht dagegen bei geschmolzenen UC-Proben. Eigene Versuche ⁸⁸⁾ bei 10^{-6} Torr und 2200°C haben eine befriedigende Übereinstimmung zwischen beiden Methoden auch bei niedrigen Sauerstoffgehalten (20–40 ppm) in geschmolzenen UC-Proben ergeben. Die anzuwendende hohe Temperatur sowie die relativ lange Extraktionszeit (ca. 40 min) sind jedoch Nachteile, die von Fall zu Fall gegen diejenigen der Platinbadmethode abgewogen werden müssen.

Einen Sonderfall der carbidischen Kernbrennstoffe stellen die sog. *coated particles* dar, UC- oder UC_2 -Sphärolithe, die mit einer oder mehreren Schichten aus pyrolytischem Graphit überzogen sind. Diese sehr dichten Schichten behindern auch bei Temperaturen um 2000°C den Austritt des CO beträchtlich; ein Zerbrechen dieser Schichten durch Pulverisieren des Probenmaterials ist zwar möglich, jedoch wegen der Gefahr der Blindwerteinschleppung nicht zweckmäßig. Erst durch Temperaturen über 2500°C , die weder in Widerstands- noch in den Induktionsöfen der normalen Heißextraktionsanlagen erreicht werden können, werden die Schichten nachhaltig zerstört. Zur Erreichung dieser Temperaturen haben *Smith, Hansel, Johnson* und *Waterbury* ⁸⁹⁾ einen sog. *current concentrator-Ofen* eingesetzt, bei dem durch konstruktive Maßnahmen die Generatorleistung in der unmittelbaren Nachbarschaft des Graphittiegels konzentriert wird. Bei den höchsten so erreichbaren

a) „Vorreagiertes“ UC wird durch Sintern von UO_2 mit 3 Teilen Kohlenstoff bei 1700 – 1800°C im Vakuum erhalten. Seine Dichte ist merklich niedriger als die theoretische UC-Dichte; es enthält noch nicht umgesetztes UO_2 und dient als Ausgangsmaterial für das geschmolzene UC.

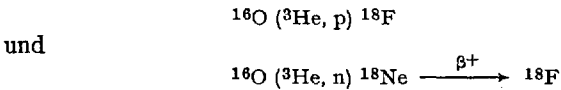
Temperaturen von etwa 2650° C können mit gut ausgeheizten Apparaturen die Sauerstoff-Blindwerte bei etwa 10 µg gehalten werden, wobei deren Variationen nicht mehr als 2–3 µg betragen. Selbst diese Temperaturen reichen allerdings nicht aus, um bei mit mehreren Schichten Pyrolysegraphit umhüllten UC₂-Partikeln eine quantitative Sauerstoff-Extraktion zu gewährleisten. Für die in diesem zweifellos extrem schwierigen Fall notwendige Zerkleinerung der Partikel haben *Smith, Hansel und Waterbury* ⁹⁰⁾ eine Vorrichtung entwickelt, die die Ausführung aller Operationen einschließlich der Überführung in die Extraktionsapparatur unter Luftausschluß in Argon-Atmosphäre gestattet.

Die erwähnten, sowohl den badfreien als auch den Metallbad-Verfahren anhaftenden Schwierigkeiten lassen sich nach *Nickel et al.* ⁸⁵⁾ weitgehend beseitigen, wenn die Extraktion in einer Atmosphäre eines mit UC und UO₂ reagierenden Gases vorgenommen wird. Am besten ist hierfür Stickstoff geeignet; aus der Abb. 6 geht hervor, daß die unter Mitwirkung von Stickstoff verlaufenden Reduktionsreaktionen für UO₂ (vor allem die Reaktionen 3 und 4) wesentlich höhere CO-Partialdrucke aufweisen als bei Abwesenheit dieses Gases. Theoretisch würden bei diesen Reaktionen bereits Temperaturen um 1400° C zur quantitativen Extraktion des Sauerstoffes ausreichen, in der Praxis sind wegen der hier noch ungenügenden Gasdiffusionsgeschwindigkeit Temperaturen von 2000° C notwendig; höhere Temperaturen sind andererseits wegen des dann merklichen Zersetzungsdruckes der Urannitride nicht zweckmäßig. Nach der 20–30 min dauernden Extraktion im Graphittiegel liegt die Probe als ein Gemisch einer UC₂-Phase mit einem U(C,N)-Mischkristall der ungefähren Zusammensetzung UC_{0,8}N_{0,2} vor; der Restsauerstoffgehalt dieser Proben wird durch den Sauerstoffgehalt des Stickstoffstromes bestimmt und beträgt entsprechenden Berechnungen zufolge bei Verwendung gut gereinigten Stickstoffs 10⁻⁴–10⁻³ ppm. Bei geeigneter Umkonstruktion des Graphittiegels lassen sich mit Extraktionszeiten von etwa 10 min quantitative Sauerstoff-Ausbeuten erreichen. Bemerkenswert ist die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse: bei vorreagiertem UC mit Sauerstoffgehalten um 4000 ppm beträgt die relative Standardabweichung 2–3%, bei geschmolzenem UC mit etwa 80 ppm O weniger als 20%.

Neben den Heiextraktionsmethoden hat sich bei der routinemäßigen Sauerstoff-Bestimmung in Metallen in den letzten Jahren auch die von *Fassel* ⁹¹⁾ entwickelte *spektrographische Technik* durchgesetzt. Die zu analysierende Probe wird dabei in einer speziellen Elektrode im Lichtbogen unter Argon oder Stickstoff aufgeschmolzen; die dabei emittierte O-Linie bzw. CO-Bande wird dann spektrographisch bestimmt. Die Anwendung der Methode auf die Analyse hochradioaktiver Stoffe wie Plutonium, stößt wegen der Kontaminierungsgefahr auf gewisse Schwierigkeiten.

rigkeiten; *Chaput* und *Savarit* ⁹²⁾ haben hier durch Einführung eines speziellen Elektrodenhalters Abhilfe schaffen können. Zur Bestimmung des Sauerstoffes werten sie nach der Anregung in Argon-Atmosphäre die Sauerstoff-Linie bei 7771,9 Å gegen die Argon-Linie bei 7891,0 Å aus. Trotz der relativ schlechten Nachweisgrenze von 250 ppm dürfte die Methode als schnelles Verfahren für Analysen von Zwischenstufen in der Metallherstellung wertvoll sein.

Zum Abschluß soll noch kurz auf die Möglichkeiten der aktivierungsanalytischen Bestimmung eingegangen werden. Die in neuerer Zeit in der Metallindustrie in steigendem Maße interessant werdende Aktivierung mit schnellen Neutronen kommt wegen der hohen induzierten Spaltproduktaktivitäten nicht infrage, dagegen ist nach den Untersuchungen von *Demildt* ⁹³⁾ die Aktivierung mit ^3He -Partikeln geeignet. Bei einer Partikelenergie von 7,5 MeV beträgt der Gesamtwirkungsquerschnitt für die beiden Reaktionen



zusammengenommen 400 mbarn; das resultierende Radionuklid ^{18}F ist ein Positronenstrahler mit einer Halbwertszeit von etwa 110 min. Durch Begrenzung der Energie des ^3He -Strahles auf maximal 11,5 MeV läßt sich die Spaltung schwerer Kerne praktisch vollständig unterdrücken, so daß die ^{18}F -Aktivität ohne vorangehende chemische Trennung γ -spektrometrisch bestimmt werden kann. Die mit dieser Methode erreichbare Nachweisgrenze liegt in der Größenordnung 1 ng Sauerstoff. Vergleichende Analysen mit der Vakuumheiextraktionstechnik ergaben für die Sauerstoffbestimmung in Thorium befriedigende Übereinstimmung, nicht jedoch für die Bestimmung in Plutonium.

Auch über die Reaktionsfolge ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ und ${}^{16}\text{O}({}^3\text{H}, n){}^{18}\text{F}$ kann, wie *Wilkniss* und *Born* ⁹⁴⁾ gezeigt haben, Sauerstoff in Uranmetall bestimmt werden. Die bei der Reaktorbestrahlung der mit Lithium bedeckten Probe entstehenden Spaltproduktaktivitäten komplizieren die ^{18}F -Isolierung; durch mehrfache Fällung von Silberhalogeniden, anschließende Destillation als H_2SiF_6 im Wasserdampfstrom und Fällung als PbClF lassen sich radiochemisch reine ^{18}F -Präparate erhalten.

1.1.6. Bestimmung des Stickstoffes in Kernbrennstoffen

Stickstoff-Verunreinigungen sind in Kernbrennstoffen aus ähnlichen Gründen wie Sauerstoff-Gehalte unerwünscht, und ebenso wie die Sauerstoff-Bestimmung ist auch die des Stickstoffes noch mit einigen Unklarheiten und Schwierigkeiten behaftet. Von einigen Spezialmethoden abge-

sehen stehen für die Stickstoff-Bestimmung drei Verfahren zur Verfügung:

Die Vakuumheißextraktion,
das Kjeldahl- und
das Dumas-Verfahren;

nur diese drei Techniken sollen hier diskutiert werden.

Als möglicher Kernbrennstoff wird in neuerer Zeit auch Uranmononitrid (UN) diskutiert, das dem konventionellen UO_2 bezüglich der Wärmeleitfähigkeit und dem UC hinsichtlich der chemischen Stabilität überlegen ist. Zur Ermittlung der stöchiometrischen Zusammensetzung des UN wird, anders als bei UO_2 , üblicherweise die Bestimmung des Nichtmetalls verwandt. Da bei Stickstoff die genaue Bestimmung von Makromengen mit praktisch den gleichen Schwierigkeiten wie die von Spuren Mengen behaftet ist, werden beide Themen im Zusammenhang behandelt.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs durch *Vakuumheißextraktion* bietet die beträchtliche thermische Stabilität des UN einige Schwierigkeiten; in dieser chemischen Form dürften auch die Stickstoffverunreinigungen in Uranmetall und Uranoxiden vorliegen, während in Urancarboniden mit den thermisch noch stabileren Urancarbonitriden zu rechnen ist. Wie aus den von *Naoumidis, Nickel, Rottmann und Stöcker* ⁹⁵⁾ berechneten, in Abb. 7 dargestellten Abhängigkeiten der N_2 -Partialdrucke

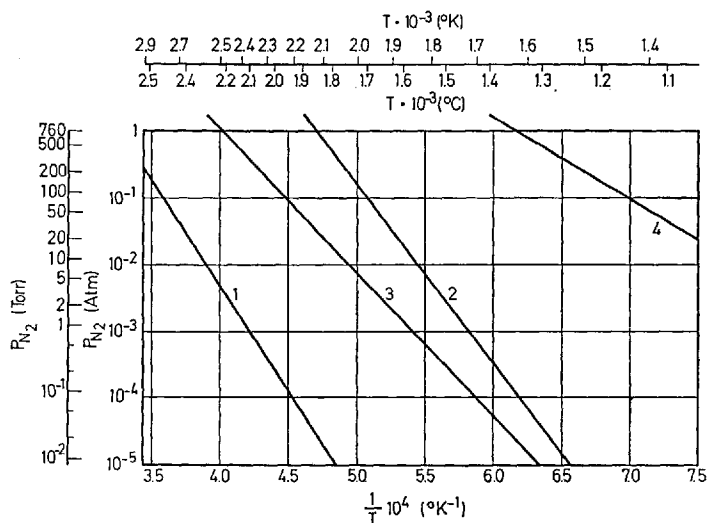


Abb. 7. Der Partialdruck p_{N_2} als Funktion der Temperatur. 1 $2 \langle \text{UN} \rangle \rightleftharpoons 2\{\text{U}\} + (\text{N}_2)$; 2 $2 \langle \text{UN} \rangle \rightleftharpoons 2[\text{U}]_{\text{Fe}} + (\text{N}_2)$; 3 $2 \langle \text{UN} \rangle + 4 \langle \text{C} \rangle \rightleftharpoons 2 \langle \text{UC}_2 \rangle + (\text{N}_2)$; 4 $2 \langle \text{U}_2\text{N}_3 \rangle \rightleftharpoons 4 \langle \text{UN} \rangle + (\text{N}_2)$ (nach ⁹⁵⁾)

von der Temperatur hervorgeht, erreicht bei der rein thermischen Zersetzung des Uranmononitrides der Stickstoffdruck erst bei 2700° C den Wert von 1 atm (Reaktion 1). Zwar sollte sich durch Aufschmelzen der Proben im Eisenbad (Reaktion 2) sowie durch Reaktion des Nitrides mit Kohlenstoff (Reaktion 3) bei 2000° C im Hochvakuum ein quantitativer Abbau des UN erreichen lassen, entsprechende Versuche ⁹⁵⁾ haben jedoch gezeigt, daß dabei keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten werden, da entweder die Bildung von Carbonitriden oder aber die aus der schnellen Aufkohlung resultierende Viskositäts-erhöhung des Bades einer vollständigen Extraktion im Wege stehen. Lediglich durch eine stark modifizierte Platinbadtechnik ist es nach *Colombo* und *Serrini* ⁸⁷⁾ möglich, einwandfreie Stickstoffwerte bei der Analyse von Urancarbid zu erhalten. Die in Platinfolie verpackten Proben werden dabei im Platinbad aufgeschmolzen; nach der ersten teilweisen Entgasung (bei der die Sauerstoff-Verunreinigungen quantitativ als CO extrahiert werden) werden nochmals einige g Platin in die Schmelze eingeworfen, so daß die N₂-Reste aus dem nun weniger viscosen Bad entweichen können. Bei Probemengen von 20–200 mg UC können 80 ppm Stickstoff noch mit einer relativen Standardabweichung von 20% erfaßt werden, wobei eine gute Übereinstimmung mit nach der Kjeldahl-Methode gewonnenen Ergebnissen erhalten wird.

Wie aus den Zersetzungs-kurven der Abb. 7 hervorgeht, sollten sich die Schwierigkeiten größtenteils durch Erhöhung der Extraktionstemperaturen beseitigen lassen. Die handelsüblichen Extraktionsapparaturen sind jedoch, wie erwähnt, i. a. auf Maximaltemperaturen von 2000–2200° C begrenzt, so daß die Temperaturerhöhungen meist Umbauten solcher Apparaturen oder spezielle Konstruktionen erfordern. Normalerweise ist die starke Abstrahlung des frei im Quarzofen stehenden Graphittiegels das Haupthindernis für eine wesentlich über 2000° C hinausgehende Temperatursteigerung; außerdem heizen sich die gekühlten Quarzwandungen so stark auf, daß auftreffende Graphitspritzer zur CO-Bildung und damit zu störenden Leerwerten führen. Diese Schwierigkeiten haben *Hein*, *Schneider* und *Schumann* ⁹⁶⁾ beseitigt, indem sie den Graphittiegel in einen größeren Quarztrichter stellten und den Zwischenraum mit lockerem Graphitpulver ausfüllten. Diese Wärmeisolierung des Tiegels hat eine beträchtliche Temperaturerhöhung zur Folge; die erzielte Temperatur kann wegen des Abdampfens von Graphit und Beschlagens des Beobachtungsfensters nicht direkt gemessen werden, wird jedoch auf 2500–3000° C geschätzt, so daß die Apparatur wegen der Gefahr einer Überhitzung nicht im Dauerbetrieb gefahren werden kann. Nach dem Einwerfen der in Platinfolie eingepackten Proben in den badfreien Tiegel und Erreichen des Arbeitsvakuum wird die Apparatur drei- bis viermal jeweils für etwa 2 bis 3 min aufgeheizt. Nach jeder Auf-

heizung wird das extrahierte Gas abgepumpt und analysiert. Mit dieser Technik wurden die Stickstoffgehalte von jeweils 30–50 mg betragenden Urannitrid-Proben mit einer relativen Standardabweichung von 0,9% bestimmt; der in den Proben vorliegende Sauerstoff wird im gleichen Arbeitsgang miterfaßt.

Auch die Bestimmung von Spurengehalten an Stickstoff in Uran-carbid wird durch Erhöhung der Arbeitstemperatur erleichtert. *Mosen, Kelley und Mitchell* ⁹⁷⁾ haben hierfür eine *Trägergasapparatur* entwickelt, mit der bis 3100° C zu erreichen sind. Auch in diesem Fall wird eine Induktionsheizung mit Stromkonzentrator verwandt; die Apparatur kann bei dieser Temperatur zwar nur relativ kurzfristig (ca. 20 sec) betrieben werden, die Zeit reicht jedoch aus, um auch mehrfache Schichten aus Pyrolysegraphit auf UC₂-Sphärolithen so weit zu zerstören, daß die anschließende Stickstoffextraktion ebenso wie die des Sauerstoffs bei 2700° C vorgenommen werden kann.

Wesentlich leichter als der Stickstoff des Uranmononitrids läßt sich, wie aus Abb. 7 (Reaktion 4) hervorgeht, der überstöchiometrische Stickstoff thermisch abspalten. Nach der von *Naoumidis et al.* ⁹⁵⁾ vorgeschlagenen Arbeitsweise wird die zu analysierende UN_{1+x}-Probe (mit $0 \leq x \leq 0,80$) in einem Vakuum von 10⁻⁵ Torr auf 1000° C erhitzt und der entweichende Stickstoff gesammelt und gemessen. Das nach der N₂-Abspaltung verbleibende stöchiometrische UN ist unter diesen Bedingungen völlig stabil. Die relative Standardabweichung liegt mit 1,0% sehr gut. Bei der Berechnung der Stöchiometrie der Nitridproben aus den Stickstoffwerten muß allerdings noch ein evtl. Sauerstoffgehalt der Proben ermittelt und in Rechnung gesetzt werden.

Die speziellen Schwierigkeiten des *Kjeldahl-Verfahrens* bei seiner Anwendung zur Stickstoffbestimmung in Urankernbrennstoffen sind in der großen chemischen Stabilität des Urannitrids begründet. Das Lösungsmittel muß neben dem Aufschluß des Probenmaterials die quantitative Umwandlung des Nitridstickstoffs in Ammoniak gewährleisten und außerdem leicht in ausreichender Reinheit verfügbar sein. Nichtoxydierende Säuren sind i.a. nicht in der Lage, die Urannitride zu lösen. Die Zugabe von Oxydationsmitteln wie H₂O₂ ⁹⁸⁾ oder das Abrauchen mit Perchlorsäure ⁹⁹⁾ führt meist zu einem relativ schnellen Aufschluß des Analysenmaterials, allerdings mit der Gefahr der Oxydation von Nitridstickstoff zu N₂ und damit systematischer Minusfehler. Dem kann nur durch peinliche Einhaltung der Versuchsbedingungen begegnet werden. Nach einem Vorschlag von *Lathouse, Huber und Chase* ¹⁰⁰⁾ wird die Urannitridprobe (UN bzw. U₂N₃) zuerst mit Salzsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure einige Zeit bis fast zum Sieden erhitzt und dann mit Kupferselenat versetzt; bei der nach weiterem Erhitzen und vollständigem Aufschluß aller Nitride vorgenommenen Wasserdampfdestillation wird

der vorliegende Stickstoff quantitativ abgetrennt. Eingehende Nachprüfungen von *Hein et al.* ⁹⁶⁾ haben allerdings ergeben, daß auch mit dieser Methode bei der Analyse von Uranmononitrid in vielen Fällen leichte Minusfehler erhalten werden, die durch Verzicht auf den CuSeO_4 -Zusatz ausgeschaltet werden. Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist sehr gut (relative Standardabweichung 0,45% bei einem N-Gehalt von 5,5%); allerdings lassen sich mit diesem, aus Salzsäure und H_2SiF_6 bestehenden nichtoxydierenden Gemisch nicht alle Urannitridproben vollständig in Lösung bringen. Von *Naoumidis u.a.* ⁹⁵⁾ wird ein Aufschluß des Probenmaterials mit heißer Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen konz. Selensäure empfohlen, der besonders bei der Analyse höherer Urannitride zur schnelleren Auflösung des Probematerials führt als das erwähnte $\text{HCl-H}_2\text{SiF}_6\text{-CuSeO}_4$ -Gemisch. Ein Vorschlag von *Milner und Jones* ¹⁰¹⁾ geht dahin, höhere Urannitride durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr auf 195° C in Lösung zu bringen; bei Nitriden mit einem die Zusammensetzung $\text{UN}_{1,5}$ übersteigenden Stickstoffgehalt ist noch ein Zusatz von etwas Flußsäure notwendig.

Plutoniumnitride sind chemisch wesentlich weniger stabil als die Nitride des Urans, so daß sich der Probenaufschluß weniger schwierig gestaltet. *Milner und Jones* ¹⁰¹⁾ haben bei der Analyse von PuN die in Aluminiumfolie eingepackten Proben direkt im Destillationsgefäß mit Natronlauge gelöst und das freigesetzte NH_3 mit einem Argonstrom in das Absorptionsgefäß übergetrieben. Für die Bestimmung kleiner Stickstoffgehalte in Plutoniummetall sind Auflösen des Probematerials in Salzsäure ⁶⁴⁾ oder Salzsäure-Perchlorsäure ¹⁰²⁾ vorgeschlagen worden.

Bei der Bestimmung von Stickstoff-Verunreinigungen in UO_2 -Kernbrennstoff ist die hohe Stabilität des Probematerials gegenüber nichtoxydierenden Säuren eine weitere Erschwerung. *Anderson und Langford* ¹⁰³⁾ haben zeigen können, daß auch hier die Anwendung des $\text{HCl-H}_2\text{SiF}_6\text{-CuSeO}_4$ -Gemisches zu einem quantitativen Aufschluß führt. Dabei wird allerdings ein Teil des Stickstoffs (etwa 10%) bis zum Nitrat oxydiert, so daß zur quantitativen Stickstoffausbeute bei der anschließenden Wasserdampfdestillation ein Zusatz von Devarda-Legierung notwendig ist. Demgegenüber hat der von *Lamont, Derby und Johnson* ¹⁰⁴⁾ vorgeschlagene Aufschluß mit Schwefelsäure-Phosphorsäure den Vorteil eines relativ geringen Zeitbedarfes; Probenmengen von 1 g können in 20–40 min quantitativ aufgeschlossen werden. Nach *Sinclair, Davies und Melhuish* ¹⁰⁵⁾ läßt sich diese Säuremischung auch mit Vorteil für die Stickstoffbestimmung in Uran-Plutoniumdioxiden einsetzen. Etwas nachteilig bei diesem Verfahren ist der Stickstoffblindwert insbesondere der Phosphorsäure, der auch bei analysenreinen Qualitäten bei 3–7 $\mu\text{g N}$ pro Ansatz liegt und dessen Entfernung mit einfachen Mitteln kaum möglich ist. Immerhin ist es, wie eigene Versuche gezeigt haben, bei ent-

sprechend sorgfältiger Durchführung der Bestimmungen möglich, untere Bestimmungsgrenzen von etwa 5 ppm zu erreichen.

Nach der Abtrennung des Stickstoffs durch Wasserdampfdestillation bietet seine Bestimmung keine Schwierigkeiten mehr. Größere Mengen, wie sie bei der Analyse von Nitriden erhalten werden, werden i. a. durch acidimetrische Titration bestimmt; für kleinere Gehalte haben sich die photometrischen Verfahren mit Nessler's Reagenz sowie mit Natriumphenolat-Hypochlorit gut bewährt.

Zum Abschluß soll noch kurz auf die Bestimmung des Stickstoffs in Kernbrennstoffen nach der *Dumas-Methode* eingegangen werden. Im Gegensatz zum Kjeldahl-Verfahren läßt sich mit der Dumas-Methode auch der in Poren usw. vorliegende molekulare Stickstoff bestimmen, so daß durch Kombination beider Analysenmethoden Aussagen über den Gesamtstickstoffgehalt und dessen Verbindungsformen gemacht werden können. Ein Nachteil der Dumas-Methode ist vielfach, daß die notwendige Festkörperreaktion nur relativ langsam abläuft, was eine vergleichsweise lange Analysendauer zur Folge hat; außerdem ist die Methode nicht geeignet zur Bestimmung von Stickstoffspuren in oxidischen Kernbrennstoffen.

Aufgrund thermodynamischer Abschätzungen sind *Naoumidis et al.* ⁹⁵⁾ zu dem Schluß gekommen, daß sich bei der Analyse von Uranitriden der sonst übliche Zusatz von Oxydationsmitteln erübrigt, da das als Trägergas verwandte CO_2 bei Temperaturen um 1000°C die Substanzen unter Bildung von N_2 , CO und U_3O_8 oxydiert. Vergleichende Untersuchungen ⁹⁵⁾ haben gezeigt, daß die Dumas-Methode im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit den beiden anderen Verfahren überlegen ist; für Stickstoffgehalte zwischen 1 und 8% wurden relative Standardabweichungen von knapp 1% erhalten. Bei Probenmengen von 50–100 mg beträgt die Stickstoffausbeute nach 20 min bereits 99%, nach maximal 30 min ist der Blindwert wieder erreicht. Auch carbidische Materialien können mit dieser Technik analysiert werden; 240 ppm N_2 in vorreagiertem UC wurden noch mit einer relativen Standardabweichung von 2,6%, 75 ppm N_2 in geschmolzenem UC mit einer solchen von 5,3% bestimmt.

1.2. Die Bestimmung der Zusammensetzung von Kernbrennstoffen

In diesem Abschnitt soll versucht werden, einen Überblick über die Methoden zur Bestimmung der Hauptbestandteile in Kernbrennstoffen zu geben. Auch hier ist es, wie bei den vorhergegangenen Abschnitten, nicht möglich, eine vollständige Aufzählung zu bringen; außer der Be-

schränkung auf neuere Arbeiten soll auch eine sachliche Beschränkung getroffen werden auf Verfahren, die sich auf den fertigen Kernbrennstoff als Analysenmaterial beziehen ^{b)}.

1.2.1. Methoden zur genauen Bestimmung der Aktiniden-Elemente

Uran

Die Forderung nach hoher Genauigkeit wird bei der *Bestimmung von mg-Mengen Uran* durch gravimetrische Methoden nur unzureichend erfüllt. Zwar existieren mehrere Fällungsverfahren (z. B. als Ammoniumdiuranat, Peroxid, 8-Hydroxychinolat, Oxalat u. a.), die bei genauer Beachtung der optimalen Bedingungen zu einer quantitativen Abscheidung des Urans führen; die anschließende Überführung des Niederschlages in eine geeignete Wägeform durch Verglühen zu U_3O_8 ist jedoch insofern mit Schwierigkeiten behaftet, als dessen genaue Zusammensetzung stark von der beim Verglühen angewandten Temperatur abhängt. Als günstigster Temperaturbereich wird im allgemeinen 850–900° C genannt; bei niedrigeren Temperaturen wird eine sauerstoff-reichere Verbindung erhalten, oberhalb 900° C zersetzt sich U_3O_8 langsam unter Sauerstoffabgabe. Wegen dieser Zersetzung ist die optimale Temperatur vom umgebenden Luftdruck abhängig; so wird für das etwa 2200 m hoch liegende Los Alamos Scientific Laboratory eine solche von 750° C angegeben. Arbeiten im New Brunswick Laboratory ¹⁰⁶⁾ haben gezeigt, daß beim Verglühen von Diuranat, Peroxid oder Oxalat zu U_3O_8 folgendes Vorgehen die besten Ergebnisse liefert: Langsames Aufheizen mit Verweilen bei 700° C, dann 2 Std bei 850–950° C, Abkühlen im Exsiccator; das erhaltene Oxid ist nicht hygroskopisch, allerdings wurde über längere Zeit hinweg eine Gewichtszunahme von 0,1–0,2% beobachtet. Die günstigsten Arbeitsbedingungen sind in gewissem Maße auch von der Ausgangsverbindung abhängig. Besondere Sorgfalt ist naturgemäß notwendig, wenn das beim Verglühen erhaltene U_3O_8 als Primärstandard für andere Bestimmungsverfahren verwandt werden soll. Für solche Zwecke ausreichendes U_3O_8 kann z. B. durch Verglühen von UO_2F_2 und UO_4 bei 850° C oder von $UO_2(NO_3)_2$ und UO_3 bei 1000° C erhalten werden ¹⁰⁸⁾.

Als häufigste Technik zur genauen Uran-Bestimmung haben sich *titrimetrische Verfahren* eingebürgert, insbes. die Redoxtitration des Paares U(IV)—U(VI). Dazu wird i. a. das in der Probenlösung vorliegende Uran quantitativ zu U(IV) reduziert und dieses mit eingestelltem Oxydationsmittel zu U(VI) titriert. Schon der Reduktionsschritt wirft gewisse

^{b)} Eine Reihe erprobter Bestimmungsmethoden für Uran und Plutonium ist in ¹⁰⁶⁾ und ¹⁰⁷⁾ detailliert beschrieben.

Probleme auf^{o)}. Zwar läßt sich U(VI) mit Reduktionsmitteln wie SnCl_2 , CrCl_2 , TiCl_3 quantitativ zu U(IV) reduzieren, jedoch verursacht die Entfernung des Reagensüberschusses (insbesondere bei SnCl_2) vor der nachfolgenden oxydimetrischen Titration in manchen Fällen Schwierigkeiten. Zur Vereinfachung der Arbeitstechnik ist daher die Verwendung von Amalgamreduktoren (Zn-, Pb- oder Cd-Amalgam) vorgeschlagen worden, mit denen allerdings i. a. ein U(III)-U(IV)-Gemisch erhalten wird, das vor der weiteren Verarbeitung in eine reine U(IV)-Lösung umgewandelt werden muß. Meist nutzt man hierfür die Tatsache aus, daß durch Luft-sauerstoff in saurer Lösung in der Kälte wohl U(III) schnell zu U(IV), nicht jedoch U(IV) zu U(VI) oxydiert wird, sofern gewisse katalytisch wirksame Elemente wie Mo abwesend sind. Da U(III) auch H^+ -Ionen zu reduzieren vermag, kann auch durch Erhitzen der phosphorsauren Probenlösung unter Luftausschluß quantitativ U(IV) erhalten werden.

Eine andere, seltener genutzte Möglichkeit ist die quantitative Reduktion des Urans in salz- oder perchlorsaurer Lösung zu U(III) mit einem Jones-Reduktor. Wegen der Instabilität der U(III)-Lösung wird diese zweckmäßigerweise direkt in einer Fe(III)-Lösung aufgefangen und das in äquivalenter Menge gebildete Fe(II) titriert. Auch die Reduktion von U(VI) mit Fe(II) in stark phosphorsaurer Lösung ist möglich. Sie hat gegenüber den anderen Methoden den Vorteil einer größeren Spezifität, so daß die Anwesenheit von Fe^{3+} , Pu^{4+} , NO_3^- und einigen anderen Fremdstoffen toleriert werden kann, die viele andere Redox titrationen stören.

Die nach den erwähnten Vorbereitungen in den meisten Fällen erhaltenen U(IV)-Lösungen (die auch nach Auflösen von Uranmetall in nichtoxydierenden Säuren vorliegen) lassen sich mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ - oder $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösungen quantitativ und ohne Schwierigkeiten zu U(VI) titrieren. Die Endpunktanzeige kann mit einem Farbindikator erfolgen, wobei sich besonders Bariumdiphenylaminsulfonat bewährt hat; in vielen Fällen wird jedoch eine potentiometrische Endpunktanzeige vorgezogen.

Kurz erwähnt werden soll noch, daß sowohl U(IV) wie auch U(VI) mit ÄDTA stabile Komplexe bilden und deshalb durch komplexometrische Titration bestimmt werden können. Diese nicht sehr häufig angewandte Technik gestattet die genaue Bestimmung von Uranmengen im unteren mg-Bereich. Zur Endpunktanzeige sind eine Reihe von Farbindikatoren vorgeschlagen worden, wie Solochromschwarz 6 BN oder 1-(2-pyridylazo)2-naphthol (PAN); zweckmäßig wird die Indikation photometrisch durchgeführt.

^{o)} Eine detaillierte Aufstellung der verschiedenen Reduktionsverfahren findet sich bei 106).

Tabelle 4. Methoden zur genauen Bestimmung von Uran und Plutonium

Autoren	Reaktion	Reduktion bzw. Oxydation mit	Titration mit	Endpunkt	Bereich	rel. Stand Abw. σ
<i>Davies, Gray</i> 109)	$U(IV) \rightarrow U(VI)$	$FeSO_4$	$K_2Cr_2O_7$	Ba-Diphenyl-aminsulf.	200–300 mg	0,3%
<i>Kennedy</i> 110)	$U(III) \rightarrow U(VI)$	Zn-Amalgam	$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot K_2Cr_2O_7$	Ba-Diphenyl-aminsulf.	70–1300 mg	0,3%
<i>Rao, Rahman</i> 111)	$U(IV) \rightarrow U(VI)$	$Fe(II)$	$K_2Cr_2O_7$	Potentiom.	20–80 mg	0,3%
<i>Duckitt, Goode</i> 112)	$U(IV) \rightarrow U(VI)$	—	$K_2Cr_2O_7 \cdot Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	Potentiom.	1000 mg	0,02%
<i>Whiteker, Murphy</i> 113)	$U(III, IV) \rightarrow U(VI)$	Zn-Amalgam	$FeNH_4(SO_4)_2$	Bipotentiom.	26–260 mg	0,1%
<i>Sympson, Larsen, Meyer, Oldham</i> 114)	$U(III, IV) \rightarrow U(VI)$	Zn-Amalgam	$Fe(III)$	Amperom.	20–200 mg	0,3–0,1%
<i>Psonich</i> 115)	$U(IV) \rightarrow U(VI)$	$CdCl_2 \cdot Al$	$FeCl_3 \cdot K_2Cr_2O_7$	Potentiom.	einige g	0,003%
<i>Malinowski</i> 116)	$U(IV) \rightarrow U(VI)$	$CdCl_2 \cdot Al$	$FeCl_3 \cdot K_2Cr_2O_7 \cdot Coulom.$	Potentiom.	5000 mg	0,01%
<i>Goode, Herrington, Jones</i> 117)	$U(IV) \rightarrow U(VI)$	$Ti_2(SO_4)_3$	$Ce(III) \cdot Fe(III) \cdot Coulom.$	Potentiom.	40 mg	0,004%
<i>Boyd, Menis</i> 120)	$U(IV) \rightarrow U(VI)$	—	Potentialkontroll. Coulom.	—	1–10 mg	0,3%
<i>Jones, Shulls, Dale</i> 121)	$U(VI) \rightarrow U(IV)$	—	Potentialkontroll. Coulom.	—	8 mg	0,1%
<i>Duigon, Lauer</i> 122)	$U(VI) \rightarrow U(IV)$	—	Potentialkontroll. Coulom.	—	25 mg	0,05%
<i>Goode, Herrington</i> 123)	$U(VI) \rightarrow U(IV)$	—	Diff. Pot. Kontroll. Coulom.	—	30–120 mg	0,009%
<i>Brück, Lauer</i> 124)	$U(VI) \rightarrow U(VI) \cdot \Delta DTA$	—	ΔDTA	Photom. PAN	1–10 mg	0,2%
<i>Corpel, Regnaud</i> 125)	$Pu(III) \rightarrow Pu(IV)$	$TiCl_3 \cdot Sulfamins.$	$Ce(SO_4)_2$	Ferroin	keine Angabe	
<i>Caldwell, Grill, Kurtz, Miner, Moody</i> 126)	$Pu(III) \rightarrow Pu(IV)$	—	$Ce(SO_4)_2$	Ferroin, Photom.	500 mg	0,07%
<i>Seils, Meyer, Larsen</i> 127)	$Pu(VI) \rightarrow Pu(IV)$	Ag_2O_2	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	Amperom.	0,2–15 mg	0,4–0,06%
<i>Waterbury, Metz</i> 128)	$Pu(VI) \rightarrow Pu(IV)$	$HClO_4$	$FeSO_4 \cdot Ce(SO_4)_2$	Potentiom.	300–500 mg	0,02%
<i>Pietri, Wenzel</i> 129)	$Pu(III) \rightarrow Pu(IV)$	Zn-Amalgam	$K_2Cr_2O_7$	Potentiom.	250–450 mg	0,04%
<i>Shulls</i> 131)	$Pu(III) \rightarrow Pu(IV)$	—	Potentialkontroll. Coulom.	—	10 mg	0,1%
<i>Goode, Herrington</i> 132)	$Pu(III) \rightarrow Pu(IV)$	—	Potentialkontroll. Coulom.	—	5 mg	0,05%
<i>Brown, Rogers, Mershad, Amos</i> 133)	$Pu(IV) \rightarrow Pu(IV) \cdot \Delta DTA$	—	ΔDTA	Cu-PAN	14 mg	0,08%

In steigendem Maße sind in den letzten Jahren *elektrochemische Analysenverfahren* zur Uranbestimmung eingesetzt worden, und zwar im besonderen coulometrische Verfahren. Die Vorteile dieser Techniken sind offenkundig: Es werden keine eingestellten Titrationslösungen mehr benötigt, die Endpunktsindikation ist sehr einfach und genau und die Verfahren können relativ leicht für Arbeiten in Boxen oder für fernbediente Arbeiten eingerichtet werden. Die stromkonstante Coulometrie (meist als coulometrische Titration bezeichnet) benötigt für die Oxydation des vorliegenden U(IV) ein Zwischenreagens; gut bewährt hat sich eine Ce(III)-Fe(III)-Lösung. Das durch U(IV) erzeugte Fe(II) wird durch an der Anode erzeugtes Ce(IV) wieder oxydiert, die dazu benötigte Ladungsmenge wird gemessen. Die Endpunktsanzeige kann potentiometrisch mit einem Platin-Kalomel-Elektrodensystem vorgenommen werden.

Die in ihrer Anwendung für Uran- und Plutoniumbestimmungen von Kelley et al. ¹¹⁸⁾ sowie von Schmid ¹¹⁹⁾ eingehend beschriebene *potential-kontrollierte Coulometrie* erlaubt infolge des während der gesamten Reaktion konstant gehaltenen Lösungspotentials eine weitgehend selektive Oxydation oder Reduktion; es entfallen damit besondere Operationen zur Entfernung des Überschusses von Oxydations- oder Reduktionsmitteln. Die Oxydation des U(IV) zu U(VI) ist durch Elektrolyse der Analysenlösung bei + 1,4 V an einer Platinelektrode möglich. Häufiger angewandt wird die Reduktion des U(VI) zu U(IV) in schwefel- oder phosphorsaurer Lösung bei -0,33 bis -0,38 V an einer Quecksilberelektrode. Oxydierende Substanzen in der Lösung, wie z.B. der Überschuß des zur Oxydation des Urans verwandten Cer(IV)sulfats, werden durch Vorreduktion der Lösung bei +0,05 oder +0,075 V entfernt; bei diesem Potential wird U(VI) noch nicht angegriffen. Die umgesetzten Ladungsmengen werden zweckmäßig mit einem Stromintegrator gemessen, der Endpunkt ist erreicht, wenn die Stromstärke auf den stets vorhandenen, jedoch sehr niedrigen Blindwert abgefallen ist. Stehen genau definierte Uran-Standardlösungen zur Verfügung, so kann ein differentielles Verfahren eingesetzt werden: Probe und Standard befinden sich dabei in zwei hintereinandergeschalteten Meßzellen; da lediglich der Uranüberschuß der einen Zelle instrumentell gemessen wird, ist eine hohe Bestimmungsgenauigkeit sichergestellt.

Plutonium

Auch bei der genauen *Bestimmung des Plutoniums* spielen die volumetrischen Analysenmethoden unter Ausnützung der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Plutoniums eine dominierende Rolle. Probenlösungen, die das gesamte Plutonium als Pu(III) enthalten, werden beim Auflösen des Metalls in nichtoxydierenden Säuren sowie durch Reduktion von

Pu(IV) oder Pu(VI) mit Ti(III)-Salzen oder im Jones-Reduktor erhalten. Geeignete Titrationslösungen zur Oxydation des Pu(III) zu Pu(IV) sind $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; zur Endpunktanzeige kann bei der cerimetrischen Titration Ferroin ggfs. mit photometrischer Indikation, bei der Chromattitration die Potentiometrie an Goldelektroden eingesetzt werden. Beide Verfahren dürften eine etwa gleich gute Genauigkeit gewährleisten. Eine weitere Möglichkeit ist die quantitative Oxydation des gesamten vorliegenden Plutoniums zu Pu(VI), entweder durch Abrauchen mit Perchlorsäure oder durch Zugabe eines Überschusses an Silberperoxid, der anschließend durch Kochen wieder entfernt werden kann. Da Pu(VI) sich mit Fe(II) quantitativ zu Pu(IV) und Fe(III) umsetzt, ist eine einfache Titrationsmöglichkeit gegeben, sei es, daß direkt mit eingestellter Fe(II)-Lösung titriert oder nach Zugabe einer genau definierten überstöchiometrischen Fe(II)-Menge der Überschuß cerimetrisch titriert wird. Die genaue Indikation des Titrationsendpunktes kann potentiometrisch oder amperometrisch mit einer rotierenden Platinelektrode erfolgen.

Ebenso wie bei der Bestimmung des Urans spielt auch bei der des Plutoniums die *coulometrische Bestimmung*, besonders die potentialkontrollierte Coulometrie, eine wichtige Rolle. Die im wesentlichen von Scott und Peekema¹³⁰⁾ entwickelte Methode basiert darauf, daß das Paar Pu(III)-Pu(IV) unter geeigneten Elektrodenbedingungen reversibel ist und bei der Oxydation oder Reduktion Stromausbeuten von praktisch 100% erhalten werden. Eine ausführliche Zusammenstellung über die Anwendbarkeit dieser Methode zur Bestimmung des Gesamt-Pu, der einzelnen Pu-Wertigkeitsstufen sowie des ionogen bzw. polymer in Lösungen vorliegenden Pu ist von Shultz¹³¹⁾ gegeben worden. Am häufigsten angewandt zur Bestimmung des Gesamtplutoniums (das ja hier in erster Linie interessiert) wird die Oxydation des Pu(III) zu Pu(IV) in perchlorsaurer Lösung bei +0,89 V an einer Platinelektrode, jedoch ist auch die quantitative Reduktion Pu(IV) $\rightarrow$ Pu(III) bei +0,53 V möglich.

Eine recht genaue Bestimmung des Plutoniums ist auch durch direkte *komplexometrische Titration* der Pu(IV)-Lösung möglich. Geeignete visuelle Endpunktsindikatoren sind die Kupferverbindungen des PAN (s. oben) oder Xylenolorange. Die komplexometrischen Verfahren sind bislang allerdings nur in vereinzelten Fällen eingesetzt worden.

Eine weitere, wegen der Einfachheit ihrer Durchführung häufiger eingesetzte Methode zur Plutoniumbestimmung in wäßrigen Lösungen basiert darauf, daß Plutonium ähnlich wie die Seltenen Erden in Lösung ein typisches Absorptionsspektrum zeigt. Am besten zur Messung geeignet ist das Absorptionsmaximum des Pu(III) in salzsaurer Lösung bei 565 nm; der relativ niedrige molare Extinktionskoeffizient von etwa 40 beschränkt die Bestimmung auf Pu-Konzentrationen von mehr als etwa

1 mg/ml. Bei entsprechend genauer Durchführung, insbesondere bei Vergleich der Extinktion der Analysenprobe mit der einer Pu-Lösung genau bekannter Konzentration (differentielle Spektralphotometrie) läßt sich mit der Methode eine relative Standardabweichung von 0,05% erreichen ¹³⁴⁾.

Die hohen Anforderungen an die Genauigkeit der Pu-Bestimmungen setzen natürlich das Vorhandensein von Pu-Standards mit genau definiertem Metallgehalt voraus. Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei Uran lassen sich die Oxide des Plutoniums kaum dafür verwenden; das relativ leicht herzustellende PuO_2 neigt beim Verglühen zur Sauerstoffabgabe, so daß leicht eine unterstöchiometrische Verbindung erhalten wird. Das in früherer Zeit oft verwandte metallische Plutonium bietet durch seine relativ leicht erfolgende Oberflächenoxydation gewisse Unbequemlichkeiten der Handhabung. Eingehende Untersuchungen haben die besondere Eignung des Plutoniumsulfat-tetrahydrats $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹³⁵⁾ sowie des Cäsiumplutoniumhexachlorids Cs_2PuCl_6 ¹³⁶⁾ als Primärstandards erwiesen. Beide Verbindungen sind leicht in der erforderlichen Reinheit und mit gleichbleibender Qualität herstellbar und ihre Zusammensetzung deckt sich sehr genau mit der theoretischen Formel. Abschließend soll noch darauf hingewiesen werden, daß die hohen verlangten Bestimmungsgenauigkeiten die Kenntnis der Isotopenzusammensetzung der Analysen- und Standardproben voraussetzen.

Die hohen erreichbaren Bestimmungsgenauigkeiten erfordern natürlich entsprechend genaue Methoden zum Aufschluß des Probenmaterials. Das bietet bei den relativ leicht in Säuren löslichen Metallen sowie den Uranoxiden keine Schwierigkeiten; anders bei hochgeglühten ($> 1000^\circ\text{C}$) PuO_2 -Proben, die sich in Säuren nur langsam lösen. Verschiedentlich sind Schmelzaufschlüsse, beispielsweise mit KHSO_4 oder KHF_2 vorgeschlagen worden, die jedoch auch nicht alle Ansprüche befriedigen. Günstiger scheint dagegen ein Sinteraufschluß mit Na_2O_2 bei 400°C zu sein ¹³⁷⁾. Die abgekühlte Masse wird anschließend in Wasser bzw. in verd. Salzsäure gelöst und zur Pu-Bestimmung durch differentielle Spektralphotometrie mit $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ reduziert. Die Pu-Ausbeute bei dieser Arbeitsweise liegt bei 99,8% mit einer Standardabweichung von 0,3%.

1.2.2. Bestimmung der Stöchiometrie von UO_2

Die einfachste Methode der Bestimmung der Stöchiometrie von UO_2 -Kernbrennstoffen, d. h. des Nachweises eines Sauerstoffüber- oder Unterschusses besteht darin, das Probenmaterial durch Glühen an der Luft in stöchiometrisches U_3O_8 überzuführen und aus der Gewichtszunahme die Zusammensetzung der ursprünglichen Probe zu berechnen. Dieses Ver-

fahren, für das Standardabweichungen von 0,003 ¹³⁸⁾ bzw. 0,005 ¹³⁹⁾ angegeben werden, leidet allerdings an zwei prinzipiellen Schwierigkeiten: Einmal wird dabei die gesamte vorliegende Uranmenge bestimmt, Abweichungen vom Sollwert äußern sich also in kleinen Differenzen der Meßwerte; zum anderen neigt auch die Verbindung U_3O_8 , wie schon weiter oben angeführt wurde, relativ leicht zu einer gewissen Unstöchiometrie. Korrekte Werte werden daher nur erhalten, wenn bei der Durchführung der Bestimmung alle wesentlichen Parameter sehr genau eingehalten werden.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, eine Erhöhung der Analysengenauigkeit dadurch zu erreichen, daß der „unstöchiometrische“ Anteil, bei dem es sich in fast allen praktisch wichtigen Fällen um einen Sauerstoffüberschuß handelt, direkt bestimmt wird. Eine Möglichkeit hierzu ist durch die größere Reaktionsfähigkeit des überstöchiometrischen Sauerstoffanteils gegenüber Reduktionsmitteln gegeben. So wird durch Erhitzen des Analysengutes bei 900° C im trockenen Wasserstoffstrom lediglich der Sauerstoffüberschuß in Form von H_2O abgespalten, das stöchiometrische UO_2 dagegen nicht angegriffen. Durch gravimetrische ¹⁴⁰⁾ oder manometrische ¹⁴¹⁾ Bestimmung des gebildeten Wassers läßt sich für UO_{2+x} -Verbindungen mit $0 \leq x \leq 0,2$ eine Standardabweichung von 0,004 erreichen. Wesentlich genauere Ergebnisse können nach Nickel ¹⁴²⁾ durch Umsetzung des Probematerials mit Kohlenstoff bei etwa 1000° C erhalten werden. Dabei reagiert der Überschuß-Sauerstoff zu CO_2 , das mit einem trockenen Argonstrom fortgeführt und durch coulometrische Titration bestimmt werden kann; bei x-Werten zwischen 0 und 0,33 beträgt die Standardabweichung etwa 0,001. Der schnelle quantitative Ablauf der Reaktion erfordert eine innige Vermischung des gepulverten Probematerials mit einem Überschuß an Graphitpulver; dieser Kohlenstoffüberschuß kann allerdings über die Boudouard-Reaktion Anlaß zur Bildung einer gewissen CO-Menge geben, über die etwa 3% des vorhandenen Überschuß-Sauerstoffs der Bestimmung entzogen werden. Dieser Fehler kann leicht dadurch korrigiert werden, daß bei Parallelbestimmungen einmal CO_2 allein, dann $\text{CO}_2 + \text{CO}$ bestimmt wird; der Mittelwert aus beiden Messungen stellt den korrekten Wert des Überschuß-Sauerstoffs dar.

Der Einbau des Überschuß-Sauerstoffs in das UO_2 -Gitter resultiert in einer Oxydation einer äquivalenten Uranmenge zur sechswertigen Stufe. Die Bestimmung der Unstöchiometrie kann daher auf eine Bestimmung des nach Auflösen der Probe vorliegenden U(VI) zurückgeführt werden. Eine mögliche Oxydation von Uran im Laufe der vorbereitenden Arbeiten muß dazu natürlich zuverlässig ausgeschaltet werden; bewährt hat sich hierfür in vielen Fällen ein Aufschluß des Probematerials in Phosphorsäure unter Inertgasatmosphäre. Die im vorstehenden

Abschnitt erwähnten genauen Analysenverfahren ermöglichen im Prinzip eine ausreichend genaue Bestimmung der in der Lösung vorliegenden U(IV)-Menge. Insbesondere ist hierfür die Titration mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit potentiometrischer Endpunktanzeige geeignet; wird an die erste Titration eine zweite angeschlossen, bei der nach Reduktion des U(VI) mit Ti(III) das Gesamturan erfaßt wird, so läßt sich der O/U-Wert mit einem relativen Fehler von etwa 2% bestimmen.

Besonders bei kleinen Abweichungen von der UO_2 -Stöchiometrie ist es jedoch auch in diesem Falle günstiger, die vorliegende U(VI)-Menge direkt zu erfassen. Hierfür eignen sich besonders elektrochemische Verfahren, von denen an erster Stelle die Polarographie genannt werden soll. In phosphorsaurer Grundlösung wird bei $-0,17$ V (gegen ges. Kalomel-Elektrode) an der Hg-Tropfelektrode U(VI) zu U(IV) reduziert. Durch Auswertung der entsprechenden Stufe kann nach Kubota ¹⁴³ bei einem O/U-Verhältnis von 2,030 eine Standardabweichung von 0,001 erhalten werden.

Für ein ähnliches Verfahren in phosphor-schwefelsaurer Grundlösung, das allerdings noch eine Bestimmung des vorliegenden U(IV)-Gehaltes durch potentiometrische Titration einschließt, wird von Vignie und Uny ¹⁴⁴ eine der Zusammensetzung $\text{UO}_{2,0002}$ entsprechende Nachweisgrenze angegeben. Die coulometrische Titration benötigt auch für die Reduktion des U(VI) ein Zwischenreagens, als welches $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ mit gutem Erfolg eingesetzt worden ist ¹⁴⁵.

Als sehr elegantes Verfahren ist auch für die Bestimmung der Stöchiometrie die potentialkontrollierte Coulometrie anzusehen. Bei der von Stromatt und Connally ¹⁴⁶ vorgeschlagenen Arbeitsweise wird in der Schwefel- und Phosphorsäure enthaltenden Analysenlösung nach Reduktion der Verunreinigungen bei $+0,05$ V (gegen ges. Kalomelelektrode) U(VI) bei $-0,38$ V reduziert. Anschließend wird das gesamte vorliegende Uran mit Cer (IV)sulfatlösung zum U(VI) oxydiert; nach Reduktion des Ce(IV)-Überschusses bei $+0,05$ V wird wieder bei $-0,38$ V reduziert. Mit dieser Technik läßt sich bei einem O/U-Verhältnis von 2,007 eine Standardabweichung von 0,0003 erreichen. Diese hohe Genauigkeit, verbunden mit einem geringen Probenbedarf von 5–10 mg pro Analyse und der Einfachheit der Durchführung der Bestimmungen erklären die steigende Verbreitung, die die potential-kontrollierte Coulometrie auch auf diesem Analysengebiet aufzuweisen hat.

Nur kurz erwähnt werden soll noch die Möglichkeit der röntgenographischen Bestimmung der UO_2 -Stöchiometrie. Die Methode beruht darauf, daß die Gitterkonstante des kubischen, im CaF_2 -Typ kristallisierenden UO_2 im Bereich von $\text{UO}_{2,0}$ bis etwa $\text{UO}_{2,2}$ annähernd linear abnimmt; aus der gemessenen Gitterkonstanten läßt sich demnach die jeweilige UO_{2+x} -Zusammensetzung ermitteln. Hierfür existieren ver-

schiedene empirische Formeln; mit jeder von ihnen kann der x -Wert mit einer Reproduzierbarkeit von besser als 0,01 bestimmt werden, die aus verschiedenen Formeln erhaltenen x -Werte differieren jedoch beträchtlich voneinander ¹⁴⁷⁾.

1.2.3. Bestimmung der Stöchiometrie von carbidischen Kernbrennstoffen

Bei carbidischen Kernbrennstoffen wird die Stöchiometrie im allgem. durch Bestimmung des vorliegenden Kohlenstoffgehaltes ermittelt. Fast ausschließlich wird hierfür die Verbrennung des Probematerials im Sauerstoff-Strom angewandt, das entweichende CO_2 wird gesammelt und in geeigneter Weise bestimmt. Eine vergleichende Untersuchung über die Genauigkeit verschiedener Bestimmungsmethoden ist von *Serrini* und *Collin* ¹⁴⁸⁾ durchgeführt worden, die wesentlichen von ihnen erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengestellt. Die niedrigste Standardabweichung wird demnach bei der Makrogravimetrie erhalten, die jedoch unter einem relativ hohen Zeitaufwand pro Bestimmung leidet; daher setzen sich besonders bei Routinebestimmungen die elektrochemischen Methoden, insbesondere die coulometrische Titration immer stärker durch.

Tabelle 5. Genauigkeit von Methoden zur Bestimmung des C-Gehaltes in UC (nach ¹⁴⁸⁾)

Bestimmungsmethode	Einwaage [mg UC]	Standardabw. [%]		Zeitbedarf [min]
		absolut	relativ	
Makrogravimetrie	200–2000	0,010	0,21	100
Mikrogravimetrie	5–50	0,038	0,79	45
Konduktometrie	50–200	0,097	2,02	10
Wärmeleitfähigkeits- messung	200–500	0,029	0,59	5
Coulometrie	100–200	0,031	0,65	5
Volumetrie	250	0,031	0,64	15
Manometrie (nach ¹⁴⁹⁾)	80–100	0,017	0,33	30

Die Verbrennung des Probematerials im O_2 -Strom bei etwa 1000°C führt i. a. zu einer quantitativen Ausbeute an CO_2 . Über das Boudouard-Gleichgewicht ist jedoch vor allem im Anfangsstadium der Verbrennung auch die Bildung einer gewissen Menge CO möglich, weshalb von verschiedenen Autoren eine Nachoxydation empfohlen wird, z. B. an CuO ¹⁴⁹⁾ oder an Pt-Asbest ¹⁵⁰⁾. Eine weitere Schwierigkeit kann durch die möglicherweise heftige Reaktion des UC mit Sauerstoff bei 1000°C

hervorgerufen werden, die zu einem Verspritzen unvollständig verbrannten Probematerials führen kann. Diese besonders bei größeren Probeeinwaagen mögliche Fehlerquelle läßt sich jedoch zuverlässig ausschalten, wenn im Anfangsstadium der Verbrennung nicht reiner Sauerstoff, sondern ein aus 80% Argon und 20% Sauerstoff bestehendes Gemisch als Reagensgas eingesetzt wird ¹⁵¹⁾. Schließlich setzen die hohen Genauigkeitsansprüche der Bestimmungen noch voraus, daß bei den der Analyse vorausgehenden Operationen oberflächliche Oxydationen der Proben zuverlässig auszuschließen sind.

Zur Erhöhung der Zuverlässigkeit kann es in manchen Fällen notwendig sein, auch den Metallgehalt, d.h. den U- bzw. Pu-Gehalt der Probe zu erfassen. Seine eigentliche Bestimmung nach den im vorletzten Abschnitt erwähnten Methoden bereitet keinerlei Schwierigkeiten. Es muß dabei lediglich beachtet werden, daß beim Auflösen des Probematerials in Säure gefärbte organische Verbindungen gebildet werden, die sowohl die spektralphotometrische Pu-Bestimmung als auch die elektrochemischen Verfahren zur U- und Pu-Bestimmung stören können, und die deshalb durch Abrauchen mit konz. Salpetersäure oder anderen oxydierenden Säuren zerstört werden müssen. Eine andere häufig genutzte Möglichkeit besteht darin, die Carbidprobe durch Verglühen an der Luft zu zersetzen und den Oxidrückstand zu lösen.

Eine direkte Erfassung des unstöchiometrischen Anteils ist bei den Carbiden weniger gut durchführbar als bei den Oxiden und deshalb bisher auch nur relativ selten versucht worden. Eine Möglichkeit dazu beruht darauf, daß der als Carbid gebundene Kohlenstoff beim Auflösen der Probe in verd. Salpetersäure oder Salzsäure quantitativ in Methan und höhere Kohlenwasserstoffe übergeführt, der sog. „freie Kohlenstoff“ dagegen nicht angegriffen wird und abfiltriert werden kann. Der in einem Filtertiegel oder auf einem Asbestpolster verbleibende Rückstand wird dann im Sauerstoffstrom verbrannt und das gebildete CO₂ in üblicher Weise bestimmt. Diese Technik läßt sich sowohl für Urancarbid ¹⁵²⁾ wie auch für Plutoniumcarbid ¹⁵³⁾ anwenden, ihre Genauigkeit ist jedoch nicht allzu hoch (relative Standardabweichungen um 10%), wahrscheinlich weil auch die nichtcarbidischen Kohlenstoffgehalte entsprechend ihrer Korngrößen beim Lösen mehr oder weniger stark von der Säure angegriffen werden.

Die erwähnte Arbeitsweise ist nur bei Proben mit Kohlenstoffüberschuß anwendbar; bei Carbid mit Kohlenstoffunterschluß scheidet sich meist freies Uran an den Korngrenzen aus, dessen quantitative Bestimmung nicht ohne weiteres möglich ist. Ein Weg hierzu ist durch Untersuchungen von *Besson*, *Blum* und *Spitz* ¹⁵⁴⁾ gezeigt worden, die fanden, daß der bei der sauren Hydrolyse von reinem UC etwa 12% betragende Wasserstoffanteil im resultierenden Gasgemisch sich bei Anwesenheit

von Uranmetall proportional zu dessen Menge erhöht. Bei den beschriebenen Versuchen wurde eine relative Standardabweichung von etwa 2% gefunden; die bisher vorliegenden Erfahrungen mit dieser Methode sind jedoch noch gering, so daß nähere Angaben über ihre Zuverlässigkeit nicht möglich sind.

Abschließend soll kurz auf die metallographischen Möglichkeiten zur Bestimmung der Stöchiometrie des Uranmonocarbids eingegangen werden. Formelreines UC mit einem Kohlenstoffgehalt von 4,80% zeigt im Schliffbild relativ große, unregelmäßig begrenzte und dicht aneinander grenzende Körner. Bei unterstöchiometrischem Carbid bilden sich an diesen Korngrenzen Ausfällungen von metallischem Uran, bei überstöchiometrischen Proben treten in den UC-Körnern die parallel zueinander liegenden, nadelförmig aussehenden Anschliffe der UC₂-Plättchen auf. Stehen entsprechende Standardreihen zur Verfügung, wie sie z. B. von *Karnoch*¹⁵⁵⁾ publiziert wurden, so kann über die Schliffbilder der Kohlenstoffgehalt des Carbids im Bereich von 4,3–5,5% C mit einer Genauigkeit von etwa 0,1% C bestimmt werden. Allerdings muß dabei mit einer Reihe möglicher Fehlerquellen gerechnet werden; so können, wie vergleichende Untersuchungen von *Kerr*¹⁵⁶⁾ gezeigt haben, Sauerstoff- und Stickstoffgehalte den Kohlenstoff im unterstöchiometrischen UC ersetzen und zu Plusfehlern bei der metallographischen Bestimmung Anlaß geben. Außerdem kann das Aussehen des Schliffbildes auch von der Abkühlungsgeschwindigkeit nach der Schmelze beeinflußt werden.

1.2.4. Untersuchung der Zusammensetzung der Mischoxide UO₂-PuO₂ und ThO₂-UO₂

Die in schneller Entwicklung befindlichen Brutreaktoren werden mit einem kombinierten Brenn-Brutstoff betrieben, und zwar handelt es sich bei schnellen Brutreaktoren um UO₂-PuO₂ mit einem PuO₂-Gehalt der Größenordnung 15–25%, bei thermischen Brutreaktoren dagegen um ThO₂-UO₂ mit einem ²³⁵UO₂-Gehalt von 2–5%. Für fortgeschrittene Ausführungen sind auch die Carbide der betreffenden Elemente in der Diskussion; ihre Analyse unterscheidet sich jedoch von der der Oxide nur in der Ausführung des Probenaufschlusses, auf den noch kurz eingegangen werden soll.

Für die Bestimmung der beiden Aktinidenmetalle im Schnellbrüterbrennstoff können prinzipiell alle im Abschnitt 1.2.1. angeführten Verfahren eingesetzt werden, in den meisten Fällen allerdings erst nach vorangegangener Trennung beider Elemente. Hierfür geeignete Trennverfahren sind z. B. die Extraktion mit TBP aus salzsaurer Lösung¹⁵⁷⁾ oder der Anionenaustausch aus salpetersaurer Lösung¹⁵⁸⁾, die beide bei relativ geringem Zeitaufwand quantitative Uran- und Plutoniumaus-

beuten erbringen. Für Routineanalysen sind jedoch meist solche Methoden günstiger, die aufgrund ihrer Selektivität eine Vortrennung überflüssig machen. Die Unterschiede in den Redoxpotentialen der Uran- und der Plutonium-Wertigkeitsstufen sind in vielen Fällen groß genug, um solche direkten Bestimmungen durch Titrationen oder coulometrische Techniken durchführen zu können. Ein interessantes Beispiel hierfür ist die Reduktion von U(VI) oder Pu(VI) durch Fe(II)-Verbindungen. Bei der Bestimmung des Plutoniums in $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ wird dafür nach einem Vorschlag von *Drummond* und *Grant* ¹⁵⁹⁾ das in der salpetersauren Probenlösung vorliegende Plutonium mit Ag_2O_2 quantitativ zu Pu(VI) oxydiert. Nach Zugabe von Sulfaminsäure, die sowohl den Überschuß an Ag_2O_2 wegnimmt als auch eine Oxydation des Fe(II) durch Salpetersäure verhindert, wird Pu(VI) mit einem genau abgemessenen Überschuß $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ -Lösung reduziert und der Überschuß mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung mit potentiometrischer Indizierung titriert. Diese recht einfache Methode gestattet die Bestimmung von 5–250 mg Pu in $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -Brennstoffen mit einem PuO_2 -Gehalt von 15% bei einer relativen Standardabweichung von 0,26%. Eine ähnliche Methode (allerdings mit Titration des Fe(II)-Überschusses mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung) ist von *Corpel* und *Regnaud* ¹⁶⁰⁾ für die Pu-Bestimmung im Brennstoff des französischen Brutreaktors Rapsodie verwandt worden. Für die Auflösung der Proben wird von ihnen 11 N Salpetersäure-0,1 N Flußsäure vorgeschlagen; vor dem Zusatz der Fe(II)-Lösung werden die Fluoridionen durch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ gebunden.

Während in salpetersauren Lösungen U(VI) durch Fe(II) nicht angegriffen wird, reagieren in stark phosphorsauren Lösungen U(VI) und Fe(II) quantitativ zu U(IV) und Fe(III). *Davies* und *Gray* ¹⁰⁹⁾ haben diese Reaktion zur Bestimmung des Urans auch neben Pu(IV), Fe(III) und anderen Elementen ausgenützt. Da bei der direkten Titration mit Fe(II)-Lösung die Endpunktsindizierung Schwierigkeiten bereitet, wird hier U(VI) mit einem Fe(II)-Überschuß reduziert. Nach Wegnahme des Überschusses mit Ammoniummolybdat kann das vorliegende U(IV) in üblicher Weise mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gegen Ba-Diphenylaminsulfonat als Indikator titriert werden; bei Uranmengen von 200–300 mg läßt sich eine relative Standardabweichung von 0,3% erreichen.

Für die Bestimmung des Urans neben Plutonium kann auch ein von *Goode*, *Herrington* und *Hall* ¹⁶¹⁾ an sich für die Analyse von Lösungen des Wiederaufbereitungsprozesses entwickeltes Verfahren der potentialkontrollierten Coulometrie eingesetzt werden. Das vorliegende Plutonium wird in der Elektrolysezelle mit Hydrazinsulfat quantitativ zu Pu(III) reduziert. Nach Vorelektrolyse bei +0,05 V wird dann U(VI) bei –0,35 V zu U(IV) reduziert; die Bestimmungsmethode erlaubt die Erfassung von 10 mg U mit einer relativen Standardabweichung von 0,2%.

Die sukzessive Bestimmung von Plutonium und Uran in der gleichen Lösung durch potentialkontrollierte Coulometrie ist zwar prinzipiell, d. h. von der Differenz der Redoxpotentiale her möglich, stößt im allgemeinen jedoch auf Schwierigkeiten bei den Elektrodenmaterialien. Während nämlich eine Quecksilberelektrode bei den für die Pu-Bestimmung notwendigen positiven Spannungen wegen Oxydation nicht einsatzfähig ist, kann eine U-Bestimmung an der Platinelektrode wegen der bei diesem Potential auftretenden Wasserstoffentwicklung nicht vorgenommen werden. Diese letztgenannte Störung läßt sich nach einem Vorschlag von *Sinclair, Davies und Drummond* ¹⁶²⁾ durch Zusatz von Wismutionen zur Analysenlösung umgehen. In der 2 N salzsauren- 1 M schwefelsauren, 0,07 M Sulfaminsäure und 0,0005 M Bi(III) enthaltenden Lösung wird U(VI) bereits bei $-0,20$ V reduziert und zwar ohne jegliche Wasserstoffentwicklung. Nach anfänglicher Reduktion des gesamten, in unterschiedlichen Wertigkeitsstufen vorliegenden Plutoniums zu Pu(III) wird unter den üblichen Bedingungen zu Pu(IV) oxydiert und aus dem Meßwert der Pu-Gehalt errechnet. Im Anschluß an die nachfolgende Reduktion zu Pu(III) kann Uran durch die Reduktion U(VI) $\rightarrow$ U(IV) bestimmt werden. Beide Bestimmungen sind mit einer relativen Standardabweichung von 0,2% durchführbar.

Bei niedriggeglühten $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -Proben macht die Auflösung des Probematerials in Säuren, wie Salpetersäure-Flußsäure, keine Schwierigkeiten; für den Aufschluß von Carbiden wird als erster Schritt ein Verglühen bei Temperaturen unter 850°C zu den betreffenden Oxiden empfohlen. Hochgeglühte, in Säuren nur langsam lösliche Proben können mit dem weiter oben erwähnten $\text{Na}_2\text{O}_2\text{-NaOH}$ -Sinteraufschluß in Lösung gebracht werden, der immer dann von Vorteil ist, wenn Pu anschließend spektralphotometrisch bestimmt werden soll. Für anschließende volumetrische oder elektrochemische Bestimmungsmethoden ist dagegen das Vorliegen einer schwefelsauren Probenlösung erwünscht, die durch den von *Milner, Wood, Weldrick und Phillips* ¹⁶³⁾ vorgeschlagenen Schmelzaufschluß mit Ammoniumhydrogensulfat bei 400°C erhalten wird. Die abgekühlte Schmelze löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure, so daß die Bestimmung des Plutoniums ohne weitere Vorbehandlung der Lösung ausgeführt werden kann. Eine hierfür geeignete Methode ist die Oxydation mit Ag_2O_2 , anschließende Reduktion mit $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ und Titration des Fe(II)-Überschusses potentiometrisch mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung. Als weitere Möglichkeit steht die potentialkontrollierte Coulometrie zur Verfügung. Nach Reduktion alles vorhandenen Pu bei $+0,30$ V zu Pu(III) wird dieses bei $+0,70$ V quantitativ zu Pu(IV) oxydiert. Mit beiden Methoden lassen sich 5 mg Pu in $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ und in $\text{PuO}_2\text{-ThO}_2$ sowie in den entsprechenden Carbiden mit einer relativen Standardabweichung

von 0,2% bestimmen; die potentialkontrollierte Coulometrie wird allerdings durch das Vorliegen von Fe und V gestört ¹⁶³⁾.

Für Brennstoffe, die außer Uran und Plutonium auch noch *Eisen* in der Größenordnung von 10% enthalten, haben *Milner, Wood, Phillips* und *Weldrick* ¹⁶⁴⁾ ein alle drei Elemente umfassendes Analysenschema ausgearbeitet. Die (U,Pu)C-Fe-Cermets werden dabei in Schwefelsäure-Salpetersäure unter Zerstörung eventuell gebildeter organischer Substanzen gelöst; ein Verglühen der Carbide wäre wegen der Bildung schwerlöslicher Eisenoxide unvorteilhaft. In einem aliquoten Anteil der schwefelsauren Lösung wird Pu durch Reduktion mit Fe(II) und cerimetrische Titration des Überschusses (vgl. oben) bestimmt, wobei sich für 4 mg Pu eine relative Standardabweichung von 0,1% erreichen läßt. Uran wird durch potentialkontrollierte Coulometrie bei $-0,325$ V (gegen ges. Kalomelektrode) bestimmt; durch Vorelektrolyse bei $+0,085$ V werden Pu und Fe zu Pu(III) bzw. Fe(II) reduziert, so daß sie die Uranbestimmung nicht stören. Eisen schließlich wird ebenfalls durch potentialkontrollierte Coulometrie bestimmt, und zwar wird nach Vorreduktion bei $+0,22$ V das nun vorliegende Fe(II) bei $+0,70$ V zu Fe(III) oxydiert. Bei diesem Potential wird allerdings auch das quantitativ als Pu(III) vorliegende Plutonium zu Pu(IV) oxydiert; die Coulometerablesung ergibt demnach die Summe Fe + Pu und muß noch anhand des potentiometrisch bestimmten Pu-Wertes korrigiert werden. Trotz dieser Komplikation läßt sich 1 mg Fe neben etwa der gleichen Plutoniummenge mit einer relativen Standardabweichung von 0,25% bestimmen; die gleiche Genauigkeit gilt für die Bestimmung von 10 mg Uran.

Im Interesse einer möglichst *kurzen Analysenzeit* hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Zusammensetzung solcher $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -Brennstoffe zerstörungsfrei zu bestimmen. Eine Möglichkeit hierzu ist die Messung der 384 keV- γ -Strahlung des ^{239}Pu ; bei der von *Fudge, Phillips* und *Foster* ¹⁶⁵⁾ vorgeschlagenen Arbeitsweise mit NaJ(Tl)-Detektor und Abschirmung der niederenergetischen γ -Quanten durch einen Pb-Absorber können 10% PuO_2 in UO_2 mit einer relativen Standardabweichung von 0,27% bestimmt werden. Voraussetzungen für die Richtigkeit der Analysenergebnisse sind allerdings die Kenntnis der Isotopenzusammensetzung des vorliegenden Plutoniums sowie, wegen der Absorption der γ -Quanten, eine homogene Verteilung des PuO_2 in der UO_2 -Matrix. Diese Homogenität läßt sich aufgrund der gegenüber dem ^{238}U wesentlich höheren spezifischen α -Aktivität des ^{239}Pu relativ leicht durch α -Autoradiographie feststellen, wobei als α -empfindliche Schicht Strippingfilm ¹⁶⁶⁾ oder einfacher Cellulosenitrat ¹⁶⁷⁾ eingesetzt werden kann.

Schließlich soll noch die Möglichkeit der röntgenspektrometrischen Bestimmung von Uran und Plutonium in den Mischoxiden erwähnt werden. Bei der von *Menis, Halteman* und *Garcia* ¹⁶⁸⁾ vorgeschlagenen

Arbeitsweise wird das Probematerial durch Pyrosulfatschmelze homogenisiert; der damit verbundene relativ große Zeitbedarf läßt sich nach *Sinclair, Davies und Drummond* ¹⁶²⁾ durch Verwendung einer Borax-Kaliumnitrat-Schmelze wesentlich verkürzen. Für Proben mit 10–40% Pu wird nach dieser Methode eine relative Standardabweichung des Pu: (U + Pu)-Verhältnisses von 0,26% erreicht.

Eine in dieser Arbeit durchgeführte vergleichende Überprüfung verschiedener Methoden zur Pu- und U-Bestimmung in UO_2 - PuO_2 -Proben ergab, daß die Genauigkeit der volumetrischen Bestimmung nach ¹⁵⁹⁾ bzw. ¹⁰⁹⁾, der potentialkontrollierten Coulometrie ¹⁶²⁾ sowie der Röntgenspektrometrie ¹⁶²⁾ mit einem σ_{rel} von 0,2–0,3% etwa gleich gut ist. Der Zeitbedarf für eine Analyse ist bei der Röntgenspektrometrie mit 90 min etwa halb so groß wie bei den beiden anderen Verfahren (150–180 min); demgegenüber steht der wesentlich höhere apparative Aufwand, der für die Röntgenspektrometrie notwendig ist. Unter den beiden chemischen Verfahren dürfte die potentialkontrollierte Coulometrie gegenüber der Volumetrie wegen der Einfachheit der Durchführung den Vorzug verdienen.

Auch bei Uran-Plutonium-Oxiden besteht Interesse an einer schnellen Methode zur Bestimmung des *Sauerstoff-Metall-Verhältnisses*, da auch bei diesen Materialien ein vom Sollwert 2,00 abweichender Sauerstoffgehalt eine Verschlechterung insbesondere der Wärmeleitfähigkeit zur Folge hat. Im allgemeinen geht man bei diesen Bestimmungen so vor, daß man das vorliegende Material in $(\text{U, Pu})\text{O}_{2,00}$ umwandelt und entweder die damit verbundene Gewichtsveränderung oder aber die Oxydation des Reaktionsgases bestimmt. Für überstöchiometrische Oxide eignet sich hierfür die Reduktion mit CO ¹⁶⁹⁾ oder mit trockenem Wasserstoff bei 1200° C ¹⁷⁰⁾. Wegen der bei diesen Temperaturen bereits merklichen Reduktion des PuO_2 durch Wasserstoff (Gewichtsverlust bei 1150° C 0,32%/h) haben *Drummond und Sinclair* ¹⁷¹⁾ vorgeschlagen, die Bestimmung auf der Thermowaage vorzunehmen. Bei Proben mit einem O : (U + Pu)-Verhältnis von 2,07 wurden mit dieser Methode Standardabweichungen von 0,0013 erzielt. Nur kurz hingewiesen werden soll noch auf die Möglichkeit der röntgenographischen Bestimmung des O : M-Wertes, deren besonderer Vorzug in dem geringen Zeitbedarf liegt, die jedoch hinsichtlich der erreichbaren Genauigkeit nicht mit der Thermogravimetrie konkurrieren kann.

Den vorstehend angeführten Fragestellungen sehr ähnlich sind die, die bei der analytischen Untersuchung von ThO_2 - UO_2 -Materialien für thermische Brutreaktoren auftreten. Die sukzessive Bestimmung beider Actinidenelemente ohne vorhergehende Auftrennung ist u.a. durch komplexometrische Titration nach der von *De Heer, van der Plas und Hermans* ¹⁷²⁾ angegebenen Arbeitsweise möglich. Als Routinewert

interessiert im allgemeinen allein der Urangehalt, und zu seiner Bestimmung wird man vorteilhaft eine Redox-Methode verwenden, die durch das sehr inerte Th(IV) nicht gestört wird. *Boyd und Menis* ¹²⁰⁾ beispielsweise schlagen dafür die Oxydation $U(IV) \rightarrow U(VI)$ durch potentialkontrollierte Coulometrie vor, die in phosphor- oder schwefelsaurer Grundlösung bei +1,4 V vorgenommen werden kann. Eigene Untersuchungen ¹⁷³⁾ haben gezeigt, daß der umgekehrte Weg, nämlich die coulometrische Reduktion $U(VI) \rightarrow U(IV)$ günstiger ist, weil hierbei im gleichen Arbeitsgang auch eine eventuelle Überstöchiometrie des vorliegenden UO_2 (Gehalt im Probematerial etwa 2,5%) bestimmt werden kann. Nach Auflösen der Probe in Phosphorsäure-Flußsäure, gegebenenfalls unter Zugabe von $Al_2(SO_4)_3$, in Argonatmosphäre wird ein aliquoter Anteil der Lösung bei +0,05 V an einer Quecksilberelektrode vorreduziert, anschließend wird das in der Lösung vorliegende $U(VI)$ als Maß für die Überstöchiometrie durch Reduktion bei -0,35 V bestimmt. Zur Bestimmung des Gesamturans wird dieses dann mit $Ce(SO_4)_2$ im Überschuß oxydiert und in üblicher Weise durch potentialkontrollierte Coulometrie bestimmt. Während bei 5 mg U neben 200 mg Th eine relative Standardabweichung von 0,2% erreicht wird, beträgt die kleinste noch bestimmbare Überstöchiometrie des UO_2 0,005, was einer $U(VI)$ -Menge von etwa 20 µg entspricht.

1.3. Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Uran- und Plutonium-Brennstoffen

Die für die Kernspaltung entscheidende Größe, der Wirkungsquerschnitt der (n,f)-Reaktion, leitet sich von einer speziellen Atomart, also einem Isotop, nicht von dem Isotopengemisch eines Elementes ab. Dementsprechend ist die Kenntnis der Isotopenzusammensetzung, so auch der Anreicherungsgrad des Kernbrennstoffes wichtig für seine physikalische Wirksamkeit und seinen wirtschaftlichen Wert. Am Beginn der technischen Ausnutzung der Kernenergie stand daher die Aufgabe, routinemäßig anwendbare Verfahren zur Isotopenanalyse zu entwickeln.

Die für die Analyse interessanten Isotope der Aktiniden-Elemente und ihre wesentlichen Kerndaten sind in der Tabelle 6 angeführt; ihre genetischen Zusammenhänge gehen aus der Abb. 8 hervor.

Das älteste und wohl auch heute noch bedeutungsvollste Verfahren ist die *Massenspektrometrie*. Von den sehr zahlreichen Arbeiten auf diesem Sektor können hier nur einige wenige zitiert werden, um die Arbeitsweise und die Leistungsfähigkeit dieser Verfahren anzudeuten. Eine eingehende Darstellung der Entwicklung, insbesondere auf dem apparativen Sektor, ist von *Cameron und Stevens* ¹⁷⁴⁾ gegeben worden; auch ein

breiter Überblick über Vorzüge und Nachteile einzelner Verfahren ist dort zu finden. Detaillierte Beschreibungen der Durchführung solcher massenspektrometrischer Isotopenanalysen (sowie anderer Methoden zur Isotopenanalyse) sind in ¹⁰⁷⁾ zusammengestellt.

Im Zusammenhang mit dem Aufbau der Isotopentrennung durch Gasdiffusion wurden im Jahre 1942 von *Nier* u. Mitarb. Geräte und Techniken zur *massenspektrometrischen Analyse des gasförmigen UF₆* entwickelt. Auch heute wird diese Technik noch häufig angewandt, insbesondere dann, wenn es sich um die Analyse von in Anreicherungs- oder Wiederaufbereitungsanlagen auftretendem UF₆ handelt. Wesentlich komplizierter ist allerdings ihre Anwendung auf feste Uranverbindungen, da diese zuerst in UF₆ umgewandelt werden müssen. Ausgehend von U₃O₈ ist dies einmal durch direkte Umsetzung mit elementarem Fluor möglich; wegen der beträchtlichen, mit der Beschaffung und Handhabung dieses höchst aggressiven Elementes verbundenen Schwierigkeiten wird jedoch heute fast allgemein die Reaktion von U₃O₈ mit CoF₃ bei 500° C angewandt. Das bei der Umsetzung gebildete und aus dem Reaktionsgefäß verflüchtigte UF₆ wird in einer Falle ausgefroren, die zur Bestimmung direkt an den Gaseinlaß des Massenspektrometers angeschlossen wird. Gut gereinigtes und von HF-Spuren freies UF₆ ist sowohl in Metall- als auch in Glasgefäßen fast unbegrenzt stabil.

Eine wesentlich breitere Anwendung als die Gasionisation hat in den letzten Jahren ein zweites massenspektrometrisches Verfahren erlangt, die sog. Oberflächen- oder Thermoionisation, mit der feste Proben ohne größere Vorbereitungsarbeit analysiert werden können. Dazu wird eine kleine, in der Größenordnung 10⁻⁴ bis 10⁻⁸ g liegende Probenmenge auf einem dünnen Band aus hochschmelzendem Metall mit niedriger Elektronenaustrittsarbeit eingetrocknet. In der einfachsten Ausführungsform (Ein-Band-Methode) wird ein Tantalband verwandt; durch Aufheizen des Bandes auf etwa 2000° C in einem Vakuum von etwa 10⁻⁶ Torr wird ein Teil des aufgetrockneten Uranoxides verdampft und ionisiert. Unbefriedigend bei dieser Technik ist, daß die zur Verdampfung günstigste Bandtemperatur noch zu niedrig zur optimalen Ionisierung ist. Daher wird für empfindliche und genaue Bestimmungen meist eine sogenannte Mehrband-Anordnung bevorzugt, bei der zwischen zwei auf 1500–2000° C aufgeheizten Verdampfungsbändern ein auf etwa 2500° C befindliches Wolfram- oder Rheniumband angebracht ist, an dem die verdampften Uranatome sehr wirkungsvoll ionisiert werden. Bei dieser Mehrband-Technik liegt der Ionisierungsgrad etwa um den Faktor 10³ höher als bei der Ein-Band-Technik.

Während die relative Standardabweichung der Bestimmung eines Isotopenverhältnisses bei der Gasionisationsmethode mit 0,01–0,1% anzusetzen ist, mußte bei der Thermoionisation bis vor einigen Jahren

noch mit Fehlern von 0,25–1% gerechnet werden. Eingehende Untersuchungen, insbesondere von *Shields* ¹⁷⁵⁾ haben noch nicht restlos geklärte Einflüsse beispielsweise des pH-Wertes und der Konzentration der Probenlösung, der Probenzusammensetzung und anderer Faktoren auf die Genauigkeit der Ergebnisse aufgezeigt. Bei sorgfältiger Kontrolle aller dieser Parameter läßt sich auch bei der Thermoionisation eine relative Standardabweichung von 0,02% erreichen.

Ein schwerwiegender Nachteil der Gasionisationsmethode ist in dem sogenannten Memory-Effekt zu suchen, der eine Verschleppung von Probenmaterial im Massenspektrometer von einer Analyse zur nächsten bewirkt; dadurch wird die Möglichkeit fast ganz ausgeschlossen, Proben mit sehr unterschiedlichem Isotopenverhältnis unmittelbar aufeinanderfolgend zu analysieren. Dieser Memory-Effekt ist bei der thermischen Anregung um den Faktor 10^2 – 10^3 niedriger, so daß diese Methode größere Freiheit bei der Probenfolge gestattet. Schließlich ist der geringe Probenverbrauch und die daraus resultierende geringe Kontamination der Geräte ein weiterer wesentlicher Vorteil der Thermoionisation, der vor allem bei hoch angereichertem Uran sowie bei dem hochtoxischen Plutonium stark ins Gewicht fällt.

Tabelle 6. Kerndaten wichtiger Aktinidenisotope

Nuklid	HWZ	Strahlung Energie [MeV] Häufigkeit	Nuklid	HWZ	Strahlung Energie [MeV] Häufigkeit
²³³ U	$1,62 \cdot 10^5 a$	α 4,82 (85%) 4,77 (15%)	²³⁹ Pu	$2,44 \cdot 10^4 a$	α 5,15 (72,5%) 5,13 (16,8%) 5,10 (10,7%)
²³⁴ U	$2,48 \cdot 10^5 a$	α 4,77 (72%) 4,72 (28%)	²⁴⁰ Pu	$6,58 \cdot 10^3 a$	α 5,16 (76%) 5,12 (24%) 5,01 (0,1%)
²³⁵ U	$7,13 \cdot 10^8 a$	α 4,56 (6,7%) 4,52 (2,7%) 4,47 (0,9%) 4,37 (29%) 4,35 (43%) 4,33 (12%) 4,12 (5,8%)	²⁴¹ Pu	13,0a	β^- 0,021 (100%) α 4,89 ($1,8 \cdot 10^{-3}\%$) 4,85 ($5 \cdot 10^{-4}\%$)
²³⁶ U	$2,39 \cdot 10^7 a$	α 4,50 (73%) 4,45 (27%) 4,34 (0,5%)	²⁴² Pu	$3,8 \cdot 10^5 a$	α 4,90 (74%) 4,85 (26%)
²³⁸ U	$4,51 \cdot 10^9 a$	α 4,20 (77%) 4,15 (23%)	²⁴¹ Am	458a	α 5,54 (0,39%) 5,48 (85%) 5,44 (12,8%) 5,39 (1,7%)
²³⁸ Pu	86,4a	α 5,50 (72%) 5,45 (28%) 5,35 (0,1%)	²⁴² Cm	162,5d	α 6,11 (73,7%) 6,07 (26,3%)

Der Wunsch nach einer zweiten, von der Massenspektrometrie unabhängigen Methode für die Isotopenanalyse war schon frühzeitig Veranlassung, die Tatsache auszunutzen, daß viele optische *Spektrallinien der Elemente* eine Isotopenfeinstruktur aufweisen. Die Abstände zwischen den einzelnen Isotopen zugehörigen Linien sind freilich nur gering; bei dem am häufigsten zur spektrographischen Isotopenanalyse des Urans verwandten Linienkollektiv beträgt die Wellenlänge der Linie des ^{235}U 4244,12 Å, der des ^{236}U 4244,22 Å und der des ^{238}U 4244,37 Å. Derartige Bestimmungen können also nur mit hochauflösenden Geräten, beispielsweise Gitterspektrographen mit einer reziproken linearen Dispersion von etwa 1 Å/mm vorgenommen werden. Zur Anregung der Spektren wird meist ein Gleichstrombogen verwandt, im Interesse eines möglichst niedrigen Spektrenuntergrundes ist jedoch auch die Anregung in einer Hohlkathode vorgeschlagen worden (z. B. ¹⁷⁶). Bei der üblichen Aufnahme des Spektrums auf Photoplatten mit anschließender densitometrischer Auswertung muß mit einer relativen Standardabweichung von 1–2% für die jeweils in geringerem Gehalt vorhandene Komponente (d. h. ^{235}U in niedrig angereichertem und Natururan, ^{238}U in auf 90–95% ^{235}U angereichertem Uran) gerechnet werden. Eine Verbesserung der Genauigkeit kann prinzipiell durch die direkte lichtelektrische Messung der Linienintensitäten erreicht werden. Das Verfahren erfordert einen relativ hohen apparativen Aufwand, da ja die Linien der einzelnen Isotope soweit auseinander gezogen werden müssen, daß ihre getrennte Messung mit Sekundärelektronenvervielfachern möglich ist (vgl. z. B. die von *Saunderson* ¹⁷⁷) vorgeschlagene Anordnung).

Da die Emissionslinien infolge der Doppler-Verbreiterung stets wesentlich breiter sind als die entsprechenden Absorptionslinien, sollten letztere besonders gut geeignet zur Isotopenanalyse sein. Versuche von *Goleb* ¹⁷⁸) mit der Atomabsorptionsmethode haben die prinzipielle Eignung dieser Technik erwiesen; bei der Bestimmung von etwa 50% ^{238}U konnte bei Mehrfachanalysen eine absolute Standardabweichung des Mittelwertes von 0,1% erreicht werden. Breitere Anwendung scheint diese Technik wohl wegen ihres relativ großen apparativen Aufwandes bisher noch nicht gefunden zu haben.

Auch die Isotopenanalyse von Plutonium ist durch optische Spektralanalyse möglich. Untersuchungen u. a. von *Gerstenkorn* ¹⁷⁹) haben gezeigt, daß besonders die Linie 6887,8 Å eine Isotopenaufspaltung zeigt, die bei Anregung in einer Hohlkathode zur Isotopenanalyse ausreicht. Die relativ großen, hierfür benötigten Problemengen stellen jedoch eine schwerwiegende Kontaminationsgefahr dar, so daß sich diese Technik nicht gegen die Massenspektrometrie hat durchsetzen können.

Die sowohl bei der Massenspektrometrie als auch bei der optischen Spektrographie notwendige Verdampfung des Kernbrennstoffes hat eine

Kontamination zumindest gewisser Teile der Bestimmungsapparatur zur Folge. Diese Methoden sind daher nur dann rentabel, wenn der Anfall an Kernbrennstoffproben zur Auslastung einer ausschließlich für derartige Bestimmungen eingesetzten Apparatur ausreicht. Bei geringem Probenanfall sind dagegen vielfach auf der Spektrometrie der Kernstrahlung beruhende Bestimmungsmethoden günstiger, die praktisch nicht kontaminationsgefährdet sind. Speziell für die schnelle Bestimmung des ^{235}U -Gehaltes in Natururan- sowie in angereicherten Uran-Kernbrennstoffen ist die γ -Spektrometrie gut geeignet. Die Intensität des ^{235}U -Photopeaks bei 184 keV ist ausreichend, um auch geringe ^{235}U -Gehalte bis herunter zu etwa 0,1% bei Probemengen von etwa 1 g, bestimmen zu können. Allerdings ist es insbesondere bei Proben mit niedrigen ^{235}U -Gehalten zur Erhöhung der Genauigkeit zweckmäßig, die radioaktiven Folgeprodukte vor der Messung zu entfernen, wofür sich besonders die Extraktion des Urans mit Diäthyläther aus salpetersaurer, NH_4NO_3 enthaltender Lösung eignet ¹⁸⁰⁾. Die anschließende γ -spektrometrische Messung kann dann sowohl an der gelösten als auch an der wieder ausgefällten und zu U_3O_8 verglühten Probe vorgenommen werden. Im Bereich 0,4–15% ^{235}U wird eine relative Standardabweichung der Einzelmessung von 0,9% erreicht, im Bereich 15–95% ^{235}U eine solche von 0,25%. Bei entsprechend genauer Eichung, die den Einfluß der Untergrundstrahlung berücksichtigen muß, können Pulver oder Pellets auch direkt gemessen werden. Voraussetzung für die Messung an Pellets ist allerdings eine homogene Verteilung des ^{235}U -Gehaltes, da sonst systematische Fehler infolge der Absorption der niederenergetischen γ -Quanten in der Probe selbst auftreten können. Unter Beachtung dieser Parameter kann die zerstörungsfreie Analyse bei z.B. 3,4% ^{235}U mit einer relativen Standardabweichung der Einzelbestimmung von 0,75% durchgeführt werden ¹⁸¹⁾.

Die γ -Spektrometrie erlaubt auch eine zerstörungsfreie Bestimmung des Anreicherungsgrades von Uranbrennstoff in fertiggestellten Brennstäben, beispielsweise für die Verwechslungsprüfung bei der Brennelementfertigung für Mehrzonenreaktoren; in den letzten Jahren sind eine Reihe automatisch arbeitender Anordnungen dafür beschrieben worden (z.B. ^{182, 183)}). Selbst unter diesen erschwerten Betriebsbedingungen werden gute Meßgenauigkeiten erzielt: 10% ^{235}U werden mit einer relativen Standardabweichung von etwa 0,5% erfaßt; bei schwach angereichertem und Natururan beträgt die absolute Standardabweichung noch etwa 0,1%, so daß Anreicherungsgrade von 0,95 und 1,25% einwandfrei unterschieden werden können.

Auch der ^{239}Pu -Gehalt in Schnellbrüterbrennstoffen läßt sich zerstörungsfrei durch γ -Spektrometrie des Photopeaks bei 380 keV bestimmen ¹⁸⁴⁾. Für diese Methode, die im übrigen den gleichen Voraussetzun-

gen hinsichtlich Selbstabsorption unterliegt wie die γ -spektrometrische ^{235}U -Bestimmung, wird ein relativer Fehler von 1–2% angegeben.

In einer Reihe von Fällen ist auch die α -Spektrometrie zur Isotopenanalyse von Uran und Plutonium herangezogen worden. Als Detektoren sind die Frisch-Gitterkammer und die Silicium-Oberflächensperrschichtdiode geeignet, von denen die erste die höhere Zählausbeute, die zweite die bessere Energieauflösung aufweist. Zwar wird man diese Technik kaum zur allgemeinen Bestimmung beispielsweise des ^{235}U -Gehaltes anwenden; die volle Energieauflösung des Detektors wird nur dann ausgenutzt, wenn das Meßpräparat in dünner Schicht (dünner als etwa $100\text{ }\mu\text{g/cm}^2$) vorliegt, was die Probenvorbereitung wesentlich aufwendiger macht, als es etwa für die γ -Spektrometrie notwendig ist. Vorteile bringt die α -Spektrometrie hingegen, wenn mehrere Isotope nebeneinander zu bestimmen sind, wie z.B. ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U in Natururan ^{185, 186} oder ^{233}U , ^{235}U und ^{238}U in der Uranfraktion aus bestrahltem Thoriumbrüterbrennstoff ¹⁸⁶. Von besonderem Interesse ist die α -Spektrometrie jedoch für die Isotopenanalyse des Plutoniums, da sie hier wohl die einzige praktische Alternative zur Massenspektrometrie darstellt. Wegen ihrer allgemein interessanten Aspekte soll auf diese Problemstellung etwas näher eingegangen werden:

Durch die Neutronenbestrahlung von Uran entsteht immer ein Gemisch verschiedener Plutoniumisotope, deren relative Mengenverhältnisse stark von den angewandten Bestrahlungsbedingungen abhängen (vgl. Tabelle 6 und Abb. 8). Aus dem durch den Brutprozeß gebildeten ^{239}Pu entstehen durch weitere (n, γ)-Reaktionen die Nuclide ^{240}Pu , ^{241}Pu sowie in allerdings wesentlich geringeren Mengen auch höhere Pu-Isotope. Durch β -Zerfall des ^{241}Pu wird ^{241}Am und aus diesem durch (n, γ)-Reaktion und anschließenden β -Zerfall ^{242}Cm gebildet. Schließlich wird aus ^{235}U durch (n, γ)-Reaktion sowie aus ^{238}U durch (n, 2n)-Reaktion mit anschließendem β -Zerfall und erneuten (n, γ)-Reaktionen auch ^{238}Pu gebildet; die außerdem noch entstehenden anderen Transurane sollen wegen ihrer relativ geringen Aktivitäten hier außer Betracht bleiben. Schon ein flüchtiger Blick auf Tabelle 6 zeigt, daß durch α -Spektrometrie allein keine simultane Bestimmung aller Isotope möglich ist; die α -Energien einiger Nuclide liegen so nahe beieinander, daß sie auch mit hochauflösenden Halbleiterdetektoren nicht mehr getrennt werden können.

Zur kompletten Analyse eines Gemisches von Plutoniumisotopen haben Wolf und Reinhardt ¹⁸⁷ daher folgenden Weg eingeschlagen: Nach Messung der Gesamt- α -Aktivität der Probe mit einem Methandurchflußzähler wird durch α -Spektrometrie mit einem Halbleiterdetektor die Isotopenhäufigkeit bzw. der Aktivitätsanteil von ^{242}Pu , $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$, $^{238}\text{Pu} + ^{241}\text{Am}$ sowie ^{242}Cm ermittelt und der Gesamt-Pu-Gehalt

photometrisch mit Arsenazo III bestimmt. Durch Anionenaustausch werden dann die schwereren Aktiniden abgetrennt; in der isolierten Pu-Fraktion wird der ^{238}Pu -Gehalt durch α -Spektrometrie bestimmt, aus der Differenz zur ersten α -Spektrometrie wird der ^{241}Am -Anteil erhalten. Aus der durch Korrektur der anderen α -Strahler ermittelten Zerfallsrate von $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ und der photometrisch bestimmten Gesamt-Pu-Menge werden dann aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Aktivitäten über ein Nomogramm die ^{239}Pu - und die ^{240}Pu -Aktivität errechnet; schließlich wird die β -Aktivität des ^{241}Pu mit einem Methandurchflußzähler gemessen. Für eine vollständige Analyse wird eine Probenmenge von etwa 50 μg Plutonium benötigt; die erreichbare Genauigkeit wird mit etwa 1,5% angegeben.

Handelt es sich um eine Analyse eines Gemisches von ^{239}Pu und ^{240}Pu und stehen etwas größere Probenmengen zur Verfügung, so läßt sich auch die Messung der Spontanspaltungsrate anwenden ¹⁸⁸⁾, da diese bei ^{240}Pu (Halbwertszeit der Spontanspaltung $1,2 \cdot 10^{11}\text{a}$) wesentlich höher ist als bei ^{239}Pu ($5,5 \cdot 10^{15}\text{a}$). Andere Aktinidenisotope mit merklicher Spontanspaltung dürfen dabei allerdings nicht anwesend sein.

Insbesondere zur Bestimmung geringer ^{235}U -Gehalte in reinen Uran-kernbrennstoffen kann auch mit Vorteil die Neutronenaktivierungsanalyse mit anschließender Messung der gebildeten Spaltproduktaktivitäten herangezogen werden. Wegen des großen Spaltquerschnittes des ^{235}U von 582 barn reichen zur Bestrahlung relativ geringe Neutronenflußdichten aus, wie sie beispielsweise mit einer Ra-Be-Quelle oder in der thermischen Säule eines Kernreaktors erhalten werden; die zweite Bestrahlungstechnik hat den Vorteil, daß keine störende schnelle Spaltung des ^{238}U auftritt. Prinzipiell kann die anschließende Bestimmung durch Messung der Gesamtaktivität nach einer genau eingehaltenen Abklingzeit vorgenommen werden. Es ist jedoch zweckmäßig, die niederenergetischen γ -Anteile durch Diskriminierung abzuschneiden; vorgeschlagen wurden beispielsweise Energieschwellen von 0,2 ¹⁸⁹⁾ bzw. 0,72 MeV ¹⁹⁰⁾. Für ^{235}U -Gehalte von einigen 100 ppm wird eine relative Standardabweichung von etwa 1%, für 1% ^{235}U eine solche von etwa 0,3% erreicht. Es ist natürlich auch möglich, ein einzelnes Spaltprodukt zur Bestimmung heranzuziehen, z. B. läßt sich die 1,60 MeV- γ -Linie des ^{140}Ba - ^{140}La mit dem Vielkanal- γ -Spektrometer nach geeigneter Abklingzeit auch ohne chemische Isolierung von den übrigen Spaltprodukten messen ¹⁹⁰⁾. Vorgeschlagen wurde auch die Messung der γ -Aktivität des ^{99}Mo , dessen Spaltausbeute sehr genau bekannt ist, nach Abtrennung durch Ionenaustausch ¹⁹¹⁾ oder nach der Ringofentechnik ¹⁹²⁾.

Die aktivierungsanalytische Bestimmung der Isotopenhäufigkeit wird erschwert, wenn die Probe mehr als ein spaltbares Isotop enthält. Das ist beispielsweise der Fall bei Uran aus dem $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ -Brennstoff

thermischer Brutreaktoren, das nach der Bestrahlung und Wiederaufbereitung aus einem Gemisch der Isotope ^{233}U , ^{235}U und ^{238}U besteht, von denen die beiden ersten mit thermischen Neutronen spaltbar sind. Das von *Merz* ¹⁹³⁾ zur Analyse solcher Gemische vorgeschlagene Verfahren basiert darauf, daß einige Spaltprodukte bei der Spaltung des ^{233}U und des ^{235}U mit stark unterschiedlichen Ausbeuten gebildet werden, andere dagegen in beiden Fällen praktisch konstante Spaltausbeuten aufweisen. Bei Auswahl geeigneter Nuclidpaare läßt sich aus deren Aktivitätsverhältnis demnach der Anteil beider Spaltungsarten ableiten. Solche geeigneten Nuclidpaare sind beispielsweise ^{103}Ru - ^{131}I und ^{103}Ru - ^{89}Sr , von denen das zweite infolge der größeren Unterschiede in den Spaltausbeuten die genaueren Werte liefern dürfte. Bei Durchführung der radiochemischen Abtrennungsvorgänge in üblicher Weise läßt sich eine Genauigkeit von etwa 5% für die gesamte Analyse erreichen. Im gleichen Arbeitsgang kann aus der neutronenbestrahlten Analysenprobe auch das ^{239}Np abgetrennt und aus seiner Aktivität der ^{238}U -Gehalt der Probe berechnet werden.

2. Analytische Untersuchungen an bestrahlten Kernbrennstoffen

Bei den in Leistungs- und anderen Kernreaktoren eingesetzt gewesenen Brennstoffen treten neben den normalen analytischen Fragestellungen (z.B. Bestimmung der Stöchiometrie) auch solche auf, die für dieses hochradioaktive Material spezifisch sind. An erster Stelle ist hier die Bestimmung des Kernbrennstoffabbrandes zu nennen, die die Ermittlung der Zahl der stattgefundenen Kernspaltungen zum Ziele hat. Darüber hinaus gewinnt mit der Entwicklung von Konvertern und Brutreaktoren auch die Bestimmung von durch Neutroneneinfang gebildeten Nucliden an Bedeutung. Das soll nicht bedeuten, daß diese beiden Themen die einzig interessanten sind; im begrenzten Rahmen dieser Arbeit sollen sie jedoch als besonders charakteristische Fragestellungen allein diskutiert werden.

2.1. Die Bestimmung des Kernbrennstoffabbrandes

Unter dem Abbrand eines bestrahlten Kernbrennstoffs wird sowohl die Zahl der während der Expositionszeit abgelaufenen Kernspaltungen verstanden als auch das Ausmaß der Verringerung der Konzentration spaltbarer Nuclide im Brennstoff. Beide Größen sind nicht identisch; besonders bei länger dauernden Bestrahlungen von Brennstoffen aus niedrig oder gar nicht angereichertem Uran müssen neben der ^{235}U -Spaltung noch Produkte aus Nebenreaktionen berücksichtigt werden.

In der Abb. 8 sind die wichtigsten, mit den spaltbaren Nucliden in direktem Zusammenhang stehenden Kernumwandlungen zusammengestellt (zitiert nach ¹⁸⁷ und ¹⁹⁴). Wie aus dieser Darstellung hervorgeht, nimmt der ²³⁵U-Gehalt des Brennstoffes während der Neutronenbestrahlung außer durch Kernspaltung auch durch Neutroneneinfang unter Bildung von ²³⁶U ab, und zwar mit dem beträchtlichen Wirkungsquerschnitt von 112 barn; die Abnahme der ²³⁵U-Atome im Brennstoff ist also in diesem Falle größer als die Zahl der abgelaufenen Kernspaltungen. Im umgekehrten Sinne wirken sich die vom thermisch nicht spaltbaren ²³⁸U ausgehenden Kernreaktionen aus: Die Spaltungen des ²³⁸U durch Neutronen mit Energien über etwa 1 MeV müssen auch in thermischen Reaktoren mit 5–10% der Gesamtsplungen veranschlagt werden. Daneben liefert das über die Brutreaktion gebildete ²³⁹Pu bei länger bestrahlten Brennstoffen einen bedeutenden Anteil der Spaltungen, selbst das aus diesem durch zwei (n, γ)-Reaktionen entstandene ²⁴¹Pu trägt bei langen Bestrahlungen noch mit 1–3% zur gesamten Spaltungsanzahl bei. Diese Gruppe von Kernreaktionen bewirkt demnach, daß die Anzahl der

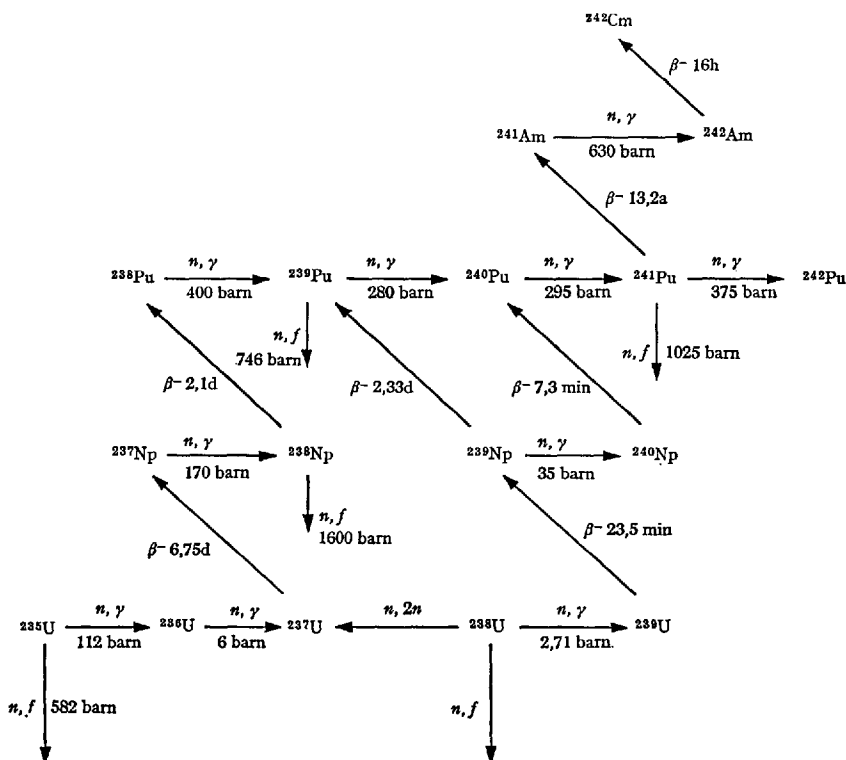


Abb. 8. Kernumwandlungen bei der Neutronenbestrahlung von Uran

im Kernbrennstoff abgelaufenen Spaltungen größer ist als die Zahl der verbrauchten ^{235}U -Atome.

Die sicherlich noch unvollständigen Angaben verdeutlichen wohl zur Genüge die Problematik, die mit der Auswertung der Analysenergebnisse verbunden ist. Im folgenden soll nun etwas näher auf die verschiedenen Arbeitsmethoden eingegangen werden.

2.1.1. Bestimmung des nicht gespaltenen Anteils

Die Bestimmung des nach der Brennstoffbestrahlung noch ungespaltenen Anteils an spaltbaren Nucliden besteht im allgemeinen aus einer Isotopenanalyse des bestrahlten Materials, bei der, wie auch bei der Isotopenanalyse unbestrahlter Brennstoffe, mit Vorteil die Massenspektrometrie eingesetzt werden kann. Die hohe Aktivität des Untersuchungsmaterials verbietet jedoch durchweg die direkte Anwendung des Bestimmungsverfahrens; vielmehr muß in den meisten Fällen zuerst das Uran chemisch von der Hauptmenge der Spaltprodukte abgetrennt werden. Geeignete Verfahren hierzu sind der Anionenaustausch aus salpetersaurer Lösung, die Extraktionschromatographie sowie Extraktionsverfahren, die alle bereits im Abschnitt 1.1.2. näher beschrieben wurden. Um Analysefehler durch eventuelle Uranverluste eliminieren zu können, wird dabei im allgemeinen mit der Isotopenverdünnungstechnik gearbeitet; als Tracer-Nuclid wird bei Uranbrennstoffen meist ^{233}U eingesetzt. Anstelle einer Aufzählung soll hier nur die eingehende Arbeit von *Foster, Fudge und Steele* ¹⁹⁵⁾ angeführt werden, die auch eine detaillierte Beschreibung der massenspektrometrischen Arbeitsweise enthält.

Neben der Massenspektrometrie existieren als weitere Bestimmungsverfahren noch die γ -Spektrometrie sowie die Aktivierungsanalyse; Beispiele für die Anwendung dieser Techniken zur Isotopenanalyse sind im Abschnitt 1.3. angeführt. Bei der Anwendung der Aktivierungsanalyse zur Bestimmung des Abbrandes ist es notwendig, das von den Spaltprodukten abgetrennte Uran erneut mit Neutronen zu bestrahlen. Für diese, der Analyse dienenden Aktivierung ist eine Kurzzeitbestrahlung von einigen Stunden zweckmäßig; für die anschließende Messung wird meist ein Spaltprodukt ausgewählt, dessen Halbwertszeit so kurz ist, daß es in dem zwischen Einsatz des Kernbrennstoffes und Analyse liegenden Zeitraum völlig abgeklungen ist. Dadurch wird die Gefahr einer Störung der Analyse durch beim Einsatz gebildete Spaltprodukte eliminiert und die Ansprüche an die Reinheit der abgetrennten Uranfraktion brauchen nicht unnötig hoch geschraubt zu werden. Als geeignete Nuclide sind ^{97}Zr ¹⁹⁶⁾ sowie ^{133}J ¹⁹⁷⁾ vorgeschlagen worden; bei chemischer Abtrennung und γ -spektrometrischer Aktivitätsmessung lassen sich relative Standardabweichungen von etwa 1% erzielen.

Auf die Problematik der Auswertung dieser Meßergebnisse mit dem Ziel, die Zahl der abgelaufenen Kernspaltungen zu erhalten, wurde bereits hingewiesen. Einer der wichtigsten Hilfwerte dafür ist das sogenannte capture-to-fission-ratio, d.h. das für einen bestimmten Brennstoff in einem bestimmten Neutronenspektrum geltende Verhältnis der Zahl der (n, γ) -Reaktionen zur Zahl der Kernspaltungen. Dieser in entsprechenden separaten Versuchen zu ermittelnde Wert dient zur Korrektur des gefundenen Ergebnisses der ^{235}U -Abnahme während der Bestrahlung. Auf Einzelheiten des Berechnungsganges soll hier nicht eingegangen werden; sie werden bei ¹⁹⁴⁾ und ¹⁹⁵⁾ im einzelnen diskutiert.

Ein gewisser Nachteil dieser Methoden zur Bestimmung der Abnahme spaltbarer Nuclide liegt darin begründet, daß der Abbrandwert als Differenz zweier unter Umständen großer Zahlen erhalten wird. Die volle Genauigkeit der betreffenden Analysenverfahren wird daher im Endergebnis nur bei der Untersuchung stark abgebrannter Brennstoffe erhalten. Ihr Vorzug ist dagegen die weitgehende Abwesenheit systematischer, auf Diffusionsvorgänge im Brennstoff zurückzuführender Analysefehler.

2.1.2. Bestimmung ausgewählter Spaltprodukte

Die Bestimmung ausgewählter Spaltprodukte dürfte die am häufigsten angewandte Methode zur Ermittlung des Kernbrennstoffabbrandes sein. Wohl die problematischste Frage bei diesen Arbeitsverfahren ist die Auswahl des zu bestimmenden Nuclides, die sich grundsätzlich an der Bestrahlungsgeschichte des Materials orientieren muß. Im allgemeinen werden folgende Forderungen gestellt:

Um eine hinreichend genaue Integration der Zahl der Kernspaltungen über die gesamte Bestrahlungszeit zu erreichen, sollte die Halbwertszeit des ausgewählten Spaltproduktes wesentlich länger sein als die Bestrahlungszeit. Bei zu kurzer Halbwertszeit zerfällt bereits während der Bestrahlung ein merklicher Anteil der in der ersten Bestrahlungsphase gebildeten Atome des betreffenden Spaltproduktes, so daß man bei der Analyse zu einer Überbewertung der letzten Bestrahlungsphase kommt. Als Richtwert kann gelten, daß die Halbwertszeit mindestens um den Faktor 3 länger sein soll als die Bestrahlungszeit.

Die Kerndaten des betreffenden Spaltproduktes, wie Halbwertszeit, kumulative Spaltausbeute und Zerfallsschema, müssen hinreichend genau bekannt sein. Der Einfangquerschnitt des Nuclides gegenüber Reaktorneutronen darf nicht so groß sein, daß meßbare Verluste durch Kernumwandlung während der Bestrahlung und dadurch systematische Minusfehler im Ergebnis auftreten.

Die Spaltausbeuten des gewählten Nuclides bei den verschiedenen, im Brennstoff ablaufenden Spaltungen (thermische ^{235}U - und ^{239}Pu -Spaltung, schnelle ^{238}U -Spaltung) sollten etwa gleich groß sein. Da bei diesen verschiedenen Spaltungen praktisch gleiche Energiebeträge freigesetzt werden, ist nur unter dieser Bedingung eine richtige Bestimmung der Leistungsentbindung des Brennstoffes möglich. Weiter ist eine hohe Spaltausbeute günstig, da sie gestattet, auf aufwendige Reinigungsoperationen zu verzichten.

Das gewählte Nuclid sollte während der Bestrahlung nicht zu stark im Kernbrennstoff diffundieren oder gar aus diesem verdampfen, da anderenfalls die Analysewerte systematische Fehler aufweisen.

Das betreffende Nuclid soll sich einfach und sauber von den übrigen Spaltprodukten isolieren lassen. Wünschenswert ist auch, daß das gewählte Nuclid keine weiteren, bei der Kernspaltung mit relativ hoher Ausbeute gebildeten Radioisotope mit ähnlicher Halbwertszeit und ähnlicher Strahlungsenergie besitzt.

Alle diese Forderungen schränken den Kreis der für die Analyse in Frage kommenden Spaltprodukte insbesondere dann stark ein, wenn es sich um die Untersuchung von Brennstoff aus Leistungsreaktoren handelt der längere Zeit und bei relativ hoher Temperatur bestrahlt wurde. Einen idealen, alle gestellten Forderungen streng erfüllenden Abbrandmonitor gibt es eigentlich nicht, so daß man in den meisten Fällen zu Kompromissen greifen muß.

Von der Seite der Arbeitstechnik her gesehen lassen sich die meist angewandten Verfahren grob in drei Gruppen unterteilen, auf die im folgenden etwas näher eingegangen werden soll.

2.1.2.1. Radiochemische Bestimmung von Spaltprodukten

Aus der experimentell ermittelten Zerfallsrate eines bestimmten Spaltproduktes läßt sich die Zahl der während der Bestrahlung abgelaufenen Kernspaltungen N direkt berechnen nach der Gleichung

$$N = \frac{Z}{\lambda \cdot A_K \cdot e^{-\lambda t_2} \cdot \frac{1 - e^{-\lambda t_1}}{\lambda \cdot t_1}} \quad [\text{Spaltungen/g U}]$$

in der Z die Zerfallsrate pro g U bedeutet, λ die Zerfallskonstante des betreffenden Spaltproduktes, A_K seine kumulative Spaltausbeute, t_1 die Bestrahlungszeit und t_2 die Abklingzeit zwischen Bestrahlungsende und Messung. Aus dem Wert N läßt sich einmal der Abbrand als das Verhältnis der gespaltenen zu den ursprünglich vorhandenen spaltbaren Atomen berechnen (fifa, entspr. fissions per initial fissile atoms); insbesondere bei Brüterbrennstoffen wird oft auch die Zahl der gespaltenen Atome zur Zahl der ursprünglich vorhandenen Aktinidenatome (fife, entspr. fissile and fertile atoms) ins Verhältnis gesetzt. Für Brennstoffe aus Leistungsreaktoren ist dagegen meist die Angabe der abgegebenen Leistung von Interesse; diese läßt sich ebenfalls aus der Zahl der Kernspaltungen errechnen, da bei der Spaltung eines Aktinidenkernes durch Neutronen ein Energiebetrag von etwa 200 MeV abgegeben wird, was einer Leistung von $3,71 \cdot 10^{-22}$ MWd entspricht.

Während sich bei kurzzeitig bestrahlten Brennstoffen die Spaltprodukte ^{99}Mo und ^{140}Ba - ^{140}La wegen ihrer leichten Bestimmbarkeit und ihrer sehr genau bekannten Kerndaten gut als Abbrandmonitore eignen,

sind sie bei Bestrahlungen von mehr als einigen Tagen wegen ihrer kurzen Halbwertszeit nicht mehr brauchbar. Für Brennstoffe aus Leistungsreaktoren bleiben als radioaktive Abbrandmonitore die Nuclide ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{90}Sr und ^{99}Tc übrig. Nur auf die Bestimmung dieser Nuclide soll hier eingegangen werden.

Das radioaktive Spaltprodukt ^{137}Cs ist wohl der am häufigsten verwandte Abbrandmonitor. Einer seiner Vorzüge ist seine relativ leichte Isolierbarkeit aus Spaltproduktgemischen. Zahlreiche Verfahren hierfür sind bisher beschrieben worden, von denen hier die Fällung als Perchlorat ¹⁹⁸⁾ oder Chlorostannat ¹⁹⁹⁾, ferner die Extraktion mit Tetraphenylbor-Amylacetat ²⁰⁰⁾, mit Thenoyltrifluoraceton-Nitromethan ²⁰¹⁾ oder als Tetrajodowismutat in Nitrobenzol ²⁰²⁾, sowie der Ionenaustausch an Ammoniummolybdophosphat ²⁰³⁾ oder die Ringofentechnik ²⁰⁴⁾ erwähnt werden sollen. Zur Bestimmung der ^{137}Cs -Aktivität wird am günstigsten der 0,662 MeV-Photopeak des bereits etwa 30 min nach der letzten Abtrennung im radioaktiven Gleichgewicht stehenden Tochterproduktes $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (Halbwertszeit 2,6 min) mit einem Vielkanal- γ -Spektrometer gemessen.

Bei der Aktivitätsmessung mit einem NaJ(Tl)-Detektor wird allerdings die Anwendung nur einer der erwähnten Abtrennungsmethoden meist nicht zu auswertbaren Meßpräparaten führen. Vielmehr ist man hier auf eine Kombination verschiedener Abtrennungsschritte angewiesen, wie sie beispielsweise bei ²⁰⁵⁾, ²⁰⁶⁾ beschrieben wurden. Eine wesentliche Ersparnis an chemischer Trennarbeit läßt sich dagegen durch Verwendung hochauflösender Ge(Li)-Detektoren zur γ -Spektrometrie erreichen. Die dabei erhaltenen sehr scharfen γ -Linien (Halbwertsbreiten 3–4 keV) gestatten die störungsfreie Messung des ^{137}Cs auch in stärker verunreinigten Endpräparaten, so daß lediglich eine Abtrennung von der Hauptmenge der anderen Spaltprodukte und Überführung in ein Präparat definierter kalibrierbarer Geometrie, beispielsweise durch Fällung des Cäsiums als Chlorostannat, erforderlich ist. Bei Cäsium-Ausbeuten von über 90% beträgt die relative Standardabweichung des Einzelwertes etwa 2%.

Ein weiterer, für den Einsatz eines Ge(Li)-Detektors sprechender Faktor ist durch das Auftreten des Radionuclids ^{134}Cs in stärker abgebrannten Brennstoffen begründet. Dieses Radionuclid ist kein direktes Spaltprodukt, sondern entsteht durch (n, γ) -Reaktion aus dem stabilen ^{133}Cs , das als Verunreinigung im Brennstoff vorkommen kann (was weniger wahrscheinlich ist), im wesentlichen jedoch während der Reaktorbestrahlung als stabiles Endprodukt der Isobarenreihe 133 gebildet wird. Der Wirkungsquerschnitt dieser (n, γ) -Reaktion ist mit 30 barn relativ hoch, die Halbwertszeit des ^{134}Cs mit 2,3 a so lang, daß ein Abklingen vor der Analyse nicht abgewartet werden kann. Die beiden

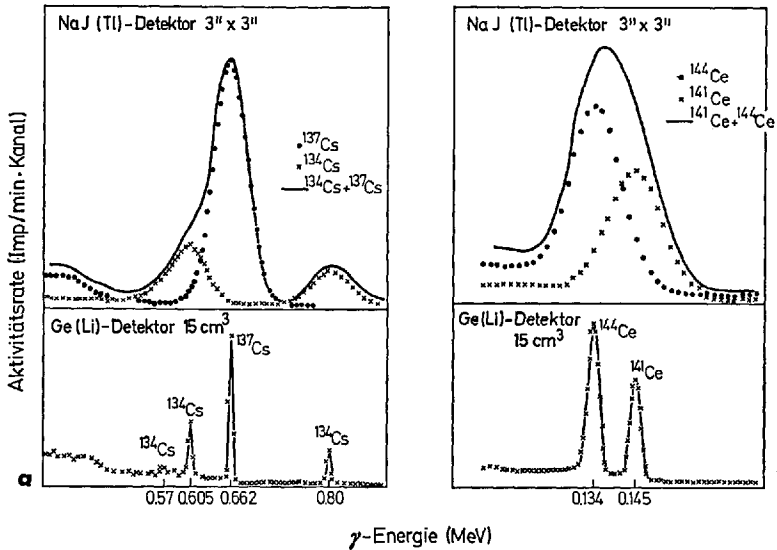


Abb. 9 a u. b. γ -Spektren radioaktiver Spaltprodukte, aufgenommen mit NaJ(Tl)- und Ge(Li)-Detektor. a) $^{134}\text{Cs} + ^{137}\text{Cs}$, b) $^{141}\text{Ce} + ^{144}\text{Ce}$

hauptsächlich γ -Photopeaks liegen bei 0,60 und 0,79 MeV, ihre einwandfreie Trennung vom 0,662 MeV-Photopeak des ^{137}Cs mit einem NaJ(Tl)-Detektor ist also nicht möglich. Bei Messung mit einem Ge(Li)-Detektor sind dagegen, wie die Abb. 9a zeigt, alle Photopeaks vollständig voneinander getrennt, so daß keine gegenseitigen Störungen bei der Auswertung zu befürchten sind.

Den Vorteilen, die die Verwendung des ^{137}Cs als Abbrandmonitor bietet, steht als oft schwerwiegender Nachteil die relativ starke Diffusion dieses Elementes bei hohen Temperaturen und die daraus resultierende inhomogene Verteilung im bestrahlten Kernbrennstoff gegenüber. Nähere Untersuchungen der Verteilung der Spaltprodukte über den Querschnitt bestrahlter Pellets durch Autoradiographie und Mikroanalyse ²⁰⁷⁾ haben gezeigt, daß bei hoch bestrahlten Proben (über 10^{19} Spaltungen/cm³) besonders im Bereich des starken Kornwachstums eine ausgesprochene Verarmung an ^{137}Cs eingetreten ist; dafür ist in den thermisch niedriger belasteten Außenzonen des Pellets eine deutliche Anreicherung des ^{137}Cs festzustellen. In vielen Fällen läßt sich diese Fehlerquelle ausschalten, wenn die Analysenprobe ausreichend groß (d.h. im Gewicht von einigen g) und so gewählt wird, daß sie den ganzen Querschnitt des Pellets und damit die Zonen unterschiedlicher Temperatur überdeckt. Bei hochbelasteten Pellets mit stark ausgebildetem Zentralkanal muß dagegen auch mit merklicher Diffusion des ^{137}Cs in axialer Richtung gerechnet wer-

den ²⁰⁸), so daß in solchen Fällen seine Verwendung als Abbrandmonitor sehr problematisch wird.

Derartige Schwierigkeiten treten kaum auf bei der Bestimmung des ²³⁵U-Abbrandes über das radioaktive Spaltprodukt ¹⁴⁴Ce. Wohl infolge der hohen thermischen Stabilität seines Oxides diffundiert Cer nur sehr wenig im Brennstoff und zeigt nach der Bestrahlung eine weitgehend homogene Verteilung ²⁰⁷). Leider ist wegen der relativ kurzen Halbwertszeit des ¹⁴⁴Ce von 284 d seine Anwendbarkeit beschränkt auf Kernbrennstoffe mit Bestrahlungszeiten von maximal 3–4 Monaten.

Die chemische Isolierung des ¹⁴⁴Ce aus Spaltproduktgemischen ist wegen des Auftretens weiterer Spaltprodukte aus der Lanthanidengruppe mit etwas größerem Aufwand verbunden als die des ¹³⁷Cs. Im allgemeinen wird dazu die Möglichkeit ausgenützt, durch Variation der Oxydationsstufen des Cers unterschiedliche Reaktionen einsetzen zu können. Ein auf Fällungen und Umfällungen des Cers als Fluorid, Jodat, Hydroxid und Oxalat beruhender Trennungsgang ²⁰⁹) führt zwar zu radiochemisch reinen Präparaten, leidet aber unter stark schwankenden Cer-Ausbeuten sowie unter einem relativ hohen Zeitbedarf. Eine einfachere und schnellere Isolierung des Cers ist durch Extraktion entweder des Ce(III) mit Thenoyltrifluoraceton-Tributylphosphat ²¹⁰) oder des Ce(IV) mit Methylisobutylketon ²¹¹) bzw. mit Tetra-n-propylammoniumnitrat-Nitroäthan-Hexan ²¹²) oder Isobutanol möglich. Eine schnelle und saubere Isolierung läßt sich durch eine Kombination der Extraktion als Tetra-propylammonium-Verbindung mit Fällungen als Jodat und Oxalat erzielen ²⁰⁶). Bei Cer-Ausbeuten von 60–80% beträgt der Dekontaminierungsfaktor etwa 10⁴ und die relative Standardabweichung des Einzelwertes etwa 2%.

Die Messung der ¹⁴⁴Ce-Aktivität wird erschwert durch das gleichzeitige Auftreten des Spaltproduktes ¹⁴¹Ce, dessen Zerfallsrate in relativ kurz abgeklungenem Kernbrennstoff von gleicher Größenordnung ist wie die des ¹⁴⁴Ce. Eine Trennung der beiden, bei 0,145 bzw. 0,134 MeV liegenden γ -Linien ist mit einem NaJ(Tl)-Detektor nicht möglich; unter Zuhilfenahme der Röntgenlinie ist zwar eine Bestimmung beider Isotope nebeneinander möglich ²¹³), die Methode ist jedoch recht zeitraubend und kompliziert. Eine störungsfreie Messung beider Isotope nebeneinander ist dagegen, wie aus Abb. 9b hervorgeht, mit einem Ge(Li)-Detektor durchführbar, der gleichzeitig eine Verkürzung der chemischen Operation auf einen Abtrennungsschritt (z.B. Fällung des Cers als Oxalat) gestattet. Steht ein Ge(Li)-Detektor nicht zur Verfügung, so ist es zweckmäßig, eine Messung der β -Aktivität vorzunehmen ²¹¹). Während nämlich die relativ weiche β -Strahlung des ¹⁴¹Ce (0,58 und 0,43 MeV) durch einen Aluminiumabsorber von etwa 200 mg/cm² vollständig abgeschirmt wird, werden unter gleichen Bedingungen nur etwa 45%

der 2,98 MeV- β -Strahlung des mit ^{144}Ce im radiochemischen Gleichgewicht stehenden ^{144}Pr (Halbwertszeit 17,5 min) absorbiert.

Beide für einen Abbrandmonitor wesentlichen Vorzüge der langen Halbwertszeit und der geringen Diffusion weist das Spaltprodukt ^{90}Sr auf. Daß es trotzdem nur relativ selten zur Abbrandbestimmung herangezogen wird, mag daran liegen, daß es als reiner β -Strahler mit relativ niedriger β -Energie bei der radiochemischen Isolierung aus Spaltproduktgemischen einen höheren Arbeitsaufwand verlangt als ein γ -Strahler. Für länger bestrahlte Kernbrennstoffe ist ^{90}Sr jedoch neben ^{137}Cs , vielleicht auch dem noch zu diskutierenden ^{99}Tc , eines der ganz wenigen geeigneten Radionuclide. Die Tatsache jedoch, daß die kumulativen Spaltausbeuten des ^{90}Sr bei der thermischen ^{235}U -Spaltung (5,77%), der thermischen ^{239}Pu -Spaltung (2,16%) und der schnellen ^{238}U -Spaltung (3,4%) sich verhältnismäßig stark unterscheiden (bei ^{137}Cs betragen die entsprechenden Werte 6,17 bzw. 6,48 bzw. 6,0%), erfordert eine gewisse Vorsicht bei der Anwendung auf länger bestrahlte Brennstoffe mit relativ hohen Anteilen an erbrütetem Plutonium. Andererseits ist durch diese unterschiedlichen Spaltausbeuten u. U. die Möglichkeit gegeben, über einen Vergleich der mit ^{90}Sr und der mit ^{137}Cs erhaltenen Abbrandwerte eine Aussage über die relative Häufigkeit der im Brennstoff abgelaufenen ^{239}Pu - und ^{235}U -Spaltungen zu erhalten.

Zur radiochemischen Isolierung des Strontiums aus Spaltproduktgemischen wird im allgemeinen die Fällung als $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ mit rauchender Salpetersäure herangezogen (z. B. ²¹⁴), meistens in Kombination mit anderen Fällungen. Das so hergestellte Strontium-Präparat enthält jedoch neben ^{90}Sr noch das Spaltprodukt ^{89}Sr , dessen Zerfallsrate in kurz abgeklungenen Brennstoffen meist höher ist als die des ^{90}Sr . Zur ungestörten Messung des ^{90}Sr nutzt man deshalb die Tatsache aus, daß ^{89}Sr durch β -Zerfall in das stabile ^{89}Y übergeht, ^{90}Sr dagegen in das ebenfalls radioaktive ^{90}Y . Dessen Messung bietet neben der hohen β -Energie des ^{90}Y (1,54 MeV) noch den Vorteil, daß die kurze Halbwertszeit von 64,8 h eine leichte Kontrolle der radiochemischen Reinheit über seine Halbwertszeit gestattet. Die Abtrennung des nachgebildeten ^{90}Y aus dem ^{90}Sr -Präparat ist relativ leicht durch Extraktion des Yttriums mit Tributylphosphat ²¹⁵ oder mit Thenoyltrifluoraceton ²¹⁶ möglich.

Eine schnelle und wenig aufwendige Bestimmung der ^{90}Sr -Aktivität in Spaltproduktgemischen läßt sich mit dem folgenden Arbeitsverfahren erreichen ²⁰⁰: Nach Fällung des Strontiums als Nitrat wird das dabei mitgefällte ^{140}Ba durch Fällung als Chromat entfernt. Die bereits in der Probe vorhandenen Radioisotope des Yttriums (^{90}Y und ^{91}Y) werden durch eine $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung sowie eine Fällung von $\text{Zr}(\text{OH})_4 + \text{La}(\text{OH})_3$ abgetrennt, die zeitliche Mitte zwischen diesen beiden Fällungen wird als

Zeit Null für die Berechnung des Anwachsens der ^{90}Y -Aktivität notiert. Schließlich wird Strontium als Carbonat ausgefällt; nach entsprechendem Anwachsen der ^{90}Y -Aktivität (10–20 Tage nach der SrCO_3 -Fällung) wird das Präparat wieder gelöst, Yttrium durch Extraktion mit Thenoyltrifluoracetone-Chloroform abgetrennt, als 8-Hydroxychinolat gefällt und nach gravimetrischer Ausbeutebestimmung zur β -Messung gebracht. Sowohl für das Strontium wie auch für Yttrium wird eine Einzelausbeute von jeweils etwa 80% erhalten, so daß sich eine Gesamtausbeute von etwa 65% ergibt. Der mit diesem Arbeitsverfahren erreichbare Dekontaminierungsfaktor liegt bei 10^4 , die relative Standardabweichung des Einzelwertes beträgt 2%.

Das Spaltprodukt ^{99}Tc schließlich genügt mit seiner Halbwertszeit von $2,1 \cdot 10^5$ a den in dieser Richtung gestellten Anforderungen völlig. Nachteilig ist hingegen die leichte Flüchtigkeit des Tc_2O_7 , die Anlaß zu einer relativ starken Diffusion des ^{99}Tc im Temperaturgefälle des Brennstoffes geben kann. Da außerdem die niedrige β -Energie von 0,29 MeV die Aktivitätsmessungen etwas kompliziert, ist dieses Radionuclid bislang nur selten als Abbrandmonitor eingesetzt worden ²¹⁷. Zur Isolierung des Technetiums aus bestrahlten Kernbrennstoffen bzw. Spaltproduktgemischen sind vor allem Extraktionsverfahren vorgeschlagen worden. Als Beispiele dafür sollen hier lediglich die Extraktion mit Butylacetat ²¹⁸, die Extraktion als Pertechnetat mit Cyclohexanon ²¹⁷ oder als Tetrapropylammonium-pertechnetat mit Chloroform ²¹⁹ erwähnt werden. Wesentliche neue Aspekte treten bei der Anwendung des ^{99}Tc als Abbrandmonitor nicht auf.

Für die weiteren Berechnungen wird als Ausgangswert die Zerfallsrate des betreffenden Spaltproduktes benötigt. Dieser Wert kann prinzipiell durch Messung der Probe in einer Absolutzählrichtung (4π -Anordnung) ermittelt werden; in der Praxis wird man jedoch meist die Aktivitätsraten der Analysenproben mit denjenigen absolut geeichter käuflicher Standardproben vergleichen. Die Genauigkeit dieser Eichproben wird meist mit etwa 3% angegeben, so daß für die gesamte Aktivitätsbestimmung mit einer relativen Standardabweichung von etwa 4% gerechnet werden muß.

Zur Auswertung muß die in einem aliquoten Anteil der Probenlösung ermittelte Zahl der Kernspaltungen auf die entsprechende Menge des Brennstoffes bezogen werden. Deren Bestimmung ist in den meisten Fällen nicht über die Probeneinwaage möglich, da die während der Analyse notwendigen Verdünnungsoperationen fernbedient meist nicht mit ausreichender Genauigkeit ausgeführt werden können. Man ist daher auf eine genaue Bestimmung des Urangehaltes in der verdünnten Analysenlösung angewiesen. Eines der Standardverfahren hierfür ist die photometrische Bestimmung des Urans mit Dibenzoylmethan, die in zahlrei-

chen Publikationen beschrieben wird (z.B. ^{220}) und deren relative Standardabweichung für Mengen um 50 μg Uran etwa 2% beträgt.

Durch Kombination der Fehler der einzelnen Arbeitsschritte läßt sich ein Gesamtfehler der Abbrandbestimmung von etwa 5% (relative Standardabweichung) errechnen. Vergleichende Untersuchungen über verschiedene Spaltprodukte sowie mit verschiedenen Arbeitsverfahren haben gezeigt, daß dieser errechnete Wert auch den tatsächlichen Verhältnissen entspricht.

2.1.2.2. Zerstörungsfreie Messung von Spaltproduktaktivitäten

Für die Betriebsüberwachung eines Kernreaktors ist die Kenntnis des jeweiligen Abbrandzustandes seiner Brennelemente von wesentlicher Bedeutung. Die hierfür notwendigen Meßwerte können nur mit Hilfe zerstörungsfreier Methoden gewonnen werden, da ja das betreffende Brennelement nicht verändert werden darf und sich andererseits nur so der notwendige Arbeitsaufwand in vertretbaren Grenzen halten läßt.

Die zur Zeit wohl aussichtsreichste Meßmethode ist die zerstörungsfreie γ -spektrometrische Messung ausgewählter Spaltproduktaktivitäten. Der komplexe Aufbau des γ -Spektrums eines Spaltproduktgemisches (vgl. Abb. 10) verlangt Detektoren mit hoher Auflösung; die bis vor kurzem üblicherweise verwandten NaJ(Tl)-Detektoren lassen nur wenige Möglichkeiten zur exakten zerstörungsfreien Abbrandbestimmung zu. Bei Brennelementen mit relativ kurzen Abkühlungszeiten von einigen Tagen bis Wochen können auf diese Weise lediglich einige Spaltnuclide im γ -Energiebereich oberhalb 1,5 MeV gemessen werden, wie die γ -Linie des ^{140}La bei 1,6 MeV ^{221}) oder die des ^{144}Ce - ^{144}Pr bei 2,18 MeV ^{222}); als Abbrandmonitor für länger bestrahlte Kernbrennstoffe sind diese Radionuclide allerdings, wie bereits diskutiert, wegen ihrer kurzen Halbwertszeit nicht oder nur mit Vorbehalt verwendbar. Das als Abbrandmonitor gut geeignete ^{137}Cs hingegen läßt sich über den γ -Photopeak bei 0,662 MeV erst nach einer Abkühlungszeit von etwa einem Jahr mit einem NaJ(Tl)-Detektor ohne Störungen durch andere Spaltproduktaktivitäten messen ^{223}); derart lange Zeiträume zwischen der Entnahme des Brennelementes aus dem Reaktor und seiner Messung machen die Methode für die Routineanwendung uninteressant.

Die hohen vorliegenden Spaltproduktaktivitäten ermöglichen in der Regel den Einsatz von Koinzidenzmeßverfahren, die eine selektivere Messung gestatten. Unter den langlebigen Spaltprodukten ist ^{137}Cs das einzige, dessen Zerfallsschema keine prompte β^- , γ -Koinzidenz aufweist; die 0,662 MeV- γ -Linie entstammt dem Zerfall des kurzlebigen radioaktiven Tochternuclids $^{137\text{m}}\text{Ba}$. Bei Verwendung einer β^- , γ -Antikoinzidenzeinrichtung läßt sich der Störuntergrund wesentlich verringern; die

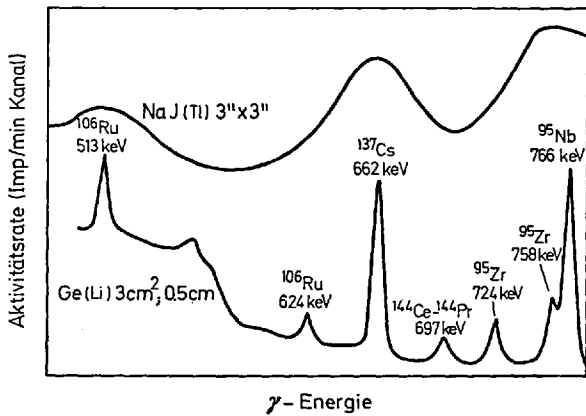
verbleibende Störung wird im wesentlichen durch ^{95}Zr - ^{95}Nb verursacht, so daß zur exakten Messung auch hier eine Abklingzeit des Brennstoffes von einigen Monaten notwendig ist ²²⁴⁾.

Einen wesentlichen Fortschritt gegenüber dem NaJ(Tl)-Detektor hat das von *Weinzierl* u. Mitarb. ²²⁵⁾ entwickelte Compton-Spektrometer mit Halbleiterdetektor gebracht. Bei diesem Gerät trifft der vom Brennelement kommende kollimierte γ -Strahl auf einen Li-gedrifteten Siliciumdetektor; die von diesem unter annähernd 180° rückgestreuten, der Comptonkante entsprechenden Quanten werden mit einem als Torstufe einer Koinzidenzschaltung dienenden NaJ(Tl)-Detektor registriert. Der angeschlossene Vielkanalanalysator verarbeitet daher, von wenigen zufälligen Koinzidenzen abgesehen, nur die an der Comptonkante liegenden Impulse, und es wird ein praktisch untergrundfreies Spektrum erhalten, dessen Photopeaks eine Halbwertsbreite von etwa 12 keV aufweisen. Die am ASTRA-Reaktor in Seibersdorf installierte Meßanordnung ermöglicht eine Abbrandbestimmung über den Photopeak des ^{137}Cs bereits nach einer Abkühlzeit von etwa 20 Tagen.

Die guten Eigenschaften des Compton-Spektrometers wurden bereits nach relativ kurzer Zeit durch die in den letzten Jahren entwickelten Li-gedrifteten Germaniumdetektoren übertroffen, deren Energieauflösung noch wesentlich besser und deren apparativer Aufbau einfacher ist. Das in Abb. 10 gezeigte, mit einem Ge(Li)-Detektor von etwa 4 keV Auflösungsvermögen aufgenommene γ -Spektrum einer 20 Tage lang bestrahlten Brennstoffprobe demonstriert augenfällig die Überlegenheit dieses Detektors gegenüber dem konventionellen NaJ(Tl)-Detektor^{d)}. Der Photopeak des ^{137}Cs ist einwandfrei von den benachbarten Peaks getrennt, so daß eine quantitative Auswertung ohne Schwierigkeiten möglich ist.

Wohl als erste haben *Rasmussen*, *Sovka* und *Mayman* ²²⁶⁾ versucht, zerstörungsfreie Abbrandbestimmungen mit dem Ge(Li)-Detektor durchzuführen. Der von ihnen verwandte Detektor (Auflösung 5,8 keV) gestattete die Messung der ^{137}Cs -Linie bereits nach einer Abkühlungszeit von etwa 2 Wochen. Auf der Basis des Ge(Li)-Detektors ist von *Büker* ²²⁷⁾ eine automatisch arbeitende Anordnung zur Messung des Abbrandzustandes der Brennstoffkugeln von Kugelhaufenreaktoren entwickelt worden. Die aus dem Reaktor kommenden Brennstoffkugeln durchlaufen zuerst eine 10–12 Tage dauernde Verzögerungsstrecke, während der die im Vergleich zum ^{137}Cs sehr hohe ^{132}Te - ^{132}J -Aktivität weitgehend abklingt, deren γ -Linie nur 11 keV von der des ^{137}Cs entfernt ist. Liegt die vom Detektor gemessene ^{137}Cs -Aktivität höher als ein vorgegebener

^{d)} Herrn Dipl.-Phys. S. *Hiller*, Kerntechnische Laboratorien der Siemens AG, danken wir für die Überlassung des γ -Spektrums.

Abb. 10. γ-Spektren von bestrahltem UO₂-Kernbrennstoff

Wert, d.h. ist der Uranabbrand höher als der vorgesehene Mindestwert, so wandert die betreffende Brennstoffkugel in den Abklingbehälter; ist der vorgesehene Abbrand dagegen noch nicht erreicht, so wird die Kugel über die Beschickungsanlage wieder in den Reaktor zurückgeführt. Bei einem ^{235}U -Gehalt der Brennstoffkugel von 50 mg läßt sich bei vertretbarer Meßzeit noch ein Abbrand von 5% (fifa) feststellen, ein solcher von 10% mit einer Abweichung von 0,6% (abs.) bestimmen.

Allen zerstörungsfreien Bestimmungsmethoden gemeinsam sind gewisse Schwierigkeiten bei der Eichung. Die vom Detektor registrierte Zählrate hängt bei einer derartigen Meßanordnung außer von seiner Ansprechwahrscheinlichkeit auch von der Entfernung Probe-Detektor und von der Geometrie des Kollimatorsystems sowie vom Ausmaß der γ-Absorption im Probematerial selbst ab. Alle diese Größen lassen sich zwar im Prinzip berechnen, der dabei resultierende Gesamtfehler dürfte jedoch zu groß für die geforderte Bestimmungsgenauigkeit sein. Mögliche Wege zur genaueren Eichung sind die Herstellung unbestrahlter UO₂-Proben mit genau bekanntem ^{137}Cs -Gehalt sowie die radiochemische Analyse vorher zerstörungsfrei gemessener Proben. Von diesen beiden Methoden dürfte die zweite wohl die genauesten Resultate bringen.

2.1.2.3. Bestimmung stabiler Spaltprodukte

Die mit der Verwendung radioaktiver Spaltprodukte als Abbrandmonitore verbundenen Schwierigkeiten haben ein steigendes Interesse an der Abbrandbestimmung über stabile Spaltprodukte zur Folge gehabt, bei denen das Problem der ausreichend langen Halbwertszeit entfällt und

keine systematischen Fehler infolge mangelnder Genauigkeit der Zerfallsdaten zu befürchten sind. Auf den ersten Blick scheinen hier eine große Zahl verschiedener Nuclide zur Verfügung zu stehen. Ihre Zahl wird jedoch stark eingeschränkt durch einige Forderungen, die zur Vermeidung systematischer Fehler erfüllt sein müssen. So sollen auch hier die zur Bestimmung herangezogenen Nuclide in den Maxima der Spaltausbeutekurven liegen, um Fehler durch unterschiedliche Ausbeuten bei den verschiedenen Spaltungen (^{235}U , ^{239}Pu , ^{238}U) auszuschalten. Weiter muß der Einfangquerschnitt des Nuclids gegenüber thermischen Neutronen hinreichend klein sein (Grenze etwa 10 barn), so daß sein „Abbrennen“ während der Bestrahlung kein die Bestimmung störendes Ausmaß annimmt. Außerdem sollte das zur Analyse herangezogene Element mindestens ein bei der Kernspaltung nicht gebildetes Isotop aufweisen. Über dieses Isotop lassen sich einerseits mit den Reagentien eingeschleppte Verunreinigungen des betreffenden natürlichen Elementes erkennen, andererseits ermöglicht es die Anwendung der Isotopenverdünnungstechnik bei der chemischen Abtrennung des Spaltproduktes von der Brennstoffmatrix. Schließlich muß, genau wie bei der Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte, die Diffusion des betreffenden Elementes im Kernbrennstoff möglichst gering sein.

Vermutlich der erste Vorschlag zur Verwendung stabiler Spaltnuclide als Abbrandmonitore stammt von *Rider* u. Mitarb. ²²⁸⁾. Systematische Untersuchungen von *Fudge*, *Wood* und *Banham* ²²⁹⁾, von *Forsyth*, *Guthrie* und *Ross* ²³⁰⁾ sowie von *Rein* und *Rider* ²³¹⁾ haben in der Folge gezeigt, daß unter den diskutierten Vorbedingungen die Elemente *Molybdän* und *Neodym* die für einen Abbrandmonitor günstigsten Eigenschaften aufweisen. Auf diese beiden Elemente haben sich auch die bisher durchgeführten Arbeiten anderer Autoren beschränkt.

Die im bestrahlten Kernbrennstoff im unteren ppm-Bereich vorliegenden stabilen Spaltprodukte werden in jedem Fall massenspektrometrisch bestimmt, da so alle vorliegenden Isotope des betreffenden Elementes simultan erfaßt werden können. Dieser Bestimmung muß jedoch eine chemische Isolierung von der Matrix vorangehen, bei der zur Vermeidung von Fehlern durch Verluste meist die Isotopenverdünnungstechnik eingesetzt wird.

Das Molybdän besitzt den Vorteil der einfacheren chemischen Isolierbarkeit von den anderen stabilen und radioaktiven Spaltprodukten. Schnelle Abtrennungen lassen sich erreichen durch Extraktion mit Acetylaceton-Chloroform aus 6 N schwefelsaurer Lösung ²³⁰⁾ oder nach einem Vorschlag von *Marsh* ²³²⁾ mit Amylacetat aus salz- und schwefelsaurer Lösung. Als Tracer ist bei ²³⁰⁾ natürliches Molybdän vorgeschlagen worden, dessen Isotope 92, 94 und 96 nicht bei der Kernspaltung gebildet werden. Allerdings ist es in diesem Falle unmöglich, Molybdän-Blind-

werte zu erkennen und zu korrigieren, wie sie etwa durch die zur chemischen Isolierung notwendigen Reagentien oder die bei der massenspektrometrischen Bestimmung verwendeten Rhenium- oder Tantalfilamente eingebracht werden können. Von *Marsh* ²³²⁾ wurde daher reines ^{94}Mo als Tracer verwandt; im Massenspektrogramm werden die Mo-Isotope 95, 97, 98 und 100 für die Abbrandbestimmung ausgewertet, ein eventueller Mo-Blindwert läßt sich über die Isotope 92 und 96 erkennen.

Die wesentlich geringere Blindwertgefährdung der *Neodym-Bestimmung* ist ein Grund für die starke Aufmerksamkeit, die diesem Element als Abbrandmonitor gewidmet wird. Seine chemische Isolierung aus dem bestrahlten Kernbrennstoff wird im allgemeinen durch chromatographische Arbeitsverfahren vorgenommen. Gute Erfahrungen hinsichtlich der Reinheit des isolierten Neodyms wurden von *Bresesti* ²³³⁾ sowie von *Marsh* ²³⁴⁾ mit der Auftrennung der mittels Fällungen isolierten Lanthaniden durch Kationenaustausch unter Anwendung der Gradientenelution mit α -Hydroxyisobuttersäure gemacht. Die von *Rider*, *Peterson* und *Ruiz* ²³⁵⁾ vorgeschlagene Isolierung durch Extraktionschromatographie an einer mit Di-2-äthylhexylphosphorsäure beladenen Chromosorb-Säule hat demgegenüber den Vorteil, daß Neodym als eines der ersten Elemente eluiert wird, so daß der Zeitbedarf der Trennung geringer ist als bei der Gradientenelution am Kationenaustauscher. Allerdings ist die Neodymfraktion bei dieser Technik noch mit geringen Mengen an Americium und Curium verunreinigt, so daß gegebenenfalls eine weitere Reinigung durch Kationenaustausch notwendig wird.

Bei länger als 100 Tagen abgeklungenen Brennstoffproben vereinfacht sich die Abtrennung des Neodyms insofern, als hier im Massenbereich 142–150 neben den Nd-Isotopen nur noch ^{142}Ce , ^{144}Ce , ^{147}Pm , ^{147}Sm und ^{149}Sm vorliegen. Da ^{147}Nd und ^{149}Nd nicht stabil und damit für die Bestimmung nicht von Interesse sind, bleibt als wesentliche Trennung die des Neodyms vom Cer. Diese kann nach *Savage* und *Drummond* ²³⁶⁾ erreicht werden durch ein einstufiges Ionenaustauschverfahren, bei dem die Analysenlösung in Salpetersäure-Methanol über einen Anionenaustauscher gegeben wird; das mit methanolischer Salpetersäure eluierte Neodym ist ausreichend rein für die massenspektrometrische Bestimmung.

Als Tracer bei der chemischen Isolierung des Spalt-Neodyms bietet sich das ^{142}Nd an, das als einziges Neodym-Isotop nicht bei der Kernspaltung gebildet wird. Dieser Umstand macht allerdings bei Verwendung des ^{142}Nd -Tracers die Kontrolle einer eventuellen Nd-Kontamination aus Reagentien usw. unmöglich. Daher ist vorgeschlagen worden, das bei der Kernspaltung in relativ geringer Ausbeute gebildete ^{150}Nd als Tracer zu verwenden. Die Intensitäten von ^{146}Nd oder ^{148}Nd im Massenspektrogramm sind dann ein Maß für den Kernbrennstoffabbrand.

Die Reproduzierbarkeit der Abbrandbestimmungen über stabile Spaltprodukte ist mit 2–3% (relative Standardabweichung) etwa gleich der der Bestimmung radioaktiver Spaltprodukte. Wegen der weitgehenden Abwesenheit systematischer Fehler dürfte bei der Bestimmung stabiler Nuclide die Genauigkeit etwa gleich der Reproduzierbarkeit und damit wesentlich besser als bei allen anderen Methoden sein.

Als interessante Weiterentwicklung der Abbrandbestimmung über stabile Nuclide ist von *Maeck*²³⁷⁾ die Bestimmung des *Verhältnisses zweier stabiler Spaltisotope desselben Elementes* vorgeschlagen worden. Voraussetzung ist, daß eines der beiden Isotope einen hohen Einfangquerschnitt gegenüber thermischen Neutronen aufweist, das zweite dagegen einen möglichst geringen. Der während der Bestrahlung ablaufende (n, γ)-Einfang im ersten Isotop bewirkt eine fortlaufende Verschiebung des Verhältnisses beider Isotope, das demnach bei entsprechender Eichung ein Maß für den Kernbrennstoffabbrand darstellt. Geeignete Isotopenpaare sind $^{83}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$, $^{131}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ und $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$; beispielsweise ändert sich das $^{84}\text{Kr}/^{83}\text{Kr}$ -Verhältnis von 1,838 bei kurzzeitiger Bestrahlung auf 1,889 bei 10%igem Abbrand des vorliegenden ^{235}U , was eine relative Änderung von etwa 3% bedeutet. Setzt man eine mögliche Genauigkeit der massenspektrometrischen Isotopenverhältnismessung von 0,01% an, so würde sich ein 10%iger Abbrand mit einer relativen Genauigkeit von besser als 1% bestimmen lassen. Während sich die oben erwähnten Isotopenpaare für die Bestimmung der Summe aller Spaltungen eignen, sollte auch eine Differenzierung zwischen ^{235}U - und ^{239}Pu -Spaltungen über das Isotopenpaar $^{148}\text{Nd}/^{150}\text{Nd}$ möglich sein²³⁷⁾.

Der wesentliche Vorzug dieser Methode liegt darin, daß weder eine quantitative Ausbeute bei der Isolierung des betreffenden Spaltproduktelementes noch eine Ausbeutebestimmung notwendig sind, da ja nur das Verhältnis der beiden Isotope interessiert. Aus diesem Grunde führen auch die Diffusion der Spaltprodukte im Kernbrennstoff und die durch sie hervorgerufenen Inhomogenitäten nicht zu Fehlern, solange nicht durch sie eine Verschiebung der Isotopenverhältnisse hervorgerufen wird. Das bedeutet aber auch, daß die leicht zu isolierenden Spaltgase zur Abbrandbestimmung herangezogen werden können. Die Auswertung der Analysenergebnisse verlangt freilich einen relativ hohen Rechenaufwand, der den Einsatz einer Datenverarbeitungsanlage notwendig macht. Ein Nachteil dieser Methode liegt möglicherweise darin, daß sie weniger direkt ist als die vorher beschriebenen Methoden; so könnte z. B. eine unterschiedliche Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte des (n, γ)-Einfangs und der ^{235}U - bzw. ^{239}Pu -Spaltung von der Neutronenenergie bei während der Bestrahlung variierendem Neutronenspektrum zu systematischen Fehlern führen. Die bisher noch fehlenden praktischen Arbeits-

erfahrungen mit dieser Methode lassen noch kein Urteil über ihre Zuverlässigkeit und Genauigkeit zu.

2.2. Analytische Untersuchungen zur Ermittlung der Konversionsrate

Im Zusammenhang mit der Entwicklung und dem Betrieb von Konvertern und Brutreaktoren ist auch die quantitative Bestimmung der durch Neutroneneinfang im Brenn- bzw. Brutstoff gebildeten neuen spaltbaren Nuclide von wesentlichem Interesse. In erster Linie handelt es sich dabei um die Nuclide ^{239}Pu und ^{233}U , die aus ^{238}U bzw. ^{232}Th durch (n, γ) -Reaktion und nachfolgenden zweifachen β -Zerfall entstehen. Der daneben ablaufende Aufbau weiterer Transuranelemente spielt zumindest im Augenblick noch eine geringe Rolle in der Kernreaktortechnik; auf die damit zusammenhängenden analytischen Probleme soll daher hier nicht eingegangen werden.

Bei diesen analytischen Arbeiten stehen zwei Aufgabenstellungen im Vordergrund. Die erste ist die Untersuchung verschiedener Reaktorgitteranordnungen auf ihre Eignung für Brutreaktoren; bei den dafür durchzuführenden Kurzzeitbestrahlungen ist es meist zweckmäßig, nicht die α -strahlenden Endprodukte der beiden Konversionsreaktionen, sondern deren β -, γ -aktiven Vorläufer ^{239}Np und ^{233}Pa zu bestimmen. Bei der zweiten Aufgabenstellung hingegen, der Bestimmung des Gehaltes an erbrüteten Nucliden in langzeitbestrahlten Kernbrennstoffen, müssen die Endglieder ^{239}Pu bzw. ^{233}U erfaßt werden.

2.2.1. Bestimmung von ^{239}Np

Die in den bestrahlten Brennstoffproben vorliegenden sehr geringen Gewichtsmengen an Neptunium machen die radiochemische Bestimmung mit Messung der β - bzw. γ -Aktivität zur einzig brauchbaren Analysenmethode. Außerdem bedingt das Fehlen stabiler Np-Isotope eine trägerfreie Arbeitsweise; die Bestimmung der chemischen Ausbeute wird radiochemisch über das zugesetzte langlebige α -aktive Isotop ^{237}Np (Halbwertszeit $2,2 \cdot 10^6 \text{ a}$) vorgenommen. Die Aktivitätsbestimmung beider Isotope nebeneinander durch β - bzw. α -Messung macht keine Schwierigkeiten, der Trennungsgang sowie der ^{237}Np -Zusatz muß allerdings so ausgelegt werden, daß das beim α -Zerfall des ^{237}Np entstehende β -aktive ^{233}Pa im Endpräparat nur noch in geringer, nicht störender Konzentration vorhanden ist.

Als erster Schritt der Abtrennung wird meist eine Mitfällung des Np(IV) aus salz- und flußsauren Lösungen an LaF_3 vorgenommen. Diese einfach und schnell durchzuführende Operation bringt eine sehr effektive

Abtrennung von Uran sowie von den meisten radioaktiven Spalt- und Korrosionsprodukten. Außerdem trägt sie zu einer Vereinheitlichung der Bindungsform des Np bei: In den oft schwach sauren Probenlösungen (um pH 1) kann Np teilweise in Form hydrolysierter polymerer Spezies vorliegen, die sich in ihren Reaktionen von denen der definierten Wertigkeitsformen des Np unterscheiden und die durch Behandlung mit Flußsäure abgebaut werden können. Zur Erzielung radiochemisch reiner ^{239}Np -Präparate reicht die LaF_3 -Fällung indessen auch bei mehrfacher Wiederholung nicht aus. Zwar können die vorher mitgefällten Lanthaniden durch LaF_3 -Fällung nach Oxydation des Np mit Permanganat oder Chromsäure zu dem als Fluorid nicht fällbaren Neptunyl-Ion recht wirkungsvoll entfernt werden; wirksamere Trennmöglichkeiten sind dagegen durch Ionenaustausch- und Verteilungsverfahren gegeben. Von den Extraktionsmethoden soll hier nur die Abtrennung des Np aus 1 N salzsaurer Lösung mit Thenoyltrifluoraceton-Benzol sowie seine Rückextraktion mit 9–10 N Salzsäure genannt werden. Eine wirksame Ionenaustauschtrennung ist durch die Adsorption des Np aus stark salz- oder salpetersaurer Lösung an einen Anionenaustauscher gegeben. Bei Reduktion des in der salzsauren Aufgabelösung vorliegenden Pu mit Jodwasserstoffsäure zu Pu(III) läuft dieses ebenso wie die Hauptmenge der Spaltprodukte quantitativ durch; Pa dagegen wird bei Aufgabe in salpetersaurer, Eisen(II)sulfamat enthaltender Lösung nicht adsorbiert und so ebenfalls quantitativ von Np getrennt. Das auf der Ionenaustauschersäule adsorbierte Np kann anschließend wieder mit verdünnter Salzsäure eluiert werden. Die bei ²³⁸, ²³⁹, ²⁴⁰ beschriebenen, auf den vorstehenden Reaktionen aufgebauten Trennungsgänge geben bei chemischen Ausbeuten von 50–70% eine ausgezeichnete Dekontaminierung von U, Pu und den Spaltprodukten, die relative Standardabweichung einschließlich der Aktivitätsmessungen beträgt 1–3%.

Für die Aktivitätsbestimmung wird bei höheren Ansprüchen an die Genauigkeit meist die β -Messung mit dem Proportionalzählrohr eingesetzt, das in der gleichen Anordnung auch die Messung der α -Aktivität des ^{237}Np -Tracers erlaubt. Diese Messungen setzen ein weitgehend träger- und ballastfreies Meßpräparat voraus, das entweder durch Eintrocknen eines Lösungsaliquots oder durch elektrolytische Abscheidung des Np aus gesättigter NH_4Cl -Lösung auf eine Platinscheibe hergestellt wird. Zur Eichung der Meßanordnung wird meist ein ^{243}Am -Präparat im Gleichgewicht mit seinem Folgeprodukt ^{239}Np benutzt (z. B. ²⁴⁰).

2.2.2. Bestimmung von ^{233}Pa

Auch die Bestimmung des ^{233}Pa -Gehaltes in bestrahlten Th-haltigen Brutstoffen wird wegen seiner geringen vorliegenden Gewichtsmengen ausschließlich auf radiochemischem Wege vorgenommen. Zur Bestim-

mung der chemischen Ausbeute wird der langlebige α -Strahler ^{231}Pa zugegeben, die Aktivitätsmessung der beiden Pa-Isotope im Endpräparat wird in analoger Weise wie bei Np vorgenommen.

Pa wird im Gegensatz zu Np nicht an LaF_3 mitgefällt, so daß auf diesem Wege relativ leicht eine Trennung dieser beiden Elemente möglich ist. Nach einer LaF_3 -Reinigungsfällung kann Pa aus der salzsauren Lösung an BaZrF_6 oder an $\text{BaZr}(\text{JO}_3)_6$ mitgefällt und auf diese Weise von der Hauptmenge der vorliegenden Spaltproduktaktivitäten abgetrennt werden. Eine weitere Reinigung ist durch Extraktion des Pa aus salzsaurer Lösung möglich; von den zahlreichen vorgeschlagenen Extraktionsmitteln sollen hier nur Diisopropylketon, Thenoyltrifluoracetone-Benzol, Methylisobutylketon sowie N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamin-Chloroform genannt werden. Wegen der ausgeprägten Neigung des Pa zur Bildung von Fluoridkomplexen läßt es sich in allen Fällen mit verdünnter Flußsäure wieder aus den organischen Phasen rückextrahieren. Von Nagle ²⁴¹⁾ sowie von Potratz und Bonner ²⁴²⁾ beschriebene, Fällungen und Extraktionen kombinierende Abtrennungungsverfahren erreichen bei chemischen Ausbeuten zwischen 40 und 80% Dekontaminierungsfaktoren für Spaltproduktgemische der Größenordnung 10^5 – 10^7 .

Eine wirksame Abtrennung des ^{233}Pa aus Spaltproduktlösungen läßt sich auch durch Ionenaustausch erreichen. Hier ist einmal zu nennen die von Kuroda und Ishida ²⁴³⁾ beschriebene Methode des Kationenaustausches aus verdünnter salzsaurer, NH_4SCN enthaltender Lösung. Während der stabile Pa-Thiocyanatkomplex unter diesen Bedingungen mit der Aufgabelösung durchläuft, werden Th und die Spaltprodukte mehr oder weniger fest vom Austauscher gebunden. Wesentlich schärfere Trennungen können an Anionenaustauschern erzielt werden, an denen aus stark salzsauren (etwa 8 N) Lösungen Pa quantitativ adsorbiert und anschließend mit flußsäurehaltigen Lösungen wieder eluiert werden kann. Von McCormack, Cripps und Wiblin ²⁴⁴⁾ sowie von Arden, Booth und Perkins ²⁴⁵⁾ beschriebene Kombinationen von Extraktion und Anionenaustausch ergeben chemische Ausbeuten von 70–80%, Dekontaminierungsfaktoren von etwa 10^6 sowie eine relative Standardabweichung von besser als 2%. Bei γ -spektrometrischer Aktivitätsmessung über den Photopeak des ^{233}Pa bei 0,31 MeV reicht der Anionenaustausch allein als Vorabtrennung aus ²⁴⁶⁾; die ^{233}Pa -Ausbeute ist dabei praktisch quantitativ ($> 98\%$), der Dekontaminierungsfaktor beträgt 10^3 – 10^4 . Bei der Untersuchung von ThO_2 -Brutstoff mit 95%ig angereichertem Uran ist ^{99}Mo die Hauptverunreinigung im Endpräparat, so daß eventuelle Störungen der Aktivitätsmessung durch einfaches Warten beseitigt werden können.

Eine gewisse Komplikation der ^{233}Pa -Bestimmung in hochgesinterten ThO_2 - UO_2 -Tabletten, einem potentiellen Brenn-Brutstoff für thermische

Reaktoren, ist dadurch gegeben, daß sich diese Substanzen praktisch nur in Anwesenheit von Flußsäure rückstandsfrei lösen. Die resultierenden Lösungen sind, insbesondere wenn Tabletten im Gewicht von einigen Gramm gelöst wurden, recht instabil und reagieren beim Erhitzen und Einengen leicht mit der Ausfällung von $\text{ThF}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn die Proben in der beim Wiederaufbereitungs-(Thorex)-Prozeß häufig verwandten Mischung von Salpetersäure, Flußsäure und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ²⁴⁷⁾ aufgelöst werden. Die dabei erhaltenen Lösungen sind sehr stabil, sie können zum Abdampfen der Flußsäure weitgehend eingeengt werden. Der verbleibende gelartige Rückstand löst sich leicht in 8 N Salzsäure, so daß sich an diesen Aufschluß direkt der Anionenaustausch anschließen läßt ²⁴⁶⁾.

2.2.3. Bestimmung von ^{239}Pu

Der Plutoniumgehalt in bestrahlten Uran-Kernbrennstoffen kann je nach den Bestrahlungsbedingungen zwischen einigen ppm und einigen Zehntel Prozent variieren. Dementsprechend lassen sich auch grundlegend verschiedene Bestimmungsverfahren einsetzen, von denen einige hier angeführt werden sollen. Für geringe Konzentrationen an Plutonium sind vor allem die Bestimmungen durch α -Messung und durch Massenspektrometrie geeignet. In beiden Fällen ist eine der Bestimmung vorangehende Isolierung des Plutoniums von der Hauptmenge der Spaltprodukte notwendig. Eine der wirksamsten Methoden hierzu ist der bereits mehrfach erwähnte Anionenaustausch aus starker (7–8 N) salpetersaurer Lösung, aus der Pu quantitativ adsorbiert wird, während die meisten Spaltprodukte durch die Säule durchlaufen. Anschließend kann Pu mit verdünnter Salzsäure-Flußsäure ³⁹⁾ oder mit Salzsäure-Jodwasserstoffsäure ²⁴⁸⁾ eluiert werden. Die Reinheit dieser Fraktion ist ausreichend für die anschließende α -spektrometrische Messung; dazu wird Pu am günstigsten aus schwach salzsaurer Lösung bei etwa 6 V auf eine Platinscheibe elektrolysiert. Die chemische Ausbeute des Ionenaustauschverfahrens ist auch für μg -Mengen Pu praktisch quantitativ; bei der von *Hoffmann* ²⁴⁸⁾ beschriebenen Kombination von LaF_3 -Mitfällung und Anionenaustausch werden Ausbeuten von mehr als 90% erreicht, das resultierende Endpräparat enthält keine fremden α -Strahler mehr.

Speziell für die radiochemische Abtrennung des Pu von den Lanthaniden sowie von Americium und Zirkon ist von *Cushing* ²⁴⁹⁾ seine Extraktion mit Triisooctylamin aus 5 N salzsaurer, NaNO_2 enthaltender Lösung vorgeschlagen worden.

Gegenüber der α -Messung weist die Massenspektrometrie den Vorteil auf, daß nicht nur die Menge, sondern simultan damit auch die Isotopenzusammensetzung der Pu-Spuren ermittelt werden kann. Die notwendige

vorherige Abtrennung des Pu wird auch hier meist durch Anionenaustausch und zwar vorwiegend nach Zugabe von ^{242}Pu als Leitisotop vorgenommen. Da einerseits der bestrahlte Brennstoff im allgemeinen etwas ^{242}Pu enthält, das zugesetzte ^{242}Pu andererseits meist auch mit geringen Mengen der anderen Pu-Isotope kontaminiert ist, muß das Ergebnis noch anhand des ^{239}Pu : ^{242}Pu -Verhältnisses in Probe und Standard korrigiert werden. Die von *Webster, Smales, Dance* und *Slee* ²⁵⁰⁾ sowie von *Chenouard* und *Lucas* ²⁵¹⁾ beschriebenen Arbeitstechniken gestatten noch die Bestimmung von 0,1–1 μg Pu bei einem ursprünglichen U : Pu-Verhältnis von 10^3 – 10^4 mit Genauigkeiten von 1% und darunter. Die relative Standardabweichung für den bei 96% liegenden ^{239}Pu -Gehalt dieses Isotopengemisches wird bei ²⁵⁰⁾ mit etwa 0,01% angegeben.

Zur Bestimmung der in stärker abgebrannten Natururan-Kernbrennstoffen in Konzentrationen von 0,1–0,5% vorliegenden Pu-Gehalte lassen sich prinzipiell alle im Abschnitt 1.2.1. angeführten Analysemethoden verwenden. In den meisten Fällen ist auch hier eine Vortrennung des Plutoniums von der Hauptmenge der Spaltprodukte notwendig. Wird diese durch Anionenaustausch aus salpetersaurer Lösung vorgenommen und das adsorbierte Pu anschließend mit einer Lösung von Hydroxylammonium-nitrat eluiert, so kann es im Eluat direkt spektralphotometrisch durch Messung der Pu(III)-Extinktion bei 602 nm bestimmt werden. Bei Pu-Konzentrationen von etwa 1 mg/g U läßt sich mit dieser Arbeitsweise nach ²⁵²⁾ eine relative Standardabweichung von etwa 1% erzielen.

Auch durch extraktive Verfahren ist eine sehr wirkungsvolle Isolierung von mg-Mengen Pu aus Spaltproduktgemischen möglich. Bei der von *Maeck, Kussy, Booman* und *Rein* ²⁵³⁾ vorgeschlagenen Arbeitsweise wird das durch Oxydation mit Ag_2O_2 erhaltene Pu(VI) nach Zugabe von Tetrapropylammonium-nitrat mit Methylisobutylketon extrahiert. Durch Photometrie des in der organischen Phase vorliegenden Komplexes bei 502 nm lassen sich Pu-Mengen um 10 mg mit einer relativen Standardabweichung von etwa 0,3% bestimmen. Eine andere Möglichkeit zur Abtrennung ist die von *Boase, Foreman* und *Drummond* ²⁵⁴⁾ beschriebene Extraktion des Pu(IV) mit einer Lösung des quarternären Amins Hyamine 1622 in Benzol; bei komplexometrischer Titration des abgetrennten Pu können noch 100 μg mit einer relativen Standardabweichung von 0,4% erfaßt werden.

Eine Möglichkeit zur direkten Bestimmung von mg-Mengen Pu in Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe ohne vorangehende Abtrennung bietet die bereits mehrfach erwähnte potentialkontrollierte Coulometrie. Bei dem von *Scott* und *Peekema* ²⁵⁵⁾ ausgearbeiteten Verfahren wird in der 1 N salzsauren Probenlösung zuerst alles vorliegende Pu durch

Reduktion bei +0,58 V sowie durch Oxydation bei +0,84 V, jeweils an einer Pt-Arbeits Elektrode, quantitativ in Pu(IV) übergeführt; durch die daran anschließende Reduktion zu Pu(III) bei +0,58 V wird der Pu-Gehalt bestimmt. Die relative Standardabweichung der Bestimmung von etwa 10 mg Pu beträgt bei dieser Arbeitsweise 0,3–0,5%.

Bei allen diesen inaktiven Bestimmungen muß zur genauen Auswertung noch eine Isotopenanalyse des vorliegenden Plutoniums vorgenommen werden.

2.2.4. Bestimmung von ^{233}U

Über die Bestimmung des ^{233}U -Gehaltes in bestrahlten Thorium-Brennstoffen sind bisher nur relativ wenige Arbeiten publiziert worden. Der erste Arbeitsschritt besteht auch hier in einer Abtrennung des Urans von der Matrix und der Hauptmenge der Spaltprodukte, für die meist der Anionenaustausch aus 8 N salzsaurer Lösung herangezogen wird. Nach Auswaschen einer Reihe von Spaltprodukten mit Salzsäure fallender Konzentration kann Uran mit 0,1 N Salzsäure eluiert werden ²⁵⁶⁾. Daneben sind auch extraktive Verfahren verwendbar, wie z. B. mit langkettigen Aminen ²⁵⁷⁾.

Die Uran-Bestimmung muß ebenfalls mit einer Isotopenanalyse verbunden werden, da in Th-U-Brennstoffen vom Einsatz her noch ^{235}U sowie eventuell geringe Gehalte an ^{238}U vorliegen können. Eine der Möglichkeiten hierzu ist die Massenspektrometrie ²⁵⁷⁾; allerdings müssen bei der Durchführung der Isotopenverdünnungstechnik mit Natururan die in diesem bereits vorhandenen Uranisotope berücksichtigt werden. Weitere Möglichkeiten sind α -spektrometrische oder aktivierungsanalytische Arbeitsverfahren, wie sie von *Merz* und *Kirchner* ¹⁸⁶⁾ bzw. *Merz* ¹⁹³⁾ beschrieben und im Abschnitt 1.3 dieser Zusammenfassung eingehend diskutiert wurden.

Literatur

- 1) *Laitinen, H.*: Anal. Chem. **39**, 417 (1967).
- 2) *Scribner, B. F.*, and *H. R. Mullin*: J. Res. Natl. Bur. Std. **37**, 379–389 (1946).
- 3) *Lesli, E. H.*, and *S. J. Kiehl*: USAEC-Report A-3648 (1946); ref. in *Rodden*, Analysis of essential nuclear materials, S. 916.
Belegisanin, N.: Rec. Trav. Inst. Rech. Struct. Mat. (Belgrad) **22**, 27–30 (1953).
- 4) *Harrison, G. R.*: USAEC-Report A-1012 (1943); ref. in *Rodden*, Analysis of essential nuclear materials, S. 916.
Czahow, J., *L. Pszonicki* u. *Z. Walewska*: Chem. Anal. (Warsaw) **3**, 753–760 (1958); ref. Anal. Abstr. **7**, 495 (1960).
- 5) *King, H. G.*, and *C. M. Neff*: Appl. Spectry. **17**, 51–53 (1962).

- 6) *Cotterill, J. C.*: UKAEA Report AERE-AM 94 (1963).
- 7) *Janda, I., I. Schausberger, and E. Schroll*: *Mikrochim. Acta* 1963, 122—130.
- 8) *Pepper, C. E., A. J. Pardi, and M. G. Atwell*: *Appl. Spectry*. 17, 114—119 (1963).
- 9) *Ceccarelli, G.*: Bericht EUR-2647. f. (1966).
- 10) *Marinkovič, S.*: Vorträge VIII. Coll. Spectrosc. Internat., Luzern 1959, S. 121—126.
- 11) *Birks, F. T., G. J. Weldrick, and A. M. Thomas*: *Analyst* 89, 36—41 (1964).
- 12) *Golling, E., u. K. H. Neeb*: *Nukleonik* 7, 217—220 (1965).
- 13) *Kofoed, R. J.*: Report HW-54032 (1958); ref. *Nucl. Sci. Abstr.* 12, 13741 (1958).
- 14) *Chaput, M., u. J. Robichet*: Rapport CEA-R-2869 (1965).
- 15) *Zaidel, A. N., N. I. Kaliteevskij, G. G. Kund u. Z. G. Frathkin*: *Opt. i Spektroskopiya* 2, 28—33 (1957); ref. *Anal. Abstr.* 5, 1504 (1958).
- 16) *Lipis, L. V.*: *Zavodsk. Lab.* 24, 736—745 (1958).
- 17) *Pszonicki, L.*: Vorträge VIII. Coll. Spectrosc. Internat., Luzern 1959, S. 50—54.
— *L. Pszonicki and J. Minczewski*: *Spectrochim. Acta* 18, 1325—1336 (1962).
- 18) *Vainstein, E. E., and Ju. I. Belyaev*: *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes* 4, 179—188 (1959).
- 19) *Geilmann, W.*: *Z. Anal. Chem.* 160, 410—426 (1958).
- 20) *Mandelstam, S. L., N. N. Semenov u. Z. M. Turoulseva*: *Zh. Analit. Khim.* (russ.) 11, 9—20 (1956).
- 21) *Zaidel, A. N., N. I. Kaliteevskij, L. V. Lipis, M. P. Chajka u. Ju. I. Belyaev*: *Zh. Analit. Khim.* (russ.) 11, 21—29 (1956).
- 22) — — — u. *V. M. Tarakanov*: *Opt. i Spektroskopiya* 3, 16—20 (1957); ref. *Anal. Abstr.* 6, 156 (1959).
- 23) *Mainka, E.*: Vortrag GDCh-Hauptversammlung Berlin 1967, Fachgruppe Kern-, Radio- u. Strahlenchemie.
- 24) *Karabash, A. G., Sh. I. Pejzulaev, V. P. Usacheva, G. G. Morozova, V. M. Meshkova u. V. L. Lobanova*: *Zh. Analit. Khim.* (russ.) 16, 217—222 (1961); ref. *Anal. Abstr.* 8, 4988 (1961).
- 25) *Lerner, M. W., and L. J. Pinto*: *Anal. Chem.* 31, 549—551 (1959).
- 26) *Duffy, W. E., G. V. Wheeler, and T. D. Morgan*: Report IDO-14318 (1955); ref. in *Rodden, Analysis of essential nuclear materials*, p. 966.
- 27) *Yoshida, H., and M. Takahashi*: *Japan Analyst* 10, 954—959 (1961); ref. *Anal. Abstr.* 10, 4144 (1963).
- 28) *Lorenzini, L., C. Stoppa e W. Barbieri*: *Metallurg. Ital.* 54, 380—386 (1962); ref. *Anal. Abstr.* 10, 2692 (1963).
- 29) *Nachtrieb, N. H., H. A. Potratz, O. R. Simi, S. Wexler, and B. S. Wildi*: Report LA-387 (1945); ref. *Nucl. Sci. Abstr.* 13, 1110 (1959).
- 30) *Van Tuyl, H. H.*: Report HW — 28530 (1953).
- 31) *Feldman, C., and J. Y. Ellenburg*: *Anal. Chem.* 30, 418—422 (1958).
- 32) *Ko, R.*: Report HW-57873 (1958); ref. *Nucl. Sci. Abstr.* 13, 2706 (1959).
- 33) *Krossin, I. K., and G. R. Waterbury*: *Anal. Chem.* 34, 1598—1601 (1962).
- 34) *Brody, J. K., J. P. Faris, and R. F. Buchanan*: *Anal. Chem.* 30, 1909—1912 (1958).
- 35) *Wheat, J. A.*: *Appl. Spectry*. 16, 108—109 (1962).
- 36) *Banks, C. V., J. A. Thompson, and J. W. O'Laughlin*: *Anal. Chem.* 30, 1792—1795 (1958).
- 37) *Faris, J. P.*: *Appl. Spectry*. 12, 157—161 (1958).
- 38) *Kallmann, S., H. K. Oberthin, and J. O. Hibbits*: *Anal. Chem.* 32, 1278—1281 (1960).
- 39) *Edge, R. A.*: *Anal. Chim. Acta* 28, 278—281 (1963).

- 40) Muzzarelli, R. A. A., and L. C. Bate: *Talanta* 12, 823—827 (1965).
- 41) U.K.A.E.A. Report IGO-AM/S-126 (1958).
- 42) Berthelot, Ch. A., S. Herrmann, K. F. Lauer u. R. A. A. Muzzarelli: Bericht EUR-587.e. (1964).
- 43) Fletcher, W., R. Franklin, and G. C. Goodall: Report TID-7629, 276—284 (1961).
- 44) Hayes, T. J., and A. G. Hamlin: *Analyst* 87, 770—777 (1962).
- 45) Huff, E. A.: *Anal. Chem.* 37, 533—536 (1965).
- 46) Gebauhr, W.: *Z. Anal. Chem.* 185, 339—356 (1962).
- 47) Abdel-Rassoul, A. A., S. S. Wahba, and A. Abdel-Aziz: *Talanta* 13, 381—387 (1966).
- 48) Kosta, L., and G. B. Cook: *Talanta* 12, 977—987 (1965).
- 49) Vobecký, M., A. Mašálka, and J. Mareček: *Collection Czech. Chem. Commun.* 31, 3309—3314 (1966).
- 50) Nervik, W. E.: *J. Phys. Chem.* 59, 690—695 (1955).
- 51) Ruf, H., u. A. v. Baeckmann: *Z. Anal. Chem.* 215, 176—181 (1966).
- 52) Marchart, H., u. F. Hecht: *Monatsh. Chem.* 95, 742—749 (1964).
- 53) Ördögh, M., E. Szabó u. D. Hegedüs: Vortrag Symposium on Radiochemical Methods of Analysis, Salzburg, 19.—23.10.1964.
- 54) —, u. M. Csajka: *Mikrochim. Acta* 1966, 606—611.
- 55) Abdel-Rassoul, A. A., and S. S. Wahba: *Talanta* 14, 1061—1067 (1967).
- 56) Seaborg, G. T., E. M. McMillan, J. W. Kennedy, and A. C. Wahl: Paper 1.1a in: *The Transuranium Elements*, National Nuclear Energy Series, Division IV, Vol. 14B, New York 1949. — Seaborg, G. T., A. C. Wahl, and J. W. Kennedy: loc. cit. Paper 1.1b. — Kennedy, J. W., G. T. Seaborg, E. Segré, and A. C. Wahl: loc. cit. Paper 1.2.
- 57) Stary, J.: *Talanta* 13, 421—437 (1966).
- 58) Ulstrup, J.: *At. Energy Rev.* 4, 3—82 (1966).
- 59) Seaborg, G. T.: *Transurane*, S. 102. Stuttgart: Franckh'sche Verlagshandlung 1966.
- 60) Jaroszeski, R. A., and Ch. C. Gregg: *Anal. Chem.* 37, 766 (1965).
- 61) Smith, M. E.: Report LA-1249 (1956); ref. *Anal. Abstr.* 8, 1940 (1961).
- 62) U.K.A.E.A., Report PG-236 (W) (1961); ref. *Anal. Abstr.* 9, 2297 (1962).
- 63) Plock, C. E., and F. J. Miner: *Anal. Chim. Acta* 38, 553—562 (1967).
- 64) Buchanan, R. F., J. P. Hughes, J. J. Hines, and C. A. A. Bloomquist: *Talanta* 6, 173—184 (1960).
- 65) Baltisberger, R. J.: *Anal. Chem.* 36, 2369—2370 (1964).
- 66) Boase, D. G., and J. K. Foreman: *Talanta* 8, 187—190 (1961).
- 67) Gardner, R. D., and W. H. Ashley: Report LA-3551 (1966); ref. *Nucl. Sci. Abstr.* 21, 1246 (1967).
- 68) Hayden, J. A.: *Talanta* 14, 721—729 (1967).
- 69) Bergstresser, K. S., and M. E. Smith: Report LA-1839 (1954); ref. *Anal. Abstr.* 7, 2155 (1960).
- 70) Nelson, G. B., G. R. Waterbury, and W. J. Baughman: Report LA-3469 (1966); ref. *Nucl. Sci. Abstr.* 20, 18566 (1966).
- 71) Bryan, R. G., and G. R. Waterbury: Report LA-3468 (1966); ref. *Nucl. Sci. Abstr.* 20, 22869 (1966).
- 72) Johnson, W. C., and M. H. Campbell: *Anal. Chem.* 37, 1440—1441 (1965).
- 73) Snee, L. J., G. Phillips, and E. N. Jenkins: *Analyst* 84, 596—603 (1959).
- 74) Bubernak, J., M. S. Lew, and G. M. Mallack: *Anal. Chem.* 30, 1759—1762 (1958).
- 75) Campbell, M. H.: *Anal. Chem.* 36, 2065—2067 (1964).
- 76) Bubernak, J., M. S. Lew, and G. M. Mallack: *Anal. Chem.* 39, 1167—1169 (1967).

- 77) Banick, C. J.: *Anal. Chem.* **37**, 434—435 (1965).
- 78) Pietri, C. E., and A. W. Wenzel: *Anal. Chem.* **36**, 1937—1939 (1964).
- 79) Holcomb, H. P.: *Anal. Chem.* **37**, 415 (1965).
- 80) Smiley, W. G.: Report LA-1350 (1953); ref. *Nucl. Sci. Abstr.* **12**, 6463 (1958) sowie *Anal. Chem.* **27**, 1098—1102 (1955).
- 81) Taylor, B. L., and H. A. Prior: Report AERE-R-4216 (1963).
- 82) Lounamaa, N., J. U. Aass, J. Kühne, and T. Persson: *Anal. Chim. Acta* **29**, 267—271 (1963).
- 83) Nickel, H., J. Rottmann, H. J. Stöcker u. A. Köster-Pflugmacher: *Z. Anal. Chem.* **209**, 226—242 (1965).
- 84) Hansen, W. R., M. W. Mallet, and M. J. Trzeciak: *Anal. Chem.* **31**, 1237—1241 (1959).
- 85) Nickel, H., J. Rottmann, H. J. Stöcker, A. Naoumidis u. A. Köster-Pflugmacher: *Z. Anal. Chem.* **221**, 206—222 (1966).
- 86) Taylor, B. L., G. W. C. Milner, F. T. Birks, and H. A. Prior: *Carbides in Nuclear Energy*, Vol. I., p. 457—468 (1964).
- 87) Colombo, A., and G. Serrini: *Anal. Chim. Acta* **35**, 169—180 (1966).
- 88) Weisse, H. J., u. K. H. Neeb: unveröffentlicht.
- 89) Smith, M. E., J. M. Hansel, R. B. Johnson, and G. R. Waterbury: *Anal. Chem.* **35**, 1502—1505 (1963).
- 90) — —, and G. R. Waterbury: *Anal. Chem.* **37**, 782—784 (1965).
- 91) Fassel, V. A., and R. W. Tabeling: *Spectrochim. Acta* **8**, 201—217 (1956).
- 92) Chaput, M., and J. N. Savarit: *Anal. Chim. Acta* **31**, 563—575 (1964).
- 93) Demildt, A. C.: *Anal. Chem.* **35**, 1228—1230 (1963).
- 94) Wilkniss, P., and H. J. Born: *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes* **17**, 304—306 (1966).
- 95) Naoumidis, A., H. Nickel, J. Rottmann u. H. J. Stöcker: *Z. Anal. Chem.* **226**, 175—192 (1967).
- 96) Hein, W., H. Schneider u. H. Schumann: *Z. Anal. Chem.* **237**, 330—339 (1968).
- 97) Mosen, A. W., R. E. Kelley, and H. P. Mitchell jr.: *Talanta* **13**, 371—379 (1966).
- 98) Emrick, E. A., R. J. Jaworowski, and J. R. Potts: Report PWAC-367 (1962).
- 99) U. K. A. E. A., Report PG-374 (S) (1962); ref. *Anal. Abstr.* **10**, 1015 (1963).
- 100) Lathouse, J., F. E. Huber jr., and D. L. Chase: *Anal. Chem.* **31**, 1606—1607 (1959).
- 101) Milner, G. W. C., and I. G. Jones: Report AERE-R-5329 (1966); ref. *Nucl. Sci. Abstr.* **21**, 14144 (1967).
- 102) Hakkila, E. A., and G. R. Waterbury: Report LA-3452 (1966); ref. *Nucl. Sci. Abstr.* **20**, 14440 (1966).
- 103) Anderson, H. J., and J. C. Langford: *Anal. Chem.* **35**, 1093—1094 (1963).
- 104) LaMont, B. D., J. V. Derby, and J. D. Johnson: Report WCAP-1994.
- 105) Sinclair, V. M., W. Davies, and K. R. Melhuish: *Talanta* **12**, 841—845 (1965).
- 106) Rodden, C. J. (Hrsg.): *Analysis of essential nuclear materials*, 1964, p. 73 ff.
- 107) Jones, R. J. (Hrsg.): *Selected measurement methods for plutonium and uranium in the nuclear fuel cycle*, Report TID-7029 (1963).
- 108) Petit, G. S., and C. A. Kienberger: *Anal. Chim. Acta* **25**, 579—586 (1961).
- 109) Davies, W., and W. Gray: *Talanta* **11**, 1203—1211 (1964).
- 110) Kennedy, J. H.: *Anal. Chem.* **32**, 150—152 (1960).
- 111) Gopala Rao, G., P. Kanta Rao, and M. A. Rahman: *Talanta* **12**, 953—961 (1965).
- 112) Duckitt, J. A., and G. C. Goode: *Analyst* **87**, 121—124 (1962).
- 113) Whiteker, R. A., and D. W. Murphy: *Anal. Chem.* **39**, 230—232 (1967).
- 114) Sympson, R. F., R. P. Larsen, R. J. Meyer, and R. D. Oldham: *Anal. Chem.* **37**, 58—60 (1965).

- 115) *Pszonicki, L.*: *Talanta* 13, 403—408 (1966).
- 116) *Malinowski, J.*: *Talanta* 14, 263—265 (1967).
- 117) *Goode, G. C., J. Herrington, and W. T. Jones*: *Anal. Chim. Acta* 37, 445—454 (1967).
- 118) *Kelley, M. T., W. T. Belew, G. V. Pierce, W. D. Shults, H. C. Jones, and D. J. Fisher*: *Microchem. J.* 10, 315—333 (1966).
- 119) *Schmid, E.*: *Oesterr. Chemiker-Ztg.* 67, 8—16 (1966).
- 120) *Boyd, C. M., and O. Menis*: *Anal. Chem.* 33, 1016—1018 (1961).
- 121) *Jones, H. C., W. D. Shults, and J. M. Dale*: *Anal. Chem.* 37, 680—687 (1965).
- 122) *LeDuigou, Y., u. K. F. Lauer*: *Bericht EUR-3601.f.* (1967).
- 123) *Goode, G. C., and J. Herrington*: *Anal. Chim. Acta* 38, 369—375 (1967).
- 124) *Brück, A., and K. F. Lauer*: *Anal. Chim. Acta* 37, 325—331 (1967).
- 125) *Corpel, J., and F. Regnaud*: *Anal. Chim. Acta* 27, 36—39 (1962).
- 126) *Caldwell, C. E., L. F. Grill, R. G. Kurtz, F. J. Miner, and N. E. Moody*: *Anal. Chem.* 34, 346—348 (1962).
- 127) *Seils jr., C. A., R. J. Meyer, and R. P. Larsen*: *Anal. Chem.* 35, 1673—1675 (1963).
- 128) *Waterbury, G. R., and C. F. Metz*: *Anal. Chem.* 31, 1144—1148 (1959).
- 129) *Pietri, C. E., and A. W. Wenzel*: *Talanta* 14, 215—218 (1967).
- 130) *Scott, F. A., and R. M. Peekema*: *Proc. II. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958*, 28, 573—578.
- 131) *Shults, W. D.*: *Talanta* 10, 833—849 (1963).
- 132) *Goode, G. C., and J. Herrington*: *Anal. Chim. Acta* 33, 413—417 (1965).
- 133) *Brown, W. B., D. R. Rogers, E. A. Mershad, and W. R. Amos*: *Anal. Chem.* 35, 1000—1002 (1963).
- 134) *Phillips, G.*: *Analyst* 83, 75—79 (1958).
- 135) *Pietri, C. E.*: *Anal. Chem.* 34, 1604—1606 (1962).
- 136) *Miner, F. J., R. P. deGrazio, and J. T. Byrne*: *Anal. Chem.* 35, 1218—1223 (1963).
- 137) *Milner, G. W. C., D. Crossley, I. G. Jones, and G. Phillips*: *Analyst* 90, 732—735 (1965).
- 138) *Perio, P.*: *Bull. Soc. Chim. France* 20, 256—263 (1953).
- 139) *Stonhill, L. G.*: *Can. J. Chem.* 37, 454—459 (1959).
- 140) *Bright, N. F. H., L. G. Ripley, J. F. Rowland, and R. H. Lake*: *Report MD-207* (1956); *ref. Nucl. Sci. Abstr.* 11, 105 (1957).
- 141) *Roberts, L. E. J., and E. A. Harper*: *Report AERE-C/R-885* (1952); *ref. Nucl. Sci. Abstr.* 6, 5736 (1952).
- 142) *Nichel, H.*: *Nukleonik* 8, 366—372 (1966).
- 143) *Kubota, H.*: *Anal. Chem.* 32, 610—612 (1960).
- 144) *Vignie, J.-C., and G. Uny*: *Report CEA-R-3029* (1966); *ref. Nucl. Sci. Abstr.* 21, 5745 (1967).
- 145) *Takeuchi, T., and T. Yoshimori*: *Japan Analyst* 12, 840—844 (1963); *ref. Nucl. Sci. Abstr.* 18, 3690 (1964).
- 146) *Stromatt, R. W., and R. E. Conally*: *Anal. Chem.* 33, 345—346 (1961).
- 147) *Steeb, S.*: *Z. Metallk.* 55, 445—452 (1964).
- 148) *Serrini, G., and J. Collin*: *Anal. Chim. Acta* 32, 148—156 (1965).
- 149) *Crossley, D., and E. Foster*: *Report AERE-R-4359* (1963).
- 150) *Tassinari, S. J.*: *Report BNL-5521* (1961).
- 151) *U. K. A. E. A.*: *Report PG-444 (S)* (1963).
- 152) *Emrich, E. R., R. J. Jaworowski, and J. R. Potts*: *Report PWAC-367* (1962).
- 153) *Marshall, T. K., and G. R. Waterbury*: *Report LA-3603* (1966); *ref. Nucl. Sci. Abstr.* 21, 5754 (1967).

- 154) Besson, J., P. Blum, and J. Spitz: Carbides in Nuclear Energy, Vol. I, p. 273—279 (1964).
- 155) Karnoch, K.: Report NAA-SR-6819 (1961).
- 156) Kerr, W. R.: Report NAA-SR-8943 (1963).
- 157) Larsen, R. P., and C. A. Seils jr.: Anal. Chem. 32, 1863—1866 (1960).
- 158) Milner, G. W. C., G. Phillips, I. G. Jones, D. Crossley, and D. H. Rowe: Carbides in Nuclear Energy, Vol. I., p. 447—456 (1964).
- 159) Drummond, J. L., and R. A. Grant: Talanta 13, 477—488 (1966).
- 160) Corpel, J., and F. Regnaud: Anal. Chim. Acta 35, 508—513 (1966).
- 161) Goode, G. C., J. Herrington, and G. Hall: Anal. Chim. Acta 30, 109—113 (1964).
- 162) Sinclair, V. M., W. Davies, and J. L. Drummond: Report TRG-1165 (D) (1966).
- 163) Milner, G. W. C., A. J. Wood, G. Weldrick, and G. Phillips: Analyst 92, 239—246 (1967).
- 164) — —, G. Phillips u. G. J. Weldrick: Z. Anal. Chem. 224, 346—356 (1967).
- 165) Fudge, A. J., G. Phillips, and E. Foster: Report AERE-R-3838 (1962); ref. Anal. Abstr. 9, 3689 (1962).
- 166) Hill, M. R. H., and C. E. Mellish: J. Nucl. Mat. 16, 155—161 (1965).
- 167) Davies, J. H., and R. W. Darmitzel: Nucleonics 23, (7) 86—87 (1965).
- 168) Menis, O., E. K. Halteman, and E. E. Garcia: Anal. Chem. 35, 1049—1052 (1963).
- 169) Marken, T. L., A. J. Walter, and R. J. Bones: Report AERE-R-4608 (1964); ref. Nucl. Sci. Abstr. 18, 23403 (1964).
- 170) U. K. A. E. A., Report TRG-963 (1965); ref. Nucl. Sci. Abstr. 19, 36242 (1965).
- 171) Drummond, J. L., and V. M. Sinclair: Proc. 6. Gatlinburg-Conf. (1962); Report TID-7655, p. 217—239.
- 172) de Heer, B. H. J., Th. van der Plas, and M. E. A. Hermans: Anal. Chim. Acta 32, 292—293 (1965).
- 173) Neeb, K. H., u. H. Neidl: Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 174) Cameron, A. E., and C. M. Stevens: In: C. J. Rodden (Hrsg.), Analysis of essential nuclear reactor materials, p. 987—1109.
- 175) Shields, W. R.: In: Proc. IAEA Symposium on Nuclear Materials Management, Wien 1965, p. 737—746.
- 176) Lee, T., and S. A. Mac Intyre: Appl. Spectry. 15, 34—39 (1961).
- 177) Saunderson, J. L.: Talanta 6, 63—70 (1960).
- 178) Goleb, J. A.: Anal. Chem. 35, 1978 (1963) sowie Anal. Chim. Acta 34, 135—145 (1966).
- 179) Gerstenkorn, S.: Spectrochim. Acta 18, 353—362 (1962).
- 180) Nelson, L. C., and C. J. Rodden: In: R. J. Jones (Hrsg.), Selected measurement methods for plutonium and uranium in the nuclear fuel cycle, Report TID-7029 (1963), p. 176—182.
- 181) LaMont, B. D., and C. A. Meinz: Selected measurement methods for plutonium and uranium in the nuclear fuel cycle, Report TID-7029 (1963), p. 183—186.
- 182) Tingey, F. H.: Nucleonics 20 (7) 76—81 (1962).
- 183) Jackson jr., C. N.: Mater. Evaluation 24, 431—435 (1966).
- 184) Lindner, L., u. A. v. Baeckmann: Vortrag GdCh-Hauptversammlung Berlin 1967, Fachgruppe Kern-, Radio- und Strahlenchemie.
- 185) Cvjetičanin, D., V. Bulović, and K. Zmbov: Bull. Inst. Nucl. Sci. „Boris Kidrič“ (Belgrad) 16, 233—244 (1965).
- 186) Merz, E., u. H. Kirchner: Nukleonik 8, 241—244 (1966).
- 187) Wolf, P., u. J. Reinhardt: Bericht KFK-339 (1965).
- 188) Takagi, J., and N. Oi: J. Nucl. Sci. Technol. (Tokio) 2, 178—180 (1965); ref. Nucl. Sci. Abstr. 19, 30118 (1965).

- 189) *Bussell, H., C. L. Zyskowski, and L. C. Nelson jr.*: Proc. 6. Gatlinburg-Conf., (1962); Report TID-7655, p. 61—89.
- 190) *Rustichelli, F., G. Maracci, and M. Bresesti*: Nucl. Instr. Methods. 42, 333—335 (1966).
- 191) *Kjelberg, A., A. C. Pappas, and L. Westgaard*: Radiochim. Acta 5, 104—109 (1966).
- 192) *Hilton, D. A., and D. Reed*: Analyst 89, 599—602 (1964).
- 193) *Merz, E.*: Nukleonik 9, 381—384 (1967).
- 194) *Rider, B. F., and C. P. Ruiz*: Progress in Nuclear Energy, Series IX, Anal. Chem. 3, 25—59 (1962).
- 195) *Foster, E., A. J. Fudge, and C. L. Steele*: Report AERE-5310 (1967).
- 196) *Maech, W. J., S. F. Marsh, and J. E. Rein*: Anal. Chem. 35, 292—294 (1963).
- 197) *Buzelli, G.*: Anal. Chem. 37, 1405—1408 (1965).
- 198) *Glendenin, L. E., and C. M. Nelson*: Natl. Nucl. Energy Series, Div. IV, Vol. 9, 1642—1645 (1951).
- 199) *Goeking, C. F., L. Chann, and E. I. Wyatt*: Anal. Chem. 35, 1434—1436 (1963).
- 200) *Leaf, A. C.*: Report HW-72199 (1962).
- 201) *Crowther, P., and F. L. Moore*: Anal. Chem. 35, 2081—2085 (1963).
- 202) *Kyrš, M., and S. Podešva*: Anal. Chim. Acta 27, 183—187 (1962).
- 203) *Loveridge, B. A., and A. F. Owens*: Report AERE-R-4318 (1963).
- 204) *Hilton, D. A., and D. Reed*: Analyst 89, 132—135 (1964).
- 205) *Baechmann, A. v., H. Schröder, H. H. Stamm u. H. H. Wertenbach*: Bericht KFK-387 (1965).
- 206) *Neeb, K. H., u. A. Spang*: Atompraxis 13, 67—72 (1967).
- 207) *Bates, J. L.*: Report BNWL-58 (1965).
- 208) *Baechmann, A. v.*: Vortrag Radiochemical Conference Starý Smokovec, 1968.
- 209) *Ames, D. P.*: In J. Kleinberg (ed.), Collected radiochemical procedures, Report LA-1721 (rev.), p. 173 (1954).
- 210) *Atwal, M. A.*: Anal. Chem. 35, 2048—2050 (1963).
- 211) *Stamm, H. H.*: Z. Anal. Chem. 200, 257—265 (1964).
- 212) *Marsh, S. F., W. J. Maech, G. L. Booman, and J. E. Rein*: Anal. Chem. 34, 1406—1408 (1962).
- 213) *Lai, M. G., and H. Goya*: Intern. J. Appl. Radiation Isotopes 16, 565—572 (1965).
- 214) *Sunderman, D. N., and C. W. Townley*: The radiochemistry of Ba, Ca, Sr. Report NAS-NS-3010 (1960).
- 215) *Bubernak, J., J. W. T. Meadows, M. Lew, and G. M. Mallack*: Proc. 5. Gatlinburg-Conference 1961, Report TID-7629, p. 177—183.
- 216) *Goldin, A. S., R. J. Velten, and G. W. Frishkorn*: Anal. Chem. 31, 1490—1492 (1959).
- 217) *Goldstein, G., and J. A. Dean*: Radiochim. Acta 5, 18—20 (1966).
- 218) *Howard, O. H., and C. W. Weber*: Anal. Chem. 34, 530—533 (1962).
- 219) *Foster, R. E., W. J. Maech, and J. E. Rein*: Anal. Chem. 39, 563—566 (1967).
- 220) *Francois, C. A.*: Anal. Chem. 30, 50—54 (1958).
- 221) *Yurova, L. N., u. A. V. Bushner*: Atomnaya Energia (russ.) 18, 518—519 (1965).
- 222) *Forsyth, R. S., u. W. H. Blackadder*: Schwedischer Report AE-187 (1965).
- 223) *Praudyuk, N. F., V. I. Vikhrov, S. Yu. Pavlov u. V. N. Perevezentsev*: Soviet J. Atom. Energy 21, 719—724 (1966).
- 224) *Haller, W. A., R. W. Perkins, and J. M. Nielsen*: Nucl. Appl. 3, 436—443 (1967).
- 225) *Hick, H., K. Rumpold, and P. Weinzierl*: Nucl. Instr. Methods 24, 327—328 (1963). — *Higatsberger, M. J., H. Hick, K. Rumpold, and P. Weinzierl*: Proc. III. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1964, 9, 577—580 sowie weitere Arbeiten.

- 226) *Rasmussen, N. C., J. A. Sovka, and S. Mayman*: Proc. IAEA Symposium on Nuclear Materials Management, Wien 1965.
- 227) *Büker, H.*: Nukleonik 9, 346—351 (1967).
- 228) *Rider, B. F., J. L. Russel jr., D. W. Harris, and J. P. Peterson jr.*: Report GEAP-3373 (1960).
- 229) *Fudge, A. J., A. J. Wood, and M. F. Banham*: Proc. 5. Conference Anal. Chem. in Nucl. Reactor Technol., Gatlinburg 1961, Report TID-7629, pp. 152—165.
- 230) *Forsyth, R. S., D. G. Guthrie, and A. E. Ross*: Proc. 5. Conference Anal. Chem. in Nucl. Reactor Technol., Gatlinburg 1961, Report TID-7629, pp. 166—176.
- 231) *Rein, J. E., and B. F. Rider (ed.)*: Report TID-17385 (1963).
- 232) *Marsh, S. F.*: Anal. Chem. 39, 696 (1967).
- 233) *Bresesti, M.*: Bericht EUR-3123e. (1966), pp. 60—61.
- 234) *Marsh, S. F.*: In *W. J. Maech and J. E. Rein (ed.)*, Report IDO-14656 (1965) pp. 40—41.
- 235) *Rider, B. F., J. P. Peterson jr., and C. P. Ruiz*: Trans. Am. Nucl. Soc. 7, 350—351 (1964).
- 236) *Savage, D. J., and J. L. Drummond*: Report TRG-1496 (D) (1967).
- 237) *Maech, W. J.*: Report IDO-14642 (1965).
- 238) *Smith, H. L.*: In *J. Kleinberg (ed.)*, Collected radiochemical procedures, Report LA-1721, 3. Ed. (1967).
- 239) *Coleman, G. H., and K. V. Marsh*: In *M. Lindner (ed.)*, Radiochemical purification procedures, Report UCRL-14258 (1965).
- 240) *Large, R. S., and L. P. O'Connor*: Anal. Chim. Acta 40, 123—130 (1968).
- 241) *Nagle, R. J.*, In *M. Lindner (ed.)*, Radiochemical purification procedures, Report UCRL-14258 (1965).
- 242) *Potratz, H. A., and N. A. Bonner*: In *J. Kleinberg (ed.)*, Collected radiochemical procedures, Report LA-1721, 3. Ed. (1967).
- 243) *Kuroda, R., and K. Ishida*: J. Chromatog. 18, 438—440 (1965).
- 244) *McCormack, J. J., F. H. Cripps, and W. A. Wiblin*: Anal. Chim. Acta 22, 408—413 (1960).
- 245) *Arden, J. W., E. Booth, and M. Perkins*: Report AERE-AM-90 (1962).
- 246) *Neeb, K. H.*: Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 247) *Ferris, L. M., and J. W. Ullmann*: Report ORNL-TM-867 (1964).
- 248) *Hoffman, D. C.*: In *J. Kleinberg (ed.)*, Collected radiochemical procedures, Report LA-1721, 3. Ed. (1967).
- 249) *Cushing, B. E.*: In: *J. Kleinberg (ed.)*, Collected radiochemical procedures, Report LA-1721, 3. Ed. (1967).
- 250) *Webster, R. K., A. A. Smales, D. F. Dance, and L. J. Slee*: Anal. Chim. Acta 24, 371—380 (1961).
- 251) *Chenouard, J., and M. Lucas*: Proc. IAEA-Symposium on Non-destructive Testing in Nuclear Technology, Bukarest 1965, Vol. II, pp. 63—74.
- 252) *Hart, R. G., C. B. Bingham, and M. Lounsbury*: Talanta 6, 94—99 (1960).
- 253) *Maech, W. J., M. E. Kussy, G. L. Booman, and J. E. Rein*: Anal. Chem. 33, 998—1001 (1961).
- 254) *Boase, D. G., J. K. Foreman, and J. L. Drummond*: Talanta 9, 53—63 (1962).
- 255) *Scott, F. A., and R. M. Peekema*: Report HW-58491 (1958).
- 256) *Wilson, H.*: In *M. Lindner (ed.)*, Radiochemical purification procedures, Report UCRL-14258 (1965).
- 257) *Weiler, M. R., and W. Y. Matsumoto*: Report BNWL-159 (1965).

Eingegangen am 4. Dezember 1968

Die Wiederaufarbeitung von Uran-Plutonium-Kernbrennstoffen

Prof. Dr. F. Baumgärtner

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Lehrstuhl für Radiochemie der Universität Heidelberg

unter Mitwirkung von Dr. H. Philipp

Literaturabteilung des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Inhalt

I.	Einleitung	713
1.	Die Gründe für eine Wiederaufarbeitung	713
2.	Der nukleare Abbrand und die Plutonium-Erzeugung	714
3.	Der Unterschied ziviler und militärischer Wiederaufarbeitung	716
a)	Brennstoffumhüllung und Aufschlußverfahren	716
b)	Spaltproduktkonzentration und Strahlung	717
II.	Die historische Entwicklung	717
1.	Das BiPO_4 -Fällungsverfahren	718
2.	Die Extraktionsverfahren	719
a)	Die Hexon-Verfahren	720
b)	Die TBP-Verfahren	721
c)	Andere Extraktionsverfahren	723
III.	Die Chemie des Purex-Verfahrens	726
1.	Der Extraktionsvorgang bei Uran, Plutonium, HNO_3 und einigen Spaltprodukten	726
2.	Die Mehrkomponentenextraktion	728
3.	Die extraktive Uran-Plutonium-Trennung	729
IV.	Das technische Verfahren	731
1.	Die Anordnung der Cyclen	735
2.	Das Verfahren mit erhöhter Temperatur	736
3.	Zukünftige Verfahren	740
a)	Bessere Extraktionsmittel	740
b)	Unkonventionelle Prozesse und das „Aqua-Fluor-Verfahren“	741
V.	Entwicklungsprobleme der wäßrigen Wiederaufarbeitung	742
1.	Die chemische Form des Brennstoffs bei zukünftigen Uran-Plutonium-Reaktoren	743
a)	Der erhöhte Plutonium-Gehalt	743
b)	Carbidische Brennstoffe	746

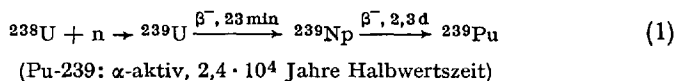
2. Abbrand, spezifische Stableistung und Kühlzeit zukünftiger Brennstäbe	747
a) Nachwärmeleistung	748
b) Der Löseprozeß	748
c) Der Extraktionsprozeß	748
d) Das Radiolyseproblem	750
e) Das Abgasproblem	753
VI. Gewinnung von Batterie-Nucliden	759
1. Die Batterie-Nuclide und ihre Bildung in Reaktoren	759
2. Die Gewinnung von Neptunium-237	762
3. Americium und Curium aus dem hochaktiven Abfall	762
VII. Literatur	764

I. Einleitung

1. Die Gründe für eine Wiederaufarbeitung

Drei Argumente sprechen für eine chemische Wiederaufarbeitung verbrauchter Brennstäbe von Kernreaktoren. Der wichtigste Grund ist die Rückgewinnung von spaltbarem Material. Ein großer Teil der zivilen Kernkraftwerke (alle Siede- und Druckwasser-Reaktoren) werden mit leicht angereichertem Uran betrieben. Nach mehreren hundert bis tausend Betriebstagen werden die Brennstäbe aus dem Reaktor genommen, weil sie dann entweder durch Anhäufung von Spaltprodukten die Neutronenbilanz zu sehr verschlechtern oder weil sie nicht mehr die notwendige mechanische Stabilität aufweisen. Zu diesem Zeitpunkt ist häufig das spaltbare Uran-235 noch nicht so weit verbraucht, daß das Uran als Kernbrennstoff wertlos geworden wäre. Das ist erst der Fall, wenn der Anteil des Uran-235 auf 0,4% oder weniger abgefallen ist ¹⁾.

Während des Reaktorbetriebes wird neben der Kernspaltung in unvermeidlicher Weise aus dem Uran-238 Plutonium aufgebaut, dessen Isotope Plutonium-239 und Plutonium-241 ebenfalls mit thermischen Neutronen spaltbar sind und dadurch einen wertvollen Kernbrennstoff darstellen:



Der Handelspreis des spaltbaren Materials liegt heute bei 52000 DM für 1 kg 93% Uran-235 und DM 170000,— für 1 kg spaltbares Plutonium * ²⁾. Die Kosten der Wiederaufarbeitung betragen rund DM 125,—

* Mit zunehmendem Anfall zivilen Plutoniums aus den Kernkraftwerken wird dieser Preis voraussichtlich in wenigen Jahren auf ca. DM 40000,— pro kg abfallen. Dieser Preis ist dann der wahre Substitutionswert des Plutoniums für Uran-235 in thermischen Reaktoren.

pro kg Brennstoff. *Wirtschaftliche* Gründe sprechen deshalb in den meisten Fällen dafür, das spaltbare Material aus den abgebrannten Kernbrennstoffen zurückzugewinnen und den Kernkraftwerken von neuem zuzuführen.

Neben diesem Hauptargument der Wirtschaftlichkeit gibt es noch zwei weitere Gesichtspunkte für die Wiederaufarbeitung.

Die beträchtlichen Mengen radioaktiver Spaltprodukte in den Kernbrennstoffen (20 bis 30 kg pro Tonne) können zu einer akuten Gefahr für die Umwelt werden, wenn die Kontrolle über sie verloren geht. Durch die langen Halbwertszeiten einzelner Spaltprodukte ist eine sichere *Überwachung* über Jahrzehnte hinaus notwendig. Das kann am besten gewährleistet werden, wenn die Spaltprodukte auf ein kleines Volumen konzentriert und an einer zentralen Stelle überwacht werden. Dazu ist ebenfalls eine Wiederaufarbeitung der Kernbrennstoffe notwendig.

Schließlich stellen hochabgebrannte Kernbrennstoffe noch eine Fundgrube interessanter und auch technisch *verwertbarer Transuranisotope* dar. Die darin vorkommenden Nuclide Neptunium-237 (einige hundert Gramm pro Tonne), Americium-241/143 (ca. 10 g/t) und Curium-244 (ca. 1 g/t) finden entweder direkt oder als Vorprodukt Verwendung beim Bau von Isotopenbatterien.

2. Der nukleare Abbrand und die Plutonium-Erzeugung

Wie erwähnt, läuft neben der Kernspaltung unumgänglich der Neutroneneinfang am Uran-238 ab, der durch die radioaktiven Folgereaktionen bis zum Plutonium-239 führt (Gl. 1).

Bei den konventionellen Uranreaktoren läßt sich in sehr grober Abschätzung damit rechnen, daß etwa 60% der nutzbaren Neutronen Uran-Spaltungen hervorrufen und etwa 40% weiterführen zum Plutonium-239. Davon wird etwa die Hälfte während des weiteren Reaktorbetriebes wieder gespalten, der Rest fällt bei der Wiederaufarbeitung an.

Bei den konventionellen Reaktortypen kann heute der Abbrand eines Brennstabes im Durchschnitt auf 2–3 Gewichtsprozent des ursprünglich eingesetzten Gesamturans getrieben werden. Der Gehalt an Plutonium liegt dann bei etwa 0,5% und kann in günstigen Fällen sogar nahezu 1% erreichen (Tabelle 1) ³⁾.

Bei der langen Verweilzeit im Reaktor von über einem Jahr wird ein Teil des Plutonium-239 unter dem Einfluß der hohen Neutronenflußdichte auch zu schweren Isotopen bis zur Massenzahl 242 aufgebaut:

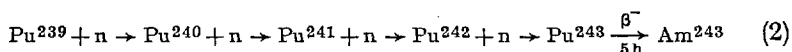


Tabelle 1

	VAK	KRB	DWR —65	DWR —ORNL	DWR —70	SWR —70	AGR	HWR 600
Gew. % Uran-235	2,5	2,21	3,0	2,2	2,7	2,56	2,25	0,72
Gew. % Plutonium	0	0	0	0	0	0	0	0
Abbrand								
Gew. % Uran	1,58	1,74	2,5	2,2	2,8	2,9	2,1	0,95
Gew. % Uran-235	1,12	0,913	1,12	0,63	0,8	0,85	0,7	0,16
Gew. % Plutonium	0,56	0,62	0,93	0,62	0,44	0,8	0,55	0,39
Gew. % gebildetes Pu—total	0,76	1,06	1,55	1,25	1,34	2,0	1,10	0,78
Gew. % Pu—Verbraucht	0,20	0,44	0,62	0,63	0,90	1,2	0,55	0,39

VAK = Versuchs-Atomkraftwerk Kahl, KRB = Kernkraftwerk Grundremmingen

DWR (= Druckwasserreaktor-Studien für Großkraftwerke)

— ORNL = von Westinghouse und Oak Ridge Nat. Laboratory bzw. von Siemens-Schuckert-Werke für einen 600(—65) und 1000(—70) MW_e Reaktor (Stand 1965)

SWR = Siedewasser-Reaktorstudie für Großkraftwerke der Fa. AEG für eine Reaktorleistung von 600(—65) und 1000(—70) MW_e (Stand 1966)

AGR = Studie eines 1000 MW_e gasgekühlten Hochtemperatur-Reaktors der United Kingdom Atomic Energy Authority

HWR = Studie eines 600 MW_e-Schwerverwasser-Reaktors der Fa. Siemens
(Die Angaben sind nach der Literaturstelle 3) zusammengestellt)

Plutonium-243 zerfällt mit 5 Std. Halbwertszeit zu *Americium-243*. Die anderen Plutoniumisotope haben jedoch sehr lange Halbwertszeiten und bleiben erhalten. In der Regel macht der Anteil des spaltbaren Plutonium-239 und Plutonium-241 ungefähr die Hälfte des Gesamt-Plutoniums aus.

Durch die nicht spaltbaren, „isotopen Verunreinigungen“ Pu-240/242 ist das „zivile Plutonium“ nicht mehr „waffenfähig“. Die Spaltbilanz über die Gesamtmenge des Plutoniums ist jedoch immer noch genügend groß, um damit das kostspielige Uran-235 in Kernkraftwerken ersetzen zu können.

In dieser Substitutionsmöglichkeit des Uran-235 liegt die eine Bedeutung des „zivilen Plutoniums“.

Die andere, noch größere Bedeutung liegt darin, daß es den einzig möglichen Kernbrennstoff für *Schnelle Brut-Reaktoren* darstellt. In diesem Reaktortyp der Zukunft soll das nicht spaltbare Uran-238 in einem größeren Maße in Plutonium umgewandelt werden, als spaltbarer Brennstoff selbst verbraucht wird. Damit wäre die Energieversorgung der Menschheit auf mehr als ein Jahrtausend hinaus sichergestellt, weil sie dann nicht mehr auf Uran-235, sondern auf Uran-238 aufbaut, das in genügender Menge vorhanden ist. Das hierzu notwendige Plutonium muß bis dahin aber aus den Brennelementen der konventionellen thermischen Reaktoren gewonnen werden.

3. Der Unterschied ziviler und militärischer Wiederaufarbeitung

Die erste Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen hatte rein militärischen Grund. Die Tatsache, daß Plutonium-239 einem neuen chemischen Element angehört, eröffnete 1941 für die USA ⁴⁾ den verhältnismäßig einfachen Weg der chemischen Trennung zu einem spaltbaren Material. Für militärische Zwecke ist jedoch ein *isotopen-reines* Plutonium-239 erforderlich. Um den Aufbau höherer Plutoniumisotope zu vermeiden, darf das Uran nur relativ kurze Zeit im Kernreaktor verweilen. Demzufolge ist dann aber auch die Menge der erzeugten Spaltprodukte verhältnismäßig gering.

Bei den zivilen Kraftwerksreaktoren dagegen ist der übergeordnete Gesichtspunkt die Wirtschaftlichkeit der Energieerzeugung. Die Konsequenz daraus ist das Gegenteil, nämlich eine besonders lange Verweilzeit der Brennstäbe im Kernreaktor bei hoher Leistungsdichte.

Für die Wiederaufarbeitung ergeben sich daraus zwei wesentliche neue Merkmale.

a) Die lange Verweilzeit von 500 bis 1000 Tagen im Reaktor bei hoher Leistungsdichte (15–25 kW/kg) hat einen hohen nuclearen Abbrand zur Folge. Für die Brennstäbe wird dadurch ein chemisch und mechanisch

besonders stabiles Hüllmaterial erforderlich. Von außen hat die Brennstabhülle länger als ein Jahr dem Kühlmittel bei 200–400° C standzuhalten. Von innen ist das Material dem zunehmenden Druck ausgesetzt, der durch die Volumenvermehrung infolge der Uranspaltungen entsteht. Dazu kommt noch die strukturschädigende Wirkung der Reaktorstrahlung. Unter diesen Bedingungen kommen als Hüllmaterial von den nuklear geeigneten Werkstoffen nur chemisch sehr widerstandsfähige Cr-Ni Stähle und Zirkon infrage. Um dieses Hüllmaterial aufzuschließen, muß dem Wiederaufarbeitungsprozeß ziviler Kernbrennstoffe deshalb zuerst ein aufwendiges chemisches oder mechanisches Aufschlußverfahren (Head End) vorausgeschickt werden. Zum Auflösen von Zirkon oder Zirkonlegierungen wird $\text{NH}_4\text{F} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ verwendet (Zirflex-Verfahren). Andere Vorschläge sind ein Lösungsmittelgemisch aus HF und H_2O_2 (Perflex-Verfahren) oder die Verflüchtigung des Zirkons als ZrCl_4 mit HCl-Gas bei 300 bis 600° C (Zircex-Verfahren). Für die Auflösung von rostfreiem Stahl kann H_2SO_4 verwendet werden (Sulfex-Verfahren), Königswasser (Darex-Verfahren) oder ein Gemisch aus $\text{HNO}_3 + \text{NH}_4\text{HF}_2$ (Niflex-Verfahren). Als Material für das Auflösegefäß dient beim Zirflex-, Perflex-, Sulfex- und Niflex-Verfahren eine gegen Säure besonders widerstandsfähige Nickel-Chrom-Legierung (Nionel). Beim Darex- und Zircex-Verfahren ist am besten Titan als Behältermaterial geeignet ⁵⁾.

Um den Aufwand der Lagerung oder Verfestigung des gelösten Hüllmaterials zu vermeiden, wurden auch *mechanische Verfahren* zur Entfernung der Brennstabumhüllung entwickelt ⁶⁾. In der Praxis hat sich aber nur das Shear- oder Chop-Leach-Verfahren eingeführt. Dabei werden die Brennstäbe durch Abstanzen oder Scheren zerkleinert. Der Kernbrennstoff kann dann mit Salpetersäure ausgelaugt werden. Das Hüllmaterial verbleibt als ungelöster Rückstand. Neben einem großen Durchsatz und dem Anfall des Hüllmaterials in fester Form ist der besondere Vorteil dieses Verfahrens, daß der Auflösevorgang in einem einfachen, rostfreien Stahlbehälter möglich ist.

b) Das andere Merkmal ziviler Wiederaufarbeitung ist durch den mehr als tausendfach höheren Abbrand gegeben. Die Folge davon ist der notwendige Umgang mit entsprechend tausendfach höheren Spaltproduktkonzentrationen und Strahlungsintensitäten, die sich besonders durch strahlenchemische Reaktionen auf die Prozeßchemikalien auswirken.

II. Die historische Entwicklung

Die zivile Wiederaufarbeitung benützt heute zu einem großen Teil dieselben chemischen Methoden, die in den nicht-zivilen Anlagen der USA entwickelt worden sind. Der Versuch, durch eine historische Betrachtung

zu einem Verständnis des heutigen Entwicklungsstandes zu kommen und darüber hinaus die Tendenzen der Zukunft zu erkennen, muß deshalb auch diesen Entwicklungsbereich in die Betrachtung mit einbeziehen.

1. Das BiPO_4 -Fällungsverfahren ^{7,8)}

Der erste Wiederaufbereitungsprozeß war ein Fällungsverfahren. Die Entscheidung darüber war getroffen worden nach Vorversuchen über die Plutonium-Abtrennung durch Fällung, durch Lösungsmittelextraktion, durch Verflüchtigung und durch pyrochemische Verfahren. Ausschlaggebend war dabei die unbedingte Notwendigkeit gewesen, unter dem Druck der Kriegsverhältnisse, innerhalb einer festgelegten, kurzen Zeitspanne zumindest einen Teilerfolg zu erzielen. Die Versuchsergebnisse beruhten auf Experimenten, die nur den Bruchteil eines Milligramms an Plutonium zur Verfügung hatten. Unter diesen Voraussetzungen bot damals nur das Fällungsverfahren einigermaßen eine Chance.

Im Fällungsverfahren mußte der erste Niederschlag des Plutonium-(III) oder -(IV) in Gegenwart eines großen Überschusses an Uran erfolgen. Um eine Mitfällung des Urans zu vermeiden, war es erforderlich, in stark saurer Lösung zu arbeiten. Damit war schon eine große Einschränkung in den Fällungsreagenzien gemacht. Es kamen nur noch das LaF_3 oder einige schwerlösliche Phosphate als Träger der Plutoniumfällung infrage. Unerwarteter Weise zeigte das BiPO_4 eine Mitfällung des Plutonium(IV) zu mehr als 98%. Das geringere Korrosionsproblem bei der Phosphatfällung gegenüber der LaF_3 -Fällung entschied zugunsten des BiPO_4 . Gegenüber LaF_3 zeigt BiPO_4 außerdem noch den Vorteil der Löslichkeit in konzentrierter HNO_3 . Gegenüber anderen schwerlöslichen Phosphaten besitzt BiPO_4 außerdem noch eine höhere Dichte und eine bessere Sedimentationsfähigkeit.

Mit einer einmaligen Ausfällung wird von den Spaltprodukten Zirkon und den Seltenen Erden jedoch keine Abtrennung erreicht, weil diese Elemente ebenfalls schwerlösliche Phosphate bilden.

Nach jedem Fällungsschritt und anschließendem Auflösevorgang wurde deshalb das Plutonium(IV) mit Bichromat oder Wismutat zum löslichen PuO_2^{2+} oxydiert und erneut eine Phosphatfällung durchgeführt. Spalt-Zirkon und -Seltene-Erden gingen dabei wieder in den Niederschlag und das PuO_2^{2+} blieb in Lösung. Beim anschließenden Reduktionsvorgang des Plutoniums wurde Eisen(II) angewendet. Nach zwei solchen Reinigungszyklen folgte ein Konzentrierungsschritt in Form einer LaF_3 -Fällung. Die hohe Schwerlöslichkeit des LaF_3 erlaubt eine entsprechende Verminderung des Lanthanträgers gegenüber dem Wismutträger und läßt eine Anreicherung des Plutoniums auf das 400-fache

zu. Bei der damit erreichten Konzentration war dann anschließend eine direkte Plutoniumperoxyd-Fällung möglich.

Die erste technische Wiederaufarbeitung nach diesem Prinzip wurde Anfang 1944 in den Clinton-Engineering-Works (später Oak Ridge, Tennessee) verwirklicht und erreichte eine Ausbeute von 50%, die bald auf 80 bis 90% gesteigert wurde. Die großtechnische Plutoniumproduktion begann aufgrund dieser Erfahrungen um die Jahreswende 1944/45 in den Hanford Anlagen bei Richland, Washington. Das Verfahren wurde dort bis 1951 ausgeübt.

2. Die Extraktionsverfahren

Dem Fällungsverfahren waren einige schwerwiegende Nachteile zu eigen. Durch die mehrfachen Fällungs- und Löseschritte war der Prozeß diskontinuierlich. Bei der notwendigerweise ferngesteuerten Arbeitstechnik aufgrund der radioaktiven Strahlung erschwert aber jede Diskontinuität den Prozeßablauf.

Das Ausgangsmaterial Uran, das den Hauptbestandteil des Prozesses darstellte und alle Prozeß-Chemikalien verließen gemeinsam mit den radioaktiven Spaltprodukten die Anlage als Abfall. Dadurch trat einerseits ein beträchtlicher Materialverlust ein und das radioaktive Abfallvolumen vergrößerte sich erheblich.

In weiterer Sicht war das Fällungsverfahren auch nur ein Teilprozeß, weil er nur auf die Gewinnung des Plutoniums ausgerichtet war. Er war völlig unbrauchbar für die Wiederaufarbeitung von Brennelementen aus anderen Reaktoren. Materialprüfreaktoren werden beispielsweise mit hochangereichertem Uran betrieben und die Wiederaufarbeitung dient hier nur der Rückgewinnung des hochangereicherten Urans und nicht dem Plutonium. Ebenso konnte der Fällungsprozeß nicht angewendet werden zur Gewinnung von spaltbarem Uran-233, das in neutronenbestrahltem Thorium enthalten ist.

Diese Gründe führten deshalb sehr bald zur Entwicklung von kontinuierlich arbeitenden Gesamtprozessen, die neben der Isolierung des Plutoniums auch eine Rückgewinnung des Urans gestatten.

Grundlage dieser Gesamtprozesse wurde die Lösungsmittel-Extraktion. In den USA waren es zuerst Verfahren, die Methylisobutylketon (Hexon) als Extraktionsmittel verwendeten. Später trat an dessen Stelle das Tributylphosphat. In Kanada wurde von Anfang an (1948) ein Extraktionsverfahren mit Tri-glycol-dichlorid benützt. Das englische Wiederaufbereitungsprojekt war anfangs mit dem kanadischen verbunden. In England selbst (ab 1952) kam im ersten Verfahren Dibutylcarbitol zur Anwendung. In der zweiten Phase trat an dessen Stelle das Tributylphosphat. Die Wiederaufarbeitung in Frankreich hat von Anfang

an (1954) nur Tributylphosphat verwendet. Soweit aus der Entwicklungsgeschichte dieser Verfahren Lehren zu ziehen sind, werden sie im folgenden kurz dargestellt.

a) Die Hexon-Verfahren

Die anfänglich schwachen Ausbeuten (ca. 50%) bei den ersten halbttechnischen Versuchen in den Clinton-Works haben zur Entwicklung eines Reserveprozesses auf der Basis der Lösungsmittel-Extraktion geführt. Ziel der Entwicklung war einerseits eine höhere Ausbeute, andererseits eine stärkere Konzentrierung des Plutoniums als beim Fällungs-Prozeß ⁹⁾. Als Lösungsmittel wurde Methylisobutylketon ($\text{CH}_3\text{COC}_4\text{H}_9$) (Hexon) gewählt. Es ist bemerkenswert, daß diese Wahl nicht nach ausgedehnten Versuchen, sondern nur aufgrund der im Labor schon vorliegenden Erfahrungen getroffen worden ist ¹⁰⁾.

In den Laboratorien hatte man bis dahin Hexon benützt, das als Lack-Verdünnungsmittel leicht und billig zugänglich war, um das Plutonium aus den Abfallösungen zurückzugewinnen. Neben dem ersten Extraktionsverfahren, das nur auf die Gewinnung des Plutoniums gerichtet war, fand in der Folgezeit das Hexon auch noch in zwei anderen Verfahren eine Anwendung, die nur die Gewinnung von Uran zum Ziele hatten. Bei den Brennelementen aus Materialprüfreaktoren ist nur das angereicherte Uran Gegenstand der Wiederaufarbeitung. Das Plutonium wird dabei wegen seines minimalen Anteils mit den Spaltprodukten verworfen. Der spezielle Extraktionsprozeß für diese Aufgabe führte den Namen Hexon-25 (25 ist eine Deckbezeichnung: Uran-235 hat $Z=92$, $M=235$). Für die Gewinnung von Uran-233 aus neutronenbestrahltem Thorium war ein Hexon-Prozeß unter dem Namen Hexon-23 in Gebrauch (Uran-233 hat $Z=92$, $M=233$) ^{11,12)}.

Die Fähigkeit des Hexons, sowohl das Plutonium als auch das Uran zu extrahieren, führte schließlich auch zu einem Gesamtprozeß für beide Elemente. Plutonium zeigt nur in der Oxidationsstufe +4 und +6 die Extrahierbarkeit mit Hexon, aber nicht in der dreiwertigen Stufe. Dieser Umstand wurde nach einer gemeinsamen Uran-Plutonium-Extraktion für die Trennung beider Elemente ansgenützt. Aus der gemeinsamen organischen Phase wurde das Plutonium durch Reduktion mit Fe(II) selektiv in die wäßrige Phase übergeführt. Aufgrund dieses zusätzlichen Reduktionsschrittes wurde für den Gesamtprozeß die Bezeichnung „Redox-Prozeß“ geprägt ¹³⁾.

Der Redox-Prozeß löste in den USA den Fällungsprozeß ab und wurde 9 Jahre lang (1951–1960) in den Hanford-Anlagen bei Richland, Washington, durchgeführt. In einzelnen Cyclen soll er heute noch bei der Wiederaufarbeitung hochangereicherter Brennstoffe in der Idaho-Chemical-Processing-Anlage benützt werden.

Die technische Durchführung des Redox-Prozesses wurde durch folgende drei Eigenschaften des Hexons bestimmt:

1. heftige Nitrierungs- und Oxydationsreaktionen des Hexons bei höherer HNO_3 -Konzentration.

2. Quantitative Extraktion des Urans und Plutoniums nur in Gegenwart eines Aussalzmittels.

3. Zunehmende Extraktion der Spaltelemente Ruthen, Zirkon und Cer bei steigender Nitrat- oder Salpetersäure-Konzentration.

zu 1. Die heftige Zersetzungs-Reaktion des Hexons mit HNO_3 und Spuren NO_2^- , die ab 2 M HNO_3 explosiven Charakter annehmen kann ⁶⁾, verbietet die Verwendung von höheren Konzentrationen an Salpetersäure zur Aussalzung. Eine weitere nachteilige Konsequenz daraus ist, daß nach dem Auflöseprozeß der Brennelemente die überschüssige Salpetersäure neutralisiert werden muß. Dadurch kommt eine hinderliche Diskontinuität in den Prozeßablauf. Geht man andererseits von geringeren Säurekonzentrationen aus, so verlangsamt sich entsprechend der Auflöseprozeß.

zu 2. Das Aussalzmittel liegt mit seiner Konzentration nahe an der Sättigung und bleibt in der wäßrigen Phase bei den radioaktiven Spaltprodukten. Dadurch ist es dann nicht mehr möglich, das radioaktive Abfallvolumen durch Aufkonzentrieren zu verkleinern und damit die Lagerkosten zu verringern. Der Verlust des Aussalzmittels mit den radioaktiven Spaltprodukten bedeutet zusätzlich noch einen unwirtschaftlichen Chemikalienverbrauch.

zu 3. Die mit zunehmendem pH-Wert ansteigende Mitextraktion der Spaltelemente Ruthen, Cer und Zirkon erfordert einen möglichst niedrigen Säuregrad bei der Extraktion. Die Folge ist, daß Plutonium nicht im 4-wertigen, sondern im 6-wertigen Oxidationszustand zur Extraktion vorliegen muß. Andernfalls besteht die Gefahr der Plutonium-Ausscheidung durch Hydrolyse. Vor der Extraktion ist beim Redox-Prozeß deshalb noch ein Oxidationsschritt erforderlich.

Bei der Extraktion wirkt sich ein geringer Säuregrad in einer entsprechend geringeren Extraktionsausbeute aus. In der Praxis wurde ein Kompromiß zwischen Produkt-Ausbeute und Dekontaminationsfaktor gewählt ⁶⁾.

b) Die TBP-Verfahren

Tri-n-butylphosphat (TBP, als Anti-Schaum-Mittel und Weichmacher unter den technischen Produkten bekannt), hat seine erste Anwendung als Extraktionsmittel zusammen mit Nitromethan gefunden ¹⁴⁾. Es war nach einem besonders oxidationsstabilen Extraktionsmittel gesucht worden, das auch der Oxidationskraft von Cer(IV) widerstehen konnte. Bereits von dieser ersten Anwendung her ist auch sein Extraktionsver-

mögen für Uran und Thorium bekannt. Bei der Wiederaufarbeitung hielt des TBP seinen Einzug aufgrund einer ähnlichen Problemstellung. Der hochradioaktive Abfall des BiPO_4 -Prozesses sollte auf Uran hin aufgearbeitet werden ^{15,16,17}. Die konzentrierte Ausgangslösung war aber stark salpetersauer, und für diese Bedingung wurde ein Extraktionsmittel für Uran gesucht. Die Wahl fiel dabei auf das TBP, weil dieses Lösungsmittel selbst von konzentrierter (15 M) HNO_3 bei Raumtemperatur nur langsam angegriffen wird.

Das zweite wichtige Merkmal des TBP, wenn es als Extraktionsmittel angewendet wird, ist die Notwendigkeit der Verdünnung mit einem inerten Lösungsmittel. In reiner Form ist es eine viskose Flüssigkeit mit einer Dichte von nahezu 1. Für eine befriedigende Phasentrennung soll die TBP-Konzentration in einem inerten Lösungsmittel 40% nicht überschreiten. Mit einer neutralen wäßrigen Phase bildet sich sonst eine verhältnismäßig stabile Emulsion.

Der Extraktionsvorgang selbst beruht auf der Bildung eines stöchiometrischen TBP-Metall-Komplexes. Die Stöchiometrie zusammen mit der limitierten TBP-Konzentration bedeutet im Vergleich zu Hexon eine erhebliche Einschränkung in der Beladbarkeit der organischen Phase. Bezogen auf gleiche Anlagengröße ergibt sich daraus eine Kapazitätseinbuße um etwa die Hälfte gegenüber Hexon.

Als weitere Nachteile des TBP gegenüber dem Hexon können die Dreiphasenbildung mit vierwertigen Metallen wie Th und Pu angeführt werden und die radiolytische Zersetzung zu Produkten, die sich störend auswirken, sowohl auf die Produktausbeute wie auf den Dekontaminationsfaktor.

Die Dreiphasenbildung beruht auf einer beschränkten Löslichkeit der TBP-Metall-Komplexe in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Ein technisches Verfahren wäre bei einer Dreiphasenbildung unmöglich. Sie tritt jedoch erst bei so hohen TBP-Konzentrationen ein, daß sich daraus für die Praxis keine ernsthaften Beschränkungen ergeben.

Das Problem und die Überwindung der störenden radiolytischen TBP-Zersetzung wird im Abschnitt V, 2, d im Detail behandelt.

Insgesamt betrachtet, hat das TBP aber mehr Vorteile als Nachteile gegenüber dem Hexon. Die Löslichkeit in Wasser (und damit der laufende Lösungsmittelverlust) liegt bei TBP mit 0,4 g/l wesentlich niedriger als bei Hexon mit 20 g/l. Von entscheidender Bedeutung ist jedoch die beträchtliche Stabilität des TBP auch gegenüber starker HNO_3 . Diese Oxidationsstabilität erlaubt beim Auflöseprozeß starke Salpetersäure zu verwenden und damit auch den Übergang vom Auflöseschritt zum Extraktionsprozeß kontinuierlich zu gestalten. Der zweite noch bedeutendere Gewinn liegt im Fortfall des Aussalzmittels. Die erhöhte Salpetersäurekonzentration reicht aus, um eine vollständige Extraktion des

Urans und Plutoniums auch ohne Aussalzmittel zu erreichen. Als Folge davon kann das hochradioaktive Abfallvolumen durch Destillation auf etwa 1/25 vermindert werden. Das bedeutet eine erhebliche Einsparung bei der Abfallagerung.

Neben der ursprünglichen Verwendung des TBP zur Rückgewinnung des Urans aus dem BiPO_4 -Abfall gibt es zum Hexon-25 und Hexon-23-Prozeß analoge TBP-Verfahren.

Der TBP-25-Prozeß dient zur selektiven Rückgewinnung von angereichertem Uran (Uran-235: $Z=92$, $M=235$) aus Brennelementen von Materialprüfreaktoren ^{6,12,17}.

Der Interim-23-Prozeß ist für die Gewinnung von Uran-233 ($Z=92$, $M=233$) aus Neutronen-bestrahltem Thorium entwickelt worden ^{6,12,17}. Er läßt sich im Gegensatz zum Hexon-23-Verfahren besonders bei sehr kurzzeitig abgeklungenem Thorium verwenden. Interim sollte den provisorischen Charakter des Prozesses andeuten.

Im Thorex-Prozeß wird mit TBP sowohl das Uran-233 als auch das Thorium isoliert ^{6,12,17,18}.

Die Möglichkeit, sowohl Uran als auch Plutonium ohne Aussalzmittel nur durch Anwendung von Salpetersäure zu extrahieren, hat sehr bald zur Entwicklung eines Gesamtprozesses für die Gewinnung von Uran und Plutonium aus abgebrannten Kernbrennstoffen geführt ¹⁹.

Zur Unterscheidung vom Redox-Prozeß und dem Uran-Rückgewinnungs-Prozeß aus BiPO_4 -Abfall wurde für diesen Gesamtprozeß mit TBP die Bezeichnung „Purex“ als Kurzform für Plutonium-Uranium-Reduktion-Extraktion-Prozeß gewählt.

Der Purex-Prozeß ist heute das allgemein eingeführte Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Uran-Plutonium-haltigen Kernbrennstoffen ^{6,12,17,20,21,22}.

c) Andere Extraktionsverfahren

Neben dem Purex- und Redox-Prozeß sind noch einige andere Extraktionsverfahren zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen entwickelt worden, die aber entweder nach einiger Zeit wieder aufgegeben wurden, oder bis heute noch nicht zu einer technischen Verwirklichung gekommen sind.

Der TTA-Prozeß ^{7,17}

Thenoyl-trifluoraceton (TTA) besitzt für viele Elemente, darunter auch Plutonium, ein selektives Extraktionsvermögen. Dementsprechend wurde damit schon 1945 ein Verfahren nur zur Abtrennung des Plutoniums von Uran und den Spaltprodukten entwickelt ⁷. Durch die hohe Selektivität des TTA würde bei diesem Prozeß ein einziger Extraktionscyclus genügen. Weiterhin sind dazu keine Fremdsalze notwendig, so daß das radio-

aktive Abfallvolumen wie beim Purex-Prozeß auf ein Minimum konzentriert werden könnte. Die Geschwindigkeit der Komplexbildung und damit auch der Extraktion ist jedoch so langsam, daß die notwendigen Wartezeiten zu einem diskontinuierlichen Prozeßablauf führen. Dieser Nachteil kann auch nicht durch entsprechende Vergrößerungen des Anlagevolumens in Form größerer Zwischentanks ausgeglichen werden, weil damit die Gefahr nuklearer Kritikalität verbunden wäre. Aus diesen Gründen kam der TTA-Prozeß nie zu einer technischen Anwendung.

Der Trigly-Prozeß ²³⁾

Während des 2. Weltkrieges scheiterten aus verschiedenen politischen Gründen ²⁴⁾ die Bemühungen der englischen Regierung, am amerikanischen Manhattan-Projekt teilzunehmen. Englische und kanadische Wissenschaftler entwickelten deshalb ein eigenes Aufarbeitsverfahren von Kernbrennstoffen zur Isolierung von Plutonium. Die Wahl fiel von vornherein auf einen Extraktionsprozeß mit Triglykol-dichlorid (Trigly) $\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ als Lösungsmittel. Das Ziel war damals ebenso wie beim BiPO_4 -Prozeß nur die Isolierung des Plutoniums. Das Uran ging in die radioaktive Abfällösung. Das Trigly hatte zwar den Vorteil der Stabilität gegenüber Salpetersäure. Die Schwierigkeiten waren jedoch dieselben wie beim BiPO_4 -Prozeß; durch den Anfall großer Mengen nicht konzentrierbarer, radioaktiver Abfällösungen (Uran) war das Verfahren unwirtschaftlich, und die Plutoniumausbeute erreichte nur 90%. Trotzdem wurde das Verfahren in Chalk-River 6 Jahre lang bis 1954 ausgeübt. Dann wurde es durch ein Ionenaustauschverfahren abgelöst. Dabei wurde das Plutonium aus stark-salpetersaurer Lösung wiederholte Male auf Anionenaustauschern adsorbiert. Das reine Ionenaustauschverfahren hatte aber den Nachteil der Diskontinuität und der geringen Kapazität. Schließlich wurde 1956 die Plutoniumgewinnung von der Kanadischen Regierung grundsätzlich eingestellt.

Der Butex-Prozeß ^{25,26)}

Bei der Planung der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen in Großbritannien entschieden sich die englischen Wissenschaftler bei der Wahl zwischen Trigly und Butex (Dibutoxy-diäthyläther) für das Butex. Dieses Lösungsmittel bietet neben einer gemeinsamen Extraktion von Uran und Plutonium auch die erforderliche Stabilität gegenüber Salpetersäure und ermöglicht es, das Aussalzmittel durch Salpetersäure zu ersetzen. Durch Eindampfen läßt sich dadurch das zu lagernde radioaktive Abfallvolumen wieder erheblich verkleinern.

Das Plutonium wurde von Uran aus der gemeinsamen organischen Phase abgetrennt durch eine Reduktion mit Fe(II) -Sulfamat, wie es beim Purex-Prozeß noch eingehend beschrieben wird.

Ein besonderes Problem stellte die Abtrennung des Spalt-Ruthens von Uran und Plutonium dar. Dafür mußte ein eigener Extraktions-cyclus eingeführt werden, bei dem nicht mit Butex, sondern mit TBP extrahiert wurde. Zur Bewältigung des Ruthen-Problems sind im Laufe der Zeit umfangreiche Anstrengungen unternommen worden. Dabei wurde versucht, durch chemische Vorbehandlung der Speiselösung mit Ozon, salpetriger Säure, höherer Temperatur etc. das Ruthen entweder zu verflüchtigen oder in eine nicht extrahierbare Form zu bringen.

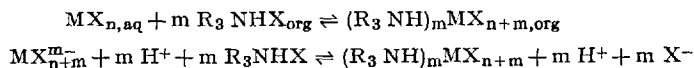
Die Versuche blieben jedoch ohne entscheidenden Erfolg.

Diese besondere Schwierigkeit der Dekontamination des Plutoniums und Urans von Ruthen war einer der Hauptgründe, daß bei der Planung der neuen Windscale-II Wiederaufarbeitungsanlage das Butex aufgegeben worden ist, zugunsten eines reinen TBP-Prozesses. Der andere Grund für das Verlassen des Butex waren die erheblich höheren Materialkosten des Butex-Verfahrens gegenüber dem vergleichbaren Purex-Prozeß ²⁷⁾.

Das Eurex-Verfahren ^{28,29)}

Die Verwendung von Aminen zur Extraktion geht zurück auf die Gewinnung von Uran und Thorium aus Erzen. Umfangreiche Untersuchungen wurden in dieser Richtung durchgeführt ^{30,31,32,33,34)}.

In der Regel werden dazu tertiäre Amine verwendet, die in Kohlenwasserstoffen gelöst und mit anorganischen Säuren in quarternäre Alkylamoniums Salze übergeführt worden sind. Solche Lösungen sind in der Lage, entsprechend den analog gebauten Anionenaustauschern Metallsalze in neutraler oder anionischer Form zu binden entsprechend den Gleichungen:



Die möglicherweise bei der Wiederaufarbeitung hochabgebrannter Kernbrennstoffe nach dem Purex-Verfahren zu erwartenden Schwierigkeiten durch Radiolyse haben dazu geführt, die Möglichkeiten der Extraktion mit Aminen zu prüfen. Bei einem Gesamtprozeß, bei dem die Rückgewinnung von Uran und Plutonium angestrebt wird, sind die Amin-Verfahren jedoch mit demselben Nachteil belastet wie die Hexon-Verfahren. Um genügend hohe Verteilungskoeffizienten zu erzielen, brauchen die Amine zusätzliche Aussalzmittel, die wiederum das radioaktive Abfallvolumen belasten. Reine Salpetersäure genügt für die Extraktion des Urans nicht. Bei der Wiederaufarbeitung von hoch angereichertem Uran aus Materialprüfreaktoren liegen die Verhältnisse für die Aminextraktion jedoch günstiger. Diese Brennstoffe enthalten zwischen 94 und 97% Aluminium und 3–6% reines Uran-235. Damit ist

nach der Auflösung des Brennelements ohnehin die hohe Aussalzkonzentration gegeben. Für derartige Brennelemente wurde deshalb als Alternative zu dem schon bestehenden Verfahren TBP-25 und Hexon-25 ein Alternativverfahren auf der Basis der Extraktion des Urans mit tertiären Alkylamoniumverbindungen ausgearbeitet (Enriched Uranium Extraction = Eurex) ^{28,29}. Der Vorteil der Amin-Extraktion gegenüber schon bestehenden Verfahren wird in günstigeren Dekontaminationsfaktoren und damit in einer geringeren Cyclenzahl des Prozesses gesehen. Innerhalb von zwei Extraktionscyclen sollen Dekontaminationsfaktoren von 10^6 bis 10^7 erreicht werden.

Die Abnahme der Extraktionsfähigkeit von Uran mit steigendem Molekulargewicht der Amine einerseits und die mit abnehmendem Molekulargewicht der Amine zunehmende Löslichkeit in der wäßrigen Phase haben zu Tricaprylamin als Kompromiß geführt. Auch die übrigen Prozeßbedingungen sind weitgehend Kompromisse, denn die Extraktion des Urans und der Spaltprodukte verläuft gleichsinnig unter den verschiedenen Prozeßvariablen wie Aminkonzentration, Säurestärke, Aussalzmittel etc.

Das Problem der Dreiphasenbildung, das bei der Extraktion mit Aminen noch besonders hinzukommt, wurde durch die Wahl eines aromatischen Kohlenwasserstoffs (Trimethylbenzol) umgangen. Bei den TBP-Prozessen dagegen liegt die Dreiphasenbildung soweit außerhalb der Prozeßbedingungen, daß aromatische Kohlenwasserstoffe, die wegen der möglichen Nitrierungsreaktionen unerwünscht sind, vermieden werden können. Bei der Wahl des Verdünnungsmittels ist die Aminextraktion ebenfalls nicht unabhängig, weil durch sie im Gegensatz zum TBP, die Extraktionseigenschaften beeinflußt werden ²⁹.

Zweifellos ein Vorteil gegenüber TBP sind die den Prozeß nicht störenden Radiolyse-Produkte (sekundäre und primäre Amine). Dabei bleibt aber noch die Frage offen, wie weit das Extraktionsmittel unter den realen Prozeßbedingungen einer hohen Dosisleistung auf die Dauer zu widerstehen vermag.

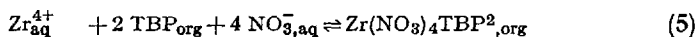
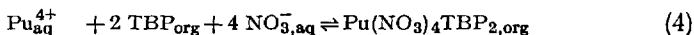
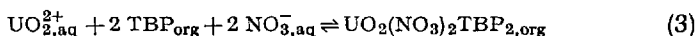
III. Die Chemie des Purex-Verfahrens

1. Der Extraktionsvorgang bei Uran, Plutonium, HNO_3 und einigen Spaltprodukten

Der Extraktionsvorgang mit TBP beruht auf der Bildung einer stöchiometrischen Komplexverbindung, bei der zwei oder drei TBP-Moleküle über die polare Phosphorylgruppe an das zentrale Metallatom gebunden sind. Die Butylgruppen bringen die organische Löslichkeit des Komplexes, der als neutrales Nitrat in die organische Phase übertritt. Zu

einer Komplexbildung dieser Art sind besonders die vierwertigen Metall-nitrate der Aktinoide befähigt.

Durch die Bildung einer stöchiometrischen Verbindung läßt sich der Extraktionsvorgang mit Reaktionsgleichungen beschreiben, und das Massenwirkungsgesetz kann Auskunft geben über den Einfluß der beteiligten Komponenten auf den Extraktionsvorgang.



Das TBP ist über die Phosphorylgruppe auch zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung fähig ³⁵⁾. Bei starken Säuren wie HClO_4 , HJ , HCl erfolgt die Extraktion des Anions über die Bindung eines hydratisierten Hydroxonium-Ions an das TBP in der Form: $\text{TBP} \cdot \text{H}(\text{OH}_2)_4^+ \text{X}^-$. Die Salpetersäure tritt in diesem Rahmen nicht als starke Säure auf, sondern wird als unhydratisiertes $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ extrahiert. Zur Verschiebung des Extraktionsgleichgewichtes hin zur organischen Phase sind deshalb nicht extrahierbare Nitrate wie $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ etc. besser geeignet als HNO_3 . Solche Salze sind jedoch nur bei sehr schwach extrahierbaren Elementen wie Thorium oder Americium erforderlich. Zur Extraktion von Uran(VI) und Plutonium(IV) oder Pu(VI) genügt die Aussalzwirkung der Salpetersäure, Abb. 1.

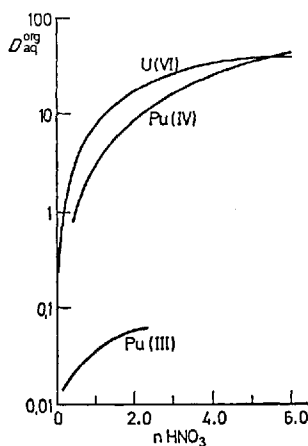
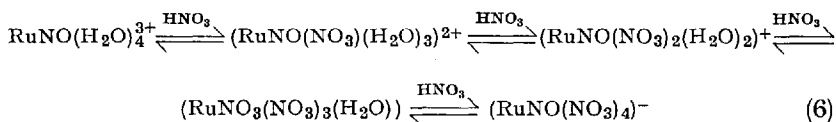


Abb. 1. Der Verteilungskoeffizient $D_{\text{aq}}^{\text{org}}$ von U(VI), Pu(IV) und Pu(III), einzeln in Lösung in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration im System Dodekan-30 vol% TBP/ HNO_3 . Nach J. F. Flagg ¹²⁾

Von den Spaltprodukten werden auch noch Zirkon, Niob und Ruthen von TBP gebunden und extrahiert. Bei Zirkon und Niob erfolgt in stark saurem Medium die Bindung des TBP in gleicher Weise wie bei Uran und Plutonium in der ersten Ligandensphäre ³⁶⁾ (Gl. 5).

Beim Ruthen ist der Extraktionsvorgang noch nicht so eindeutig geklärt. Der größte Teil des Ruthens liegt in salpetersaurem Medium in Form von verschiedenen Nitrato- (und Nitro)-Komplexen des Nitrosylruthen(III)-Kations vor ^{37,38,39,40)}. Bei Änderung der Salpetersäurekonzentration verschieben sich die Gleichgewichte der verschiedenen Ligandenkonfigurationen im Zeitraum von wenigen Minuten bis einigen Tagen:



Dabei ist die trans-Stellung zur Nitrosylgruppe besonders labil und deshalb in der gegebenen Formulierung nicht erfaßt. Die Extraktion des Ruthen ^{36,41,42)} erfolgt zuerst vermutlich über labile Bindungsformen des TBP entweder in der trans-Stellung oder über Wasserstoffbrückenbindung in der 2. Ligandensphäre. Darauf weisen der negative Temperaturkoeffizient der Extraktion und der Verdrängungseffekt durch Salpetersäure hin. Durch einen Ligandenaustausch kann das TBP dann möglicherweise auch in die stabile, erste Ligandensphäre übertreten. Es wird angenommen ⁴¹⁾, daß die Tetra- und Tri-Nitrato-Komplexe die besonders extraktionsfähigen Formen darstellen.

Für die Dekontamination des Urans und Plutoniums, die mit der Extraktion erreicht werden soll, bedeutet das zeitlich veränderliche Extraktions-Verhalten des Ruthens eine besondere Erschwernis.

2. Die Mehrkomponentenextraktion

Unter den realen Prozeßverhältnissen wird nicht eine einzelne Komponente extrahiert, sondern es liegt ein Mehrkomponentensystem vor, in dem Uran, Plutonium und die Spaltprodukte Zirkon, Niob und Ruthen um den Komplexliganden TBP konkurrieren. Das Extraktionsverhalten dieser Stoffe in Abhängigkeit von gleichzeitig anwesendem Uran ist in Abb. 2 dargestellt. Die Abnahme der Verteilungskoeffizienten mit zunehmender Uransättigung zeigt, wie Uran gegenüber den anderen Extraktionspartnern eine deutlich verdrängende Wirkung ausübt.

Die Ursache für die Abnahme des Verteilungskoeffizienten wurde im Fall des Plutonium(IV) untersucht ⁴³⁾. Sie beruht auf einer größeren

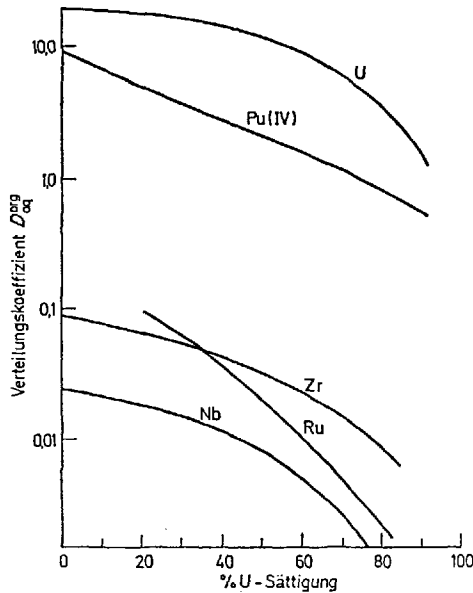


Abb. 2. Einfluß der TBP-Absättigung durch Uran auf die Verteilungskoeffizienten D_{0}^{org} von trägerfreiem PuIV, Zr, Nb, Ru bei 30% TBP = 1,1 Molar (100% Uran-Sättigung = 0,55 M Uran) ⁶⁾

Phasenübergangsgeschwindigkeit des Urans bei der Hin- und einer geringeren bei der Rückextraktion, Abb. 3. Das Uran läuft dem Plutonium bei der Hin-Extraktion mit einer etwa zweifach größeren Geschwindigkeit in die organische Phase voraus. Umgekehrt ist bei der Rück-Extraktion die Übergangsgeschwindigkeit des Plutoniums ein mehrfaches größer als bei Uran.

Die Absättigung des TBP durch Uran ist also ein wesentlicher Faktor in der Extraktionsführung. Sie beeinflusst sehr stark die Uran- und Plutoniumausbeute und steuert auch den Dekontaminationsfaktor.

3. Die extractive Uran-Plutonium-Trennung

Plutonium(III) besitzt in TBP einen sehr geringen Verteilungskoeffizienten (Abb. 1). Dadurch bietet sich die Möglichkeit einer reduktiven Uran-Plutonium-Trennung während der Extraktion. Auch eine Trennung durch selektive Komplexbildner wäre möglich ^{44,45)}. In der Technik wird bisher jedoch nur die Reduktionsmethode verwendet.

Unter den für die Plutonium(IV)-Reduktion möglichen Reagenzien (Hydrazin, Hydroxylamin, Sulfit, Ascorbinsäure, Hydrochinon, Eisen(II)

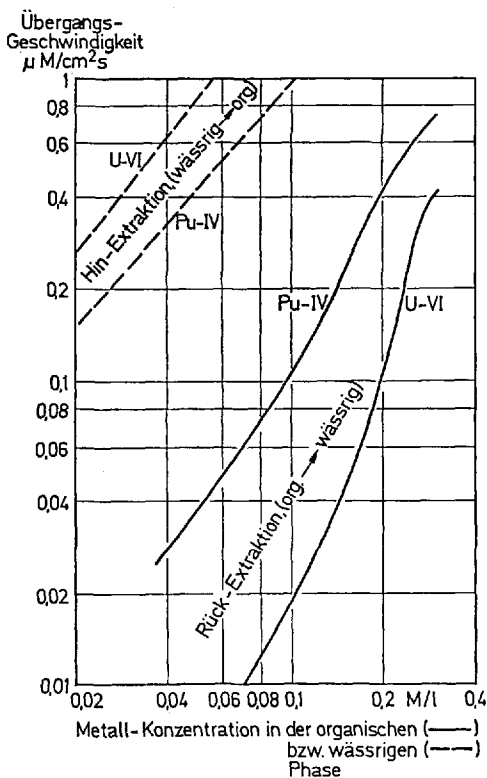
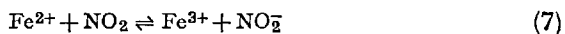


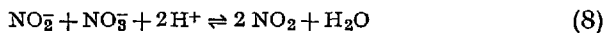
Abb. 3. Die Übergangsgeschwindigkeiten von Uran und Plutonium bei der Hin- und Rück-Extraktion im System 20% TBP/3n HNO₃ als Funktion der Metall-Konzentration in der organischen (—) bzw. wässrigen (---) Phase. Nach L. Finsterwalder ⁴³⁾.

und Uran(IV) zeigen nur das Eisen(II) und Uran(IV) eine genügend schnelle Reaktion unter den Bedingungen, die der Extraktionsprozeß erfordert.

Ein Problem stellt die Stabilisierung des Reduktionsmittels und auch des Plutonium(III) gegenüber der salpetersauren Lösung dar. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Oxidation ist die Elektronenaufnahme durch NO₂:



Durch rasche Reaktion des Nitrits mit Salpetersäure induziert jedes gebildete NO₂⁻ die Bildung von 2 weiteren Molekülen NO₂:



Das Anschwellen dieser autokatalytischen Reaktion läßt sich verhindern durch Unterbrechung der Reaktionskette am Nitrit. Von den untersuchten Abfängern für salpetrige Säure (Harnstoff, Formamid, Acetamid, Methylamin, Phenylhydrazon, Sulfamat und Hydrazin) erwiesen sich jedoch nur Sulfamat und Hydrazin als schnell genug wirksam, um die Oxidation des Eisen(II) oder Uran(IV) zu verhindern. Das Reduktionsreagenz ist deshalb entweder $\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ oder $\text{U}(\text{NO}_3)_4 + \text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$. $\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ enthält neben dem reduzierenden Kation Eisen(II) im Anion zugleich den Stabilisator gegenüber der salpetersauren Lösung. Mit Hydrazin beim Uran(IV)-Nitrat wird auch noch die Einführung des Prozeß-fremden Sulfat-Ions vermieden.

Beide Stabilisatoren sind jedoch im organischen Medium nicht löslich. Die Folge ist, daß die in der organischen Phase noch vorhandenen, geringen Mengen an Plutonium(III) ungeschützt der Oxidation durch NO_2 ausgesetzt sind. Dadurch kommt es zu einem Cyclus aus teilweiser Reoxidation des Plutonium(III) in der organischen Phase mit anschließender erneuter Reduktion. Die Folge ist ein überstöchiometrischer Bedarf an Reduktionsmittel, der zwischen dem 2- und 15fachen des Plutonium-äquivalents liegt.

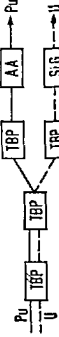
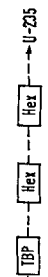
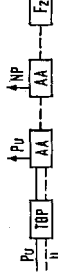
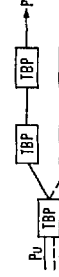
In der Technik war ursprünglich nur $\text{Fe}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ im Gebrauch. Mit der Entwicklung geeigneterer Methoden zur Herstellung größerer Mengen Uran(IV) ^{46,47} hat sich dieses Reduktionsmittel aber auch in den industriellen Anlagen eingeführt (bei Eurochemic in Belgien, Marcoule und Cap La Hague in Frankreich). Gegenüber dem Eisen(II) ist Uran(IV) in der organischen Phase löslich. Das stärkere Redoxpotential des Uran(IV) im Vergleich zu Eisen(II) kommt dabei aber nicht zur Auswirkung. Im Gegenteil, die effektive Reduktionsgeschwindigkeit ist dadurch geringer ^{45,48}. Andererseits führt aber auch die gegen Oxidation ungeschützte Exposition des Uran(IV) in der organischen Phase nicht zu einem erhöhten Uran(IV)-Verbrauch ^{49,50,51}.

IV. Das technische Verfahren

25 Jahre nach der ersten Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen wenden heute alle in Betrieb befindlichen Anlagen die Lösungsmittel-extraktion an und benützen dabei ohne Ausnahme eine der Varianten des Purex-Prozesses mit Tributylphosphat. Auch bei allen heute geplanten Anlagen soll, mit einer Ausnahme (Eurex), in derselben Weise verfahren werden (Tabelle 2).

Die ausnahmslose Benützung der Lösungsmittel-extraktion, zumindest im ersten hochradioaktiven Cyclus ergibt sich aus den folgenden Erfordernissen, die bei einer Wiederaufarbeitung hochradioaktiver Brennstäbe erfüllt werden müssen:

Tabelle 2. Die in Betrieb oder Bau befindl. technischen (und halbtechnischen) Wiederaufarbeitungsanlagen. TBP = Tributylphosphat, AA = Anionenaustauscher, SIG = Silikagel, Hex = Hexone, TLA = Triäurylamin, TCA = Tricaprylamin. □ umfaßt einen Extraktionszyclus, der mit Uran- und/oder Plutonium in wäßriger Lösung beginnt und wieder in wäßriger Lösung endet

Land	Bezeichnung Ort	Cyclussfolge Prozeßmedium	Eigentümer Betreiber	Kapazität	Inbetriebnahme
USA	SRP Savannah River		USAEC — Union Carbide	9 t/d?	1954
	Purex 200 E Hanford		USAEC — Batelle	10 t/d?	1956
	ICCP Idaho Falls		USAEC — Phillips	1,2 t/d	1953
	West Valley Plant Staat New York		Aktiengesell. — Nuclear Fuel Service	1 t/d	1966
	Midwest Fuel Recovery Plant Illinois		General Electric — General Electric	1 t/d	1970/71
	Barnwell Nuclear Fuel Plant South Carolina		Allied Chemical Corporation — Allied Chemical Corporation	5 t/d	ca. 1975

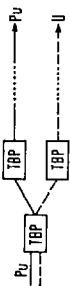
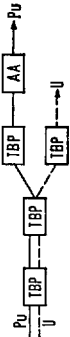
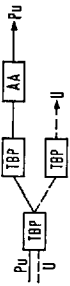
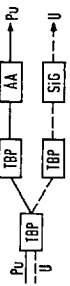
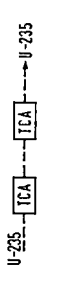
		ARCO Plant South Carolina	Atlantic Richfield Comp. — Atlantic Richfield Comp.	5 t/d 1974
England		Windscale II	UKAEA — UKAEA	> 5 t/d 1964
UP 1 Marcoule		UP 1 Marcoule	CEA — CEA	1-2 t/d 1958
UP 2 La Hague		UP 2 La Hague	CEA — CEA	3-4 t/d 1966
Belgien		Eurochemic Mol	OECD — Eurochemic	0,4 t/d 1966
Italien		EUREX Saluggia	CNEN — CNEN	3-6 MTR- Elemente/d

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Land	Bezeichnung Ort	Cyclusfolge Prozeßmedium	Eigentümer Betreiber	Kapazität	Inbetriebnahme
Indien	Trombay		IAEC — IAEC	0,25 t/d	1965
Japan	Tokai Mura	TBP	Jap. Atomic Fuel Co. — Jap. Atomic Fuel Co.	0,7—1 t/d	ca. 1971
BRD	WAK Karlsruhe		BMwF — GWK	175 kg/d	1970

1. Die hohe Radioaktivität erfordert aus Strahlenschutzgründen eine ferngesteuerte und möglichst auch kontinuierliche Betriebsweise.

2. Der hohe Materialwert des rückzugewinnenden Kernbrennstoffes verlangt quantitative Ausbeuten.

3. Die hohe Reinheitsanforderung an die Produkte gegenüber mehr als 30 verschiedenen Elementen in Form radioaktiver Spaltprodukte erfordert eine sehr hohe Selektivität der Trennung.

Von allen Trennverfahren kann noch am besten die Lösungsmittel-extraktion alle diese Erfordernisse gleichzeitig erfüllen. Sie läßt sich kontinuierlich und fernbedient steuern. Bei multiplikativer Arbeitsweise erfüllt sie gleichzeitig auch noch die Bedingungen der hohen Ausbeute und der hohen Selektivität. Die hohen Betriebsmittelkosten, die einer breiteren Anwendung der Lösungsmittel-extraktion sonst in der Technik im Wege stehen, fallen neben dem hohen Materialwert des Produktes (Plutonium und angereichertes Uran) nicht ins Gewicht.

1. Die Anordnung der Cyclen

Der Kern des Purex-Prozesses besteht aus 2 Extraktionscyclen für jedes Element, Abb. 4. Der gemeinsame Cyclus dient der Uran-Plutonium-Trennung und gleichzeitig einer groben Abtrennung der Spaltprodukte. Die beiden folgenden Cyclen gehören zur weiteren Reinigung der getrennten Produkte.

Zwei Extraktionscyclen mit TBP reichen jedoch in der Regel nicht aus, um die hohen Reinheitsforderungen ($DF \sim 10^7$)^{a)} an das Uran und Plutonium, besonders gegenüber den Spaltprodukten Zirkon, Niob und Ruthen zu erfüllen. Weiterhin sind bei nur 2 Cyclen auch der Prozeß-durchführung sehr enge Schranken gesetzt ²⁷⁾. Beispielsweise ist dann,

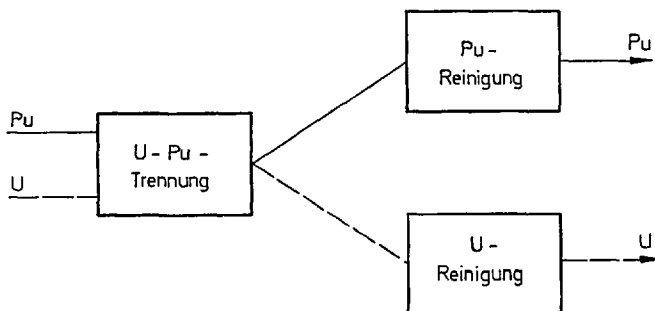


Abb. 4. Prinzip des Purex-Prozesses

a) Dekontaminationsfaktor $DF = \frac{\text{Radioaktivität/Produkteinheit vor der Dekontamination}}{\text{Radioaktivität/Produkteinheit nach der Dekontamination}}$

um den erforderlichen Dekontaminationsgrad zu erreichen, eine hohe TBP-Sättigung mit Uran erforderlich. Das setzt wiederum auch eine hohe Konzentration in der wäßrigen Phase voraus und erfordert Zwischen-cyclus-Verdampfer. Zusätzlich müßten auch umfangreichere Recyclierungs-Einrichtungen für den Fall von Fehlchargen vorgesehen werden. Einsparungen in der direkten Prozeßlinie würden also zusätzliche Ausgaben in den Nebeneinrichtungen erfordern. Außerdem bleibt auch wenig Spielraum für die Verarbeitung zukünftiger Brennstoffe mit noch höherem Abbrand. Aus diesem Grunde findet man in den technischen Anlagen (Tabelle 2) meistens noch einen dritten Reinigungs-cyclus vor- oder nachgeschaltet und zur Feinreinigung der Produkte noch zusätzlich einen Anionenaustauscher für Plutonium und eine Silicagel-Säule für Uran. Anlaß für den zusätzlichen Aufwand einer Ionenaustauscher- und Absorber-Säule ist die schon erwähnte schlechte Dekontamination von Zirkon, Niob und Ruthen.

Geht man davon aus, daß für den erforderlichen Dekontaminationsfaktor von 10^7 außer der Feinreinigung noch 3 Extraktionscyclen erforderlich sind, so bietet ein dem Trennungscyclus vorausgeschickter „Kodekontaminationscyclus“ den Vorteil eines geringeren Apparatenaufwandes. Der dritte Cyclus nachgeschaltet, würde den Aufwand im Uran- und Plutonium-Strom jeweils getrennt erfordern, allerdings in kleinerer Dimension.

Hält man sich aber die Ursache des dritten Dekontaminationscyclus vor Augen, nämlich nur die spezielle Dekontamination von Zirkon, Niob und Ruthen, so ergibt sich noch eine Alternative mit nur zwei Cyclen, aber erhöhter Extraktionstemperatur (Tabelle 2, Eurochemic, WAK).

2. Das Verfahren mit erhöhter Temperatur

Wie Abb. 5 zeigt, erhöht sich der Dekontaminationsfaktor gegenüber Ruthen fast um den Faktor 100, wenn die Extraktionstemperatur auf 70°C gesteigert wird ⁵²⁾. Bei über 60°C fällt jedoch der Dekontaminationsfaktor gegenüber Zirkon und Niob in ähnlich starkem Maße ab, so daß der am Ruthen gewonnene Reinheitsfaktor dadurch wieder aufgehoben wird. Die günstigste Temperatur zur Erhöhung des Dekontaminationsfaktors gegenüber beiden Elementen liegt zwischen 50 und 60°C . Die Ursache für die schwindende Extraktionsfähigkeit des Spalt-Ruthens mit ansteigender Temperatur dürfte in der chemischen Bindungsform des TBP an das Ruthen zu suchen sein. Sehr wahrscheinlich handelt es sich, vgl. III, 1, um Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen dem TBP und den Aquo- oder Hydroxo-Liganden der Ruthen-nitrato-Komplexe. Mit steigender Temperatur spalten sich diese Bindungen auf, und das Ruthen verliert dadurch seine organische Löslichkeit. Für diese Inter-

pretation spricht auch die Beobachtung, daß die Zirkon-Niob-Aktivität dann ebenfalls mit zunehmender Temperatur denselben Extraktionsverlust erleidet wie Ruthen, wenn bei hoher Nitratkonzentration die Säurestärke von 3 auf 0,05 n gesenkt wird (Abb. 6) ⁵²⁾. Wegen der gleichbleibenden Nitratkonzentration ist dieser Effekt nur mit der Hydrolyse des Zirkon und Niob in Zusammenhang zu bringen. Vermutlich wird in diesem Fall das TBP in ähnlicher Weise wie an das Ruthen über Wasserstoff-Brückenbindungen an die teilweise hydrolysierten Kationen gebunden. Durch erhöhte Temperatur wird diese Bindung wieder leicht getrennt und die organische Löslichkeit geht verloren.

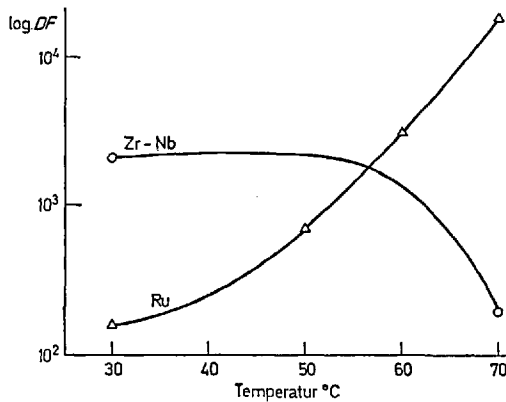


Abb. 5. Dekontaminationsfaktoren gegenüber Zirkon, Niob und Ruthen in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur unter den Bedingungen des 1. Cyclus im Purex-Prozeß (3n HNO₃) ⁵²⁾

Auch bei der Abtrennung des Plutoniums vom Uran ist eine erhöhte Betriebstemperatur von Vorteil. Die Rückextraktion, sowohl des Plutoniums als auch der verunreinigenden Spaltprodukte aus dem organischen Uranstrom, wird durch erhöhte Temperatur begünstigt. Für das Plutonium ergibt sich aus der verbesserten Rückextraktion die Möglichkeit, in der wäßrigen Phase die Konzentration zu erhöhen. Die gleichzeitige Verbesserung des Dekontaminationsfaktors für Uran geht zwar auf Kosten der Reinheit des Plutoniums. Dieser Umstand ist jedoch nicht sehr störend, weil durch den nachgeschalteten Anionenaustauscher noch eine genügend hohe Dekontaminationskapazität für Plutonium vorhanden ist (DF ca. 500). Der erhöhte Spaltproduktübergang, zusammen mit dem Plutonium in die wäßrige Phase, ist sogar ein willkommener Faktor

hinsichtlich der Betriebssicherheit. Bei der „späten“ Uran-Plutonium-Trennung ist ein wesentliches Argument für den vorgeschalteten Kodekontaminationszyclus das verminderte Aktivitätsrisiko im Uran-Strom.

Eine ähnliche Sicherheit wird auch durch die Plutonium-Abtrennung bei erhöhter Temperatur erreicht. Falls ein Aktivitätsdurchbruch im ersten Extraktor stattfindet, wird die Hauptmenge der Spaltprodukte im folgenden Extraktor, der an sich der Uran-Plutonium-Trennung dient, zusammen mit dem Plutonium wieder aus dem anteilmäßig sehr viel größeren und deshalb umständlicher zu recyclierenden Uran-Strom entfernt ⁵³⁾.

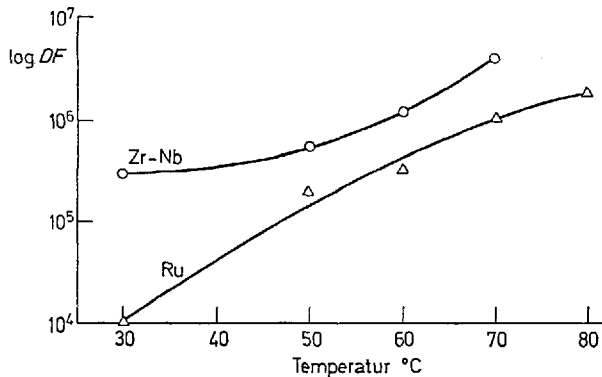


Abb. 6. Dekontaminationsfaktoren gegenüber Zirkon, Niob und Ruthen bei 0,05 n HNO₃ und 1,2 n Al(NO₃)₃ in Abhängigkeit von der Temperatur ⁵²⁾

Die Variante des Purex-Verfahrens mit erhöhter Betriebstemperatur gestaltet sich demnach folgendermaßen: (Abb. 7) Der erste Extraktionsschritt in der Extraktionsbatterie HA (Hot Extraktor A) erfolgt bei Normaltemperatur. Der Extraktion des Ruthens wird dabei durch erhöhte Salpetersäurekonzentration (3–4 n) in der Waschflüssigkeit entgegengewirkt. In der zweiten Extraktionsapparatur HS (Hot-Scrub-Extraktor) wird die Wäsche mit geringerer Salpetersäurekonzentration und 60° C Betriebstemperatur fortgesetzt. Die geringere Salpetersäurekonzentration begünstigt die Rückextraktion von Zirkon und Niob. Im selben Sinne wirkt die erhöhte Temperatur auf das Ruthen. Der nachfolgende Trennextraktor B arbeitet ebenfalls bei erhöhter Temperatur. Dadurch läßt sich die Plutonium-Konzentration in der wäßrigen Phase erhöhen und der Dekontaminationsfaktor des organischen Uran-Stromes auch im Falle eines Aktivitätsdurchbruches im HA Extraktor sicherstellen. Der wäßrige Plutoniumstrom wird anschließend im BS Extraktor (Scrub

des B-Extraktors) bei erhöhter Temperatur von mitgenommenen Uranresten befreit. Im C-Extraktor erfolgt, ebenfalls bei höherer Temperatur zur Gewinnung höherer Konzentrationen, schließlich die Rückextraktion des Urans.

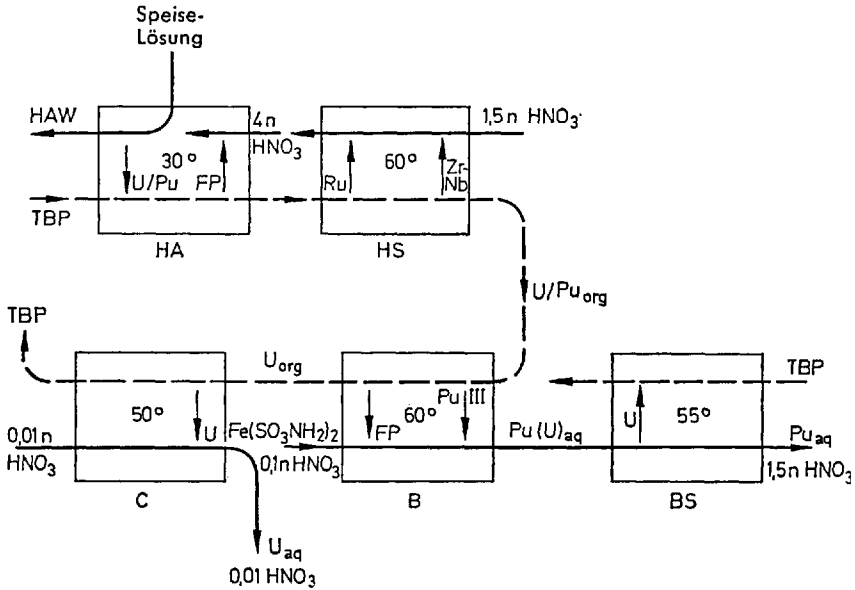


Abb. 7. Schema des Trenncyclus bei erhöhter Extraktionstemperatur. [HAW = hochaktiver Abfall (Waste), HA = Hot (hochaktiver) Extraktor A, HS = Hot-Scrub Extraktor-(Wäscher), B = Extraktor B, BS = Scrub Extraktor B, C = Extraktor C, FP = Spaltprodukte (Fission Products)]

Ein Vergleich der erzielbaren Dekontaminationsfaktoren zeigt, daß ein Trenncyclus mit erhöhter Temperatur für sich allein und nur mit etwa $\frac{2}{3}$ des apparativen Aufwandes ähnliche Werte erzielt wie ein 2-Cyclusprozeß (Trenncyclus + Reinigungscyclus) bei Normaltemperatur ⁵²⁾:

	DF-U	DF-Pu
1 Cyclus bei erhöhter Temperatur	10^6	$3 \cdot 10^5$
2 Cyclus bei Normaltemperatur	$4 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^6$

3. Zukünftige Verfahren

In den Forschungslaboratorien fast aller an der Entwicklung der Kernenergie beteiligten Länder werden seit Jahren mehr oder weniger intensive Versuche unternommen, neue Verfahren zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen zu entwickeln. Dabei wird versucht, Verfahren zu finden, die gegenüber dem Purex-Prozeß günstiger sind, sowohl im apparativen Aufwand als auch hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses.

a) Bessere Extraktionsmittel

Die bescheideneren Versuche zielen darauf ab, das bisherige Extraktionsmittel TBP durch ein besseres zu ersetzen. Seine allmähliche Zersetzung zu Dibutylphosphat (HDBP), Monobutylphosphat (H_2MBP) und Phosphat ist unter dem Einfluß hoher Strahlungs Dosen zweifellos ein Nachteil des TBP, weil diese Zersetzungsprodukte starke Komplexbildner für Uran und Plutonium sind und zu Produktverlusten führen ⁵⁴). Darüber hinaus wirkt HDBP stark extrahierend auf Zirkon und verschlechtert dadurch den Dekontaminationsfaktor ^{36,55,56}). Außerdem bildet H_2MBP und H_3PO_4 mit Zirkon schwerlösliche Niederschläge, die sich in der Phasengrenzfläche abscheiden und sowohl den Dekontaminationsfaktor verschlechtern als auch zu erhöhter Radiolyse des Extraktionsmittels Anlaß geben ⁵⁷).

Diese Schwächen sind jedoch nicht so gravierend, daß die Anwendung des TBP dadurch grundsätzlich infrage gestellt wäre ⁵⁸).

Ein besseres Extraktionsmittel als TBP müßte nicht nur frei von ungünstigen Radiolyseprodukten sein, sondern es müßte dazu auch die so vorteilhaften Eigenschaften des TBP wieder besitzen, nämlich die hohe Stabilität gegenüber konzentrierter Salpetersäure, die starke Aussalzwirkung, einen verschwindend geringen Dampfdruck, eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser und ein ausgezeichnet hydrodynamisches Verhalten ⁵⁹). Zweifellos gibt es Extraktionsmittel, die bessere Verteilungsfaktoren für Uran und Plutonium aufweisen als das TBP. Hohe Verteilungskoeffizienten sind für den technischen Einsatz jedoch nicht das Entscheidende, weil bei einem multiplikativen Verteilungsverfahren, das in der Regel angewendet wird, bereits Verteilungsfaktoren zwischen 2 und 10 genügen, um eine praktisch 100% ige Extraktionsausbeute zu erzielen.

Aber auch dann, wenn ein in allen Punkten besseres Extraktionsmittel gefunden sein sollte, entscheiden über den technischen Einsatz schließlich die wirtschaftlichen Gesichtspunkte. Ein charakteristisches Beispiel dafür ist die englische Wiederaufarbeitungsanlage Windscale-II ²⁷). Obwohl die Anlage Windscale-I mit Butex als Extraktionsmittel durchaus befriedigend gearbeitet hatte (bis auf die ungünstige Ruthen-Dekontamination), mußte aus Kostengründen das Butex dem TBP in der zweiten Anlage weichen ²⁷). Der Bedarf an Extraktionsmittel ist auch in einer technischen Wiederaufarbeitungsanlage nicht so groß, daß eine eigene Produktionsanlage für das Extraktionsmittel rentabel wäre. Aus diesem Grunde wird eine wirtschaftliche Wiederaufarbeitung auch in weiterer Zukunft auf ein einge-

führtes, kommerzielles Produkt zurückgreifen müssen, das primär wahrscheinlich anderen Zwecken dient als der Extraktion.

b) Unkonventionelle Prozesse und das „Aqua-Fluor-Verfahren“

Die Untersuchungen über Wiederaufbereitungsverfahren, die den wäßrigen Extraktionsprozeß durch ein anderes, nicht wäßriges Trennprinzip ersetzen sollen, konzentrieren sich besonders auf zwei Richtungen, nämlich auf Verflüchtigung der Fluoride von Uran und Plutonium und auf die pyrochemische Reinigung über Salz- oder Metallschmelzen.

Beide Methoden sind schon sehr weit ausgearbeitet. Die Literatur über beide Verfahren ist umfangreich, wie die Übersichtsartikel ⁶⁰⁻⁷⁰⁾ zeigen. Dadurch aber, daß in der Technik kein Zwang besteht, das bisherige wäßrige Verfahren aufzugeben, sind diese neuen, nichtwäßrigen Verfahren von vornherein einem Wirtschaftlichkeits-Vergleich mit dem eingeführten, wäßrigen Prozeß unterworfen. Vor einer Übernahme in die Technik müssen sie deshalb zumindest dieselbe Wirtschaftlichkeit und Betriebssicherheit garantieren wie das konventionelle Verfahren. Bei den unkonventionellen Methoden werden aber, wie es der Name schon sagt, zum Teil neuartige Techniken auf hochradioaktive Stoffe angewendet, die in ihrer Handhabung eine größere Betriebssicherheit erfordern als irgendwelche anderen Stoffe. Aus Sicherheitsgründen wird den unkonventionellen Prozessen von seiten der Techniker und Unternehmer deshalb schon mehr Zurückhaltung entgegengebracht, als es bei konventionellen Produktionsverfahren sonst der Fall wäre. Diese Umstände erschweren es jedem neuartigen Verfahren der Wiederaufarbeitung mehr, als es sonst vielleicht üblich ist, in der Industrie Fuß zu fassen.

Unter den „unkonventionellen Methoden“ der Wiederaufarbeitung ist der von General Electric projektierte „Aqua-Fluor-Prozeß“ das „fortschrittlichste“ Verfahren, das in der Technik zur Verwirklichung kommen soll ⁷¹⁾ (Abb. 8). Dieses Verfahren besitzt jedoch im ersten Verfahrensschritt ebenfalls einen Purex-Kodekontaminationscyclus. Daran schließt, nach Konzentrierung der Lösung und Einstellung auf 7n HNO₃, eine Plutonium-Abtrennung mittels Anionenaustauscher an. Das Plutonium-Eluat wird durch Eindampfen noch auf 250 g Pu/l konzentriert. Die Prozeßlösung wird dann reduziert, um Neptunium(IV) einzustellen,

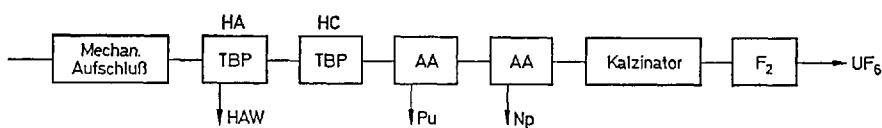


Abb. 8. Prinzipschema des Aqua-Fluor-Prozesses ⁷¹⁾. Abkürzungen siehe Abb. 7 und Tabelle 2

dessen Isolierung über einen anschließenden Anionenaustauscher folgt. Anschließend wird die Uran-haltige Prozeßlösung eingedampft, dann in einem Fließbett bei 350°C mit Heißdampf zu UO_3 calciniert. In einem Fluorinator folgt bei 350 bis 400°C mit elementarem Fluor die Umwandlung des Uranoxids in flüchtiges UF_6 . Zur weiteren Reinigung wird das Uranhexafluorid noch über eine NaF -Adsorptionssäule, dann durch eine einstufige Destillation und über ein MgF_2 -Adsorptionsfilter schließlich der fraktionierten Destillation zugeführt.

Also erst nachdem sowohl die Hauptmenge der Spaltprodukte als auch das Plutonium und Neptunium abgetrennt sind, folgt die „fortschrittliche“ Fluorid-Verflüchtigung des Urans mit entsprechenden Reinigungsschritten für das Uranhexafluorid.

Bemerkenswert sind die Gesichtspunkte, die zum Fließbild des Aqua-Fluor-Prozesses in dieser Form geführt haben ⁷²⁾. Hier zeigen sich besonders deutlich die Voraussetzungen, die ein neues Verfahren zu erfüllen hat, noch ehe über seine Wirtschaftlichkeit im Detail diskutiert wird:

1. Die Möglichkeit der zuverlässigen Analysennahme für eine genaue Durchsatzkontrolle und Bilanzierung des eingebrachten Spaltstoffs und zur genauen Feststellung des Abbrandes. (Beide Größen, Spaltstoffgehalt und Abbrand, stellen die Abrechnungsbasis bei der Wiederaufarbeitung dar.)

2. Vollständige Rückgewinnung ($> 98\%$) des Plutoniums, Urans und Neptuniums aufgrund des hohen Materialwertes dieser Stoffe.

3. Erhaltung der Isotopenzusammensetzung des Materials (betrifft ebenfalls den Wert des Urans und Plutoniums).

4. Zuverlässiger zeitlicher Betriebsablauf aus Gründen der Wirtschaftlichkeit des gesamten Brennstoffkreislaufes.

Diese Grundvoraussetzung für eine wirtschaftliche Wiederaufarbeitung konnte ein Gesamt-Fluorierungs-Prozeß nicht erfüllen, sondern erst der wesentlich abgewandelte Aqua-Fluor-Prozeß ⁷²⁾.

V. Entwicklungsprobleme der wäßrigen Wiederaufarbeitung

Die zukünftigen Aufgaben der Wiederaufarbeitung von Uran-Plutonium-Brennstoffen werden bestimmt von der Entwicklung der Kraftwerksreaktoren. Die Probleme lassen sich dabei in folgende zwei Gruppen klassifizieren:

1. Die zukünftige, chemische Form der Kernbrennstoffe (Plutonium-Gehalt, Oxide, Carbide etc.).

2. Der zukünftige Spaltprodukt-Gehalt aufgrund der Leistungsdichte, des nuklearen Abbrandes und der Kühlzeit der Brennstäbe.

1. Die chemische Form des Brennstoffs bei zukünftigen Uran-Plutonium-Reaktoren

Die Entwicklung tendiert einerseits zu Brennelementen mit höherem Plutoniumgehalt und andererseits von den jetzigen Oxiden zu den Carbiden. Der höhere Plutoniumgehalt hat zwei Motive: in Leichtwasser-Reaktoren kann das Uran-235 durch Kraftwerksplutonium ersetzt werden. Das führt zu Brennelementen mit einem Gehalt von einigen Prozenten an Plutonium.

Bei Schnellen Brutreaktoren wird das Plutonium zu einer grundsätzlichen Notwendigkeit. Der Plutonium-Gehalt wird dort zwischen 10% und 20% liegen.

Der Grund für das Bestreben, von den Oxiden des Urans und Plutoniums zu den Carbiden überzugehen, liegt in der höheren Wärmeleitfähigkeit der Carbide. Bei erhöhter Wärmeleitfähigkeit läßt sich die Leistungsdichte im Brennstab steigern und damit auch die Wirtschaftlichkeit der Energiegewinnung. Der unmittelbaren Verwendung der Carbide stehen die geringen Homogenitätsbreiten im Phasendiagramm entgegen, die bei höherem Abbrand Phasenumwandlungen und Kohlenstoffausscheidungen zur Folge hätten. Weiterhin bringen die Carbide durch die Möglichkeit einer chemischen Reaktion mit dem Kühlmittel ein erhöhtes Betriebsrisiko im Falle eines defekten Brennelementes mit sich.

a) Der erhöhte Plutonium-Gehalt

α) Die Brennstoff-Auflösung

PuO_2 ist in verdünnter und auch konzentrierter Salpetersäure unlöslich. Durch Zugabe von Fluorid als Komplexbildner kann eine Auflösung erreicht werden. Im technischen Betrieb ist die Verwendung von Fluorid wegen der erhöhten Korrosion jedoch nicht erwünscht. Um rostfreien Stahl als Werkstoff verwenden zu können, ist reine Salpetersäure notwendig. Untersuchungen an unbestrahlten PuO_2/UO_2 -Proben haben gezeigt ^{73,74}), daß eine relativ gute Auflösung des Plutoniumoxids erreicht werden kann, wenn durch eine vorausgegangene Sinterung das Gemenge aus PuO_2 und UO_2 in eine homogene Mischkristallphase überführt worden ist. Bei bestrahlten Proben soll, offenbar durch die erhebliche Störung der Gitterstruktur mit einer erhöhten Löslichkeit des Plutoniumoxids in Salpetersäure zu rechnen sein ⁷⁵).

β) Die Extraktion

Auch bei der Extraktion ergeben sich durch den Verdrängungseffekt des Urans (vgl. Abb. 3, II/2) mit steigender Plutoniumkonzentration zusätzliche Schwierigkeiten ^{76,77}). Bei einer einstufigen Extraktion der

Uran-Plutonium-Lösung würde der Verdrängungseffekt zu einer ungenügenden Plutonium-Extraktion und damit zu einem Verlust an Plutonium führen. Bei der technischen Mehrstufenextraktion wird die Speiselösung dem Mischabsetzer oder der Extraktionskolonne ungefähr in der Mitte zugeführt (vgl. Abb. 9). Durch den Verdrängungseffekt nimmt das Plutonium am Speisepunkt aber nicht in vollem Maße an der Extraktion teil, sondern wird mit der wäßrigen Phase zum Uran-ärmeren Teil des Extraktionsapparates geführt, um dort in die noch wenig beladene, organische Phase überzutreten. Wenn diese organische Plutonium-Lösung dann durch das Gegenstromverfahren den Speisepunkt erreicht, wird das Plutonium durch das Uran wieder in die wäßrige Phase zurückgedrängt und wandert mit dem frisch hinzugekommenen Plutonium erneut in den Uran-ärmeren Teil der Extraktionsanlage. Durch diesen Kreislauf konzentriert sich das Plutonium in einem Teil der Extraktionsanlage auf und kann ein nukleares Kritikalitätsrisiko hervorrufen, Abb. 9 ⁷⁸⁾, (vgl. auch IV, 1 a, δ).

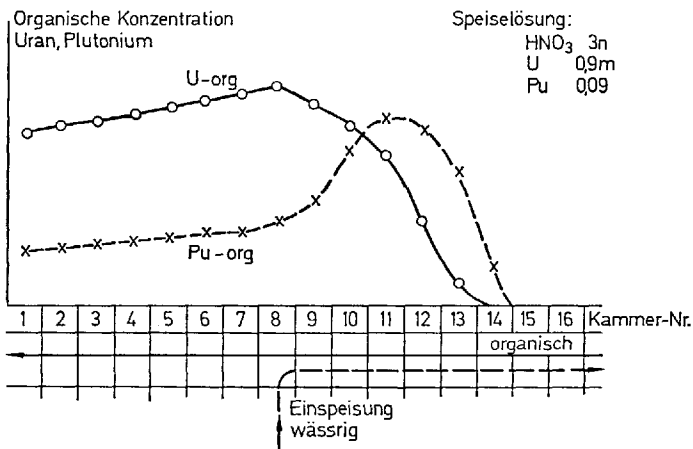


Abb. 9. Verteilungsprofil des Plutoniums und Urans bei der Ko-Extraktion in einem multiplikativen Verteilungsverfahren

Diese Gefahr besteht besonders im ersten Extraktionsapparat der Wiederaufarbeitungsanlage, weil hier noch der ungeteilte Prozeßstrom einen hohen Durchsatz erfordert und der Apparat aus diesem Grunde in der Regel nicht kritikalitätssicher dimensioniert ist.

γ) Die Uran-Plutonium-Trennung

Die extraktive Uran-Plutonium-Trennung gelingt durch Reduktion des Plutonium(IV) und -(VI) zu Plutonium(III) mittels Fe^{2+} oder U^{4+} . Wie in Abschnitt III/3 erläutert worden ist, braucht eine vollständige Plutoniumreduktion einen mehrfach äquivalenten Überschuß des Reduktionsmittels. Ein Anstieg des Plutonium-Gehaltes auf 10–20%, wie es beim Schnellen Brüter geplant ist, würde dementsprechend einen Bedarf an Reduktionsmitteln erfordern, der in der Größenordnung des Produktstromes liegt. Aus diesem Grunde kann Eisen(II) zumindest für Brüter-Brennstoff nicht mehr verwendet werden, wenn nicht eine erhebliche Überdimensionierung der entsprechenden Anlageteile, eine zusätzliche Plutonium-Eisen-Trennung und eine aufwendige Lagerung von Plutonium-kontaminiertem Eisen in Kauf genommen werden soll. Aber auch Uran(IV) ist wegen der großen erforderlichen Mengen kein ideales Reduktionsmittel mehr. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, dieses Problem ohne substantiell ins Gewicht fallende Reduktionsmittel zu lösen. In Oak Ridge wurde dazu eine katalytische Reduktion des Plutoniums in der organischen Phase mit Wasserstoff-Gas und einem Platin-katalysator entwickelt ⁷⁹⁾. In Karlsruhe gelang im Labormaßstab die elektrolytische Reduktion des Plutoniums aus der organischen Phase.

δ) Kritikalität

Ein erhöhter Plutoniumgehalt im Brennstoff bringt das Problem der nuklearen Kritikalität stärker in den Vordergrund, als bei der Wiederaufarbeitung von reinen Uran-Brennstoffen. Das liegt darin begründet, daß in wäßriger Lösung oder Suspension die minimal kritische Masse für Plutonium mit 520 Gramm beträchtlich geringer ist als die von Uran-235, die 820 Gramm beträgt. Dazu kommt, daß bei einer Ausfällung des Plutoniums weitgehend das reine spaltbare Material angehäuft wird, während beim Uran eine Verdünnung durch Uran-238 um mehr als den Faktor zwanzig besteht. Darüber hinaus erfolgt beim Plutonium aus chemischen Gründen eine Materialanhäufung leichter als beim Uran: z. B. durch ungelöstes PuO_2 bei der Auflösung ⁷³⁾, bei Säurekonzentrationen unter 1,5 n durch Ausfällung von Plutonium-hydroxid („Polymer“) ⁸¹⁾, während des Extraktionsvorganges durch Rezirkulation ⁷⁸⁾ oder als Niederschlag mit den Abbauprodukten des TBP ⁸²⁾.

Grundsätzlich gibt es drei Möglichkeiten, die Kritikalitätssicherheit in einer chemischen Anlage zu gewährleisten: Begrenzung der Masse des spaltbaren Materials oder des Volumens, das die spaltbare Masse einnimmt, Begrenzung der Konzentration des spaltbaren Materials und schließlich Begrenzung der Apparatedimension, in der das spaltbare Material verarbeitet wird (geometrische Kontrolle). Wegen des erforderlichen Durch-

satzes scheidet bei technischen Anlagen die Massenkontrolle und Volumenkontrolle aus. Bei den bisher gebräuchlichen Extraktionsapparaturen (Mischabsetzern und Extraktionskolonnen) läßt sich auch die geometrische Kontrolle nicht ohne erhebliche Kapazitätsbeschränkung einführen: Für Plutonium-, „Polymer“ (Hydrolysat) beträgt die minimal kritische Schichtdicke 4,4 cm und der minimal kritische Zylinderdurchmesser 13,1 cm. Für geometrisch sichere Apparate sind 10% bis 30% kleinere Dimensionen zu wählen, so daß geometrisch sichere Anlagen nur Apparate und Behälter mit verhältnismäßig kleiner Dimension besitzen. In technischen Anlagen ist es üblich, nukleare Kritikalität durch Ausüben von Konzentrationskontrollen zu verhindern ⁸³⁾. Dazu sind allerdings sehr zuverlässige und strenge Kontrollen über alle Prozeßströme erforderlich ^{84,85)}. Zusammenfassende Darstellungen über das Problem der nuclearen Kritikalität in chemischen Anlagen sind an anderer Stelle gegeben ^{86,87,88)}.

b) Carbidge Brennstoffe

Obwohl sich die Uran- und Plutoniumkarbide und auch die Mischkarbide beider Elemente vollständig in 2 bis 16 normaler Salpetersäure auflösen, ist dieser Auflösenvorgang nicht als Vorstufe für den Purex-Prozeß anwendbar ^{89,90)}. Sowohl an unbestrahlten als bestrahlten Proben zeigte sich, daß 30—50 % des Carbidgekohlenstoffs zu organischen Säuren (Oxalsäure, Melitsäure usw.) hydrolysiert, wodurch der anschließende Extraktionsprozeß entweder durch Emulsionsbildung oder durch Komplexbildung in der organischen Phase gestört wird. Aus diesem Grunde muß zumindest ein Oxidationsschritt in Form von längerem Kochen der Lösung mit Salpetersäure oder KMnO_4 dem Extraktionsvorgang vorausgehen.

Eine Variante des einfachen Lösungsvorgangs ist die normale Hydrolyse bei 100° C mit anschließender Auflösung der Oxide in Salpetersäure.

Dabei treten jedoch durch die Hydrolyseprodukte des Carbidgekohlenstoffs dieselben Schwierigkeiten auf, wie beim normalen Löseprozeß in Salpetersäure. Bestrahlte Carbidge zeigten sogar eine Passivierung gegenüber der 100° Hydrolyse ⁸⁹⁾, so daß dieses Verfahren kaum zu einer technischen Anwendung kommen wird.

Mit gutem Erfolg ist bisher die *Pyro-Hydrolyse* mit Heißdampf von 750° C zum Aufschluß der Carbidge angewendet worden. Dabei entstehen H_2 , CO_2 und CO als gasförmige Reaktionsprodukte, die bei bestrahlten Kernbrennstoffen auch die Spalt-Edelgase und einen Teil des Spalt-Jods mitführen ⁹⁰⁾. Bei der anschließenden Extraktion der aufgelösten Oxide soll der störende Einfluß des Restkohlenstoffs in Form organischer Reaktionsprodukte nur geringfügig sein. Das Verfahren wurde sowohl an bestrahlten wie unbestrahlten Proben mit Erfolg getestet ⁸⁹⁾. Es bleibt

jedoch die Frage offen, ob das oxidische Hydrolyse-Produkt des Plutoniums auch in technischem Maßstab in jedem Fall zuverlässig in HNO_3 lösbar ist.

Weiterhin besteht noch die Möglichkeit des oxidierenden Aufschlusses von Carbiden mit Luft oder Luft-Sauerstoff bei erhöhter Temperatur. Über die technische Verwendbarkeit dieses Verfahrens ist jedoch noch weniger bekannt ⁹¹⁾.

Wenn die Carbide einmal in Salpetersäure gelöst und die Hydrolyseprodukte des Kohlenstoffs eliminiert worden sind, ergeben sich für den weiteren Prozeßablauf keine zusätzlichen Schwierigkeiten mehr.

2. Abbrand, spezifische Stabileistung und Kühlzeit zukünftiger Brennstäbe

Von den technischen Reaktordaten bestimmt die spezifische Leistung während des Reaktorbetriebes (kW/kg) und der Abbrand des spaltbaren Materials, die Konzentration und Radioaktivität der Spaltprodukte bei der Wiederaufarbeitung. Die spezifische Stabileistung ist ein Maß für die räumliche Dichte, mit der die Spaltprodukte erzeugt werden; der Abbrand ist ein Maß für die Gesamtmenge der vorliegenden Spaltprodukte. Die gebräuchliche Dimension für den Abbrand ist 1 MWd pro kg oder pro Tonne (1 MWd entspricht der Spaltung von ca. 1 g U-235, (genau 1,054 g) d.h. 10 MWd/kg ist äquivalent ca. 1% Abbrand).

Konventionelle Siede- und Druckwasserreaktoren arbeiten heute bei spezifischen Leistungen von 15 und 25 kW/kg (U + Pu) und mit Abbränden von 20–25 MWd/kg ³⁾. Im Bestreben, die Wirtschaftlichkeit zu steigern, dürfte die Entwicklung bei Leichtwasserreaktoren auf spezifische Leistungen von 30–40 kW/kg und auf Abbrände von 30–40 MWd/kg ansteigen ⁹²⁾.

Bei den zukünftigen Schnellen Brutreaktoren, so ist heute die Ansicht, sollen die Brennelemente des Reaktorkerns und des radialen Brutmantels gemeinsam aufgearbeitet werden ^{83,93)}. Die über beide Brennelementtypen gemittelten Abbrände und spezifische Stabileistungen liegen in derselben Größenordnung wie die genannten Werte für die zukünftigen Leichtwasserreaktoren ³⁾. Für eine realistische Beurteilung der entstehenden Schwierigkeiten sind jedoch die Brennelementeinheiten, d.h. die Verhältnisse bei einem zentralen Brennstab in Rechnung zu setzen. Der Abbrand des Schnellen Brütters soll maximal 100 bis 110 MWd/kg, im Mittel über die gesamte Kernzone ca. 80 MWd/kg erreichen. Ein zentrales Brennelement enthält jedoch nicht nur das Material des Reaktorkerns, sondern $\frac{2}{3}$ des Brennstabes am oberen und unteren Ende haben Anteil an der Mantelzone, die durch einen Abbrand von nur rund 5 MWd/kg gekennzeichnet ist. Als mittleren Abbrand über den gesamten Stab ergeben sich damit 50–55 MWd/kg, d.h. 5 bis 6% Abbrand innerhalb eines zentralen

Stabes und eine mittlere spezifische Leistung zur Zeit der Entnahme des Brennelements von 100 bis 120 kW/kg. Der daraus resultierende, verhältnismäßig hohe Gehalt an radioaktiven Spaltprodukten hat verschiedenartige Folgen, die sich beim Transport, beim Aufschlußverfahren und beim Extraktionsprozeß auswirken.

a) Nachwärmeleistung

Der radioaktive Zerfall der Spaltprodukte hat eine Wärmeentwicklung im Brennstab zur Folge. Bei thermischen Reaktoren liegt diese Nachwärmeleistung in der Größenordnung von 10 W/kg Brennstoff und bedarf noch nicht der künstlichen Kühlung. Bei den Schnellen Brutreaktoren jedoch steigt die Nachwärmeleistung lokal im Stabbereich des Reaktorkerns auf 100–200 W/g an. Diese Wärmeentwicklung ist so hoch, daß eine künstliche Kühlung notwendig wird, und zwar sowohl während der Lagerung und dem Transport, als möglicherweise auch während der Brennelementzerlegung ⁹⁴⁾.

b) Der Löseprozeß

Beim Auflösevorgang ist allein schon durch die Selbsterhitzung aufgrund der radioaktiven Zerfallswärme, eine gesteigerte Auflösegeschwindigkeit zu erwarten. Der dadurch rasch anschwellende Auflösevorgang wurde schon ab 0,5% Abbrand beobachtet ⁷⁵⁾. Problematisch kann in diesem Zusammenhang die rasche Freisetzung der radioaktiven Spaltgase werden, weil dadurch ein entsprechend wirksames Abgasreinigungssystem erforderlich ist.

Als eine unerwartete Folge des hohen Abbrandes wurde beim Auflösen oxidischer Brennelemente ein feiner metallischer Rückstand gefunden, der aus einer Legierung der Spaltelemente Molybdän, Zirkon, Ruthen, Palladium und Technetium besteht und auch geringe Mengen Uran und Plutonium enthält ⁹⁵⁾. Die Ursache dieser selektiven Abscheidung einzelner Spaltprodukte in metallischer Form ist noch ungeklärt. Möglicherweise findet die Anreicherung während des Reaktorbetriebes in einer Art Transportreaktion unter Mitwirkung des Spaltjods statt. Die hohe spezifische Aktivität (ca. 1500 Ci/g) und Wärmeabgabe (ca. 4 W/g) erfordert die Abtrennung dieser Partikel vor dem Extraktionsprozeß.

c) Der Extraktionsprozeß

Die Erhöhung der Stabileistung oder des Abbrandes wirken sich nicht im gleichen Maße auf den erforderlichen Dekontaminationsfaktor aus. Die Spaltproduktaktivität steigt bei Erhöhung der Leistungsdichte stärker an als bei Spaltungs-äquivalenter Zunahme des Abbrandes. Bei höherer Leistungsdichte wird bei gleicher Gesamtzahl an Spaltungen

die Bestrahlungszeit entsprechend kürzer. Dadurch tragen früher gebildete und noch nicht zerfallene Spaltprodukte einen zusätzlichen Teil bei zur Gesamtaktivität. Abb. 10 gibt die notwendigen Dekontaminationsfaktoren in Abhängigkeit verschiedener Leistungsdichten und verschiedener Abbrände bei 30 und 100 Tagen Abklingzeit wieder. Diese Angaben beruhen auf berechneten Spaltprodukt-Aktivitäten ⁹⁶⁾ der thermischen Uran-235 Spaltung. Als Ziel der Dekontamination wurde dabei die β -Aktivität des natürlichen Urans im Gleichgewicht mit seinen kurzlebigen Folgeprodukten UX₁, UX₂, UZ und UY von $0,6 \cdot 10^{-6}$ β -Ci/g angenommen.

Eine strenge Berechnung des Dekontaminationsfaktors, der mit einem gewählten Extraktionsschema zu erreichen ist, kann nicht durchgeführt werden, weil die Ionen der Spaltnuklide Ruthen, Zirkon und Niob während des Extraktionsvorganges chemische Umwandlungen erfahren, wodurch sich ihre Extraktionseigenschaften ändern. Es kann aber ein Vergleich gezogen werden mit Angaben, die in der Praxis gewonnen worden sind. Tabelle 3 zeigt die erreichten Dekontaminationsfaktoren bei verschiedenen Cyclenkombinationen im Purex-Prozeß.

Aufgrund dieser allgemeinen Daten läßt sich damit rechnen, daß ein Purex-Prozeß mit 3 Cyclen oder mit 2 Cyclen und erhöhter Arbeitstemperatur auch die in Zukunft anfallenden Brennelemente befriedigend kontaminieren wird.

Bei der Aufarbeitung von Materialprüf-Reaktoren sind wegen der hohen spezifischen Leistung von mehreren tausend kW/kg und Abbränden von

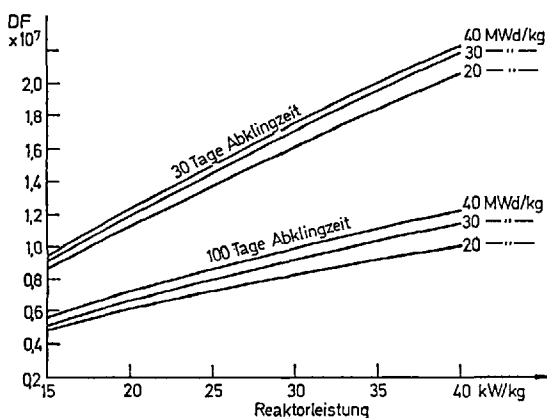


Abb. 10. Notwendige Dekontaminationsfaktoren für Uran und Plutonium gegenüber natürlichem Uran ($0,67 \cdot 10^{-3}$ Ci/kg) in Abhängigkeit von Reaktorleistung und Abbrand für 30 und 100 Tage Abklingzeit. Berechnet auf Grund der Aktivitätsangaben von Blomeke und Todd ⁹⁶⁾

Tabelle 3. Dekontaminationsfaktoren beim Purex-Prozeß nach verschiedenen Arbeitsverfahren ^{52,94)}

Purex-Prozeß	Uran DF	Plutonium DF
3 Cyclen	$1,6 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^7$
2 Cyclen + Silikagel und Anionenaustauscher	$4 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^7$
1 Cyclus bei erhöhter Temperatur + Anionenaustauscher und Silikagel	10^6	$3 \cdot 10^5$

hundert MWd/kg und mehr schon heute Dekontaminationsfaktoren von 10^8 notwendig. In einem Zwei-Cyclen-Prozeß mit erhöhter Betriebstemperatur soll für diesen Fall auch ein Dekontaminationsfaktor von $2 \cdot 10^8$ zu erreichen sein ⁹⁸⁾. Allerdings ist dazu im ersten Extraktor ein Säureunterschluß notwendig, um die Zirkon-Niob-Extraktion von vornherein zu unterdrücken. Bei einem höheren Plutoniumgehalt wäre diese Arbeitsweise wegen der Hydrolyse des Plutoniums nicht anwendbar. Andererseits kann daraus aber geschlossen werden, daß bei der Wiederaufarbeitung schneller Brutreaktoren, wenn DF-Faktoren von 10^8 erforderlich werden, grundsätzlich doch die Möglichkeit besteht, durch Kombination eines Zwei-Cyclen-Prozesses mit erhöhter Betriebstemperatur und Vorschaltung eines Kodekontaminationscyclus diese Werte zu erreichen. Schwierigkeiten werden allerdings die Spaltelemente Zirkon-Niob und vor allem Ruthen bereiten, dessen Spaltausbeute bei Plutonium-239 mit schnellen Neutronen von 0,38 auf 6,35% steigt ⁹⁹⁾. Die Komplexchemie und das Extraktionsverhalten dieser Elemente ist deshalb ein aktuelles und technisch wichtiges Forschungsgebiet im Zusammenhang mit der Wiederaufarbeitung.

d) Das Radiolyseproblem

Die mit steigendem Abbrand erforderlichen Dekontaminationsfaktoren dürfen jedoch nicht nur von der Leistungsfähigkeit eines Fließbildes her diskutiert werden. Einen besonderen Faktor nimmt dabei die mit steigender Spaltproduktaktivität ansteigende, radiolytische Zersetzung des Lösungsmittels ein ¹⁰⁰⁾.

Die Folgen der Lösungsmittelradiolyse lassen sich grob in ein temporäres und ein bleibendes Erscheinungsbild unterteilen. Die temporäre

Erscheinung wird der TBP-Zersetzung zugeordnet, deren Produkte sich durch eine alkalische Lösungsmittelwäsche beseitigen lassen. Die Radiolyse des Verdünnungsmittels dagegen führt zu organischen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, die nicht von der alkalischen Wäsche beseitigt werden und sich im Lösungsmittel aufbauen.

α) Die TBP-Zersetzung

Die TBP-Zersetzung geht stufenweise über HDBP und H_2MBP zu H_3PO_4 vor sich. Den überwiegenden Teil der Zersetzungsprodukte stellt in der Regel das HDBP ^{101,102}). Die Bildungsrate des Di-butylphosphats wird neben der ionisierenden Dosisleistung auch noch von der Salpetersäurekonzentration, dem Urangehalt und dem Verdünnungsmittel beeinflusst ^{103,104}). Außerdem hat auch Sauerstoff einen starken Einfluß auf die HDBP-Bildung; damit ist auch der Einfluß der Rührintensität auf den Radiolysevorgang zu erklären ¹⁰⁵).

Die schädliche Wirkung des HDBP beruht auf einer Komplexbildung mit Uran(VI), Plutonium(IV), Zirkon und Niob ^{36,55,56,57,101,106,107,108}). Die Komplexbildung mit Uran und Plutonium verhindert die Rückextraktion dieser Elemente, während die Komplexbildung mit Zirkon die Extraktion des Zirkons begünstigt und bei höheren Konzentrationen zur Ausfällung führt ^{57,109}). Die Reihenfolge der Komplexbildungsstärke ¹¹⁰) ist: $Zr > Pu(IV) > U(VI) > Nb$.

Das Ruthen soll durch HDBP nicht beeinflusst werden ¹¹¹).

Trotz der stärkeren Komplexbildung des Zirkons und Plutoniums werden diese Elemente durch den Überschuß an Uran aus dem HDBP-Komplex verdrängt, so daß als erste Folge der TBP-Radiolyse Uranverluste eintreten. Bei Brüter-Brennstoffen ist wegen des Plutoniumanteils von 10%–20% bei der zu erwartenden Strahlenbelastung von 1 Wh/l auch mit erheblichen Plutoniumverlusten zu rechnen.

Auch eine alkalische Lösungsmittelwäsche ist dann nicht in der Lage, diese Plutoniumkomplexe vollständig zu zersetzen ¹⁰⁵). Eine zusätzliche Anwendung von Fluorid bei der alkalischen Wäsche ist dazu notwendig. Am besten sind die Plutoniumverluste mit einer reduzierenden Rückextraktion zu unterbinden. Auch bei hochplutoniumhaltigen Brüterbrennstoffen lassen sich die Plutoniumverluste dann auf weniger als 0,02% erniedrigen ¹¹²).

Zur Verbesserung des Dekontaminationsfaktors gegenüber Zirkon ist naheliegend, der Prozeßlösung inaktives Zirkon zuzusetzen ¹⁰¹). Dieser Vorschlag hat in der Technik jedoch keinen Eingang gefunden.

Besonders störend für den Prozeßablauf sind die bei höheren Dosisleistungen auftretenden Zirkonausfällungen, die sich an der Phasengrenzfläche ansammeln. Es besteht der Vorschlag, diese Niederschläge durch eine dosierte Zugabe von Fluorid-Ionen zu verhindern ⁵⁷). Probleme

matisch dabei bleibt, wie die gleichzeitige Komplexbildung des Plutoniums und die damit verbundenen Plutoniumverluste sicher vermieden werden.

β) Lösungsmittelzerersetzung

Bei den organischen Verdünnungsmitteln besteht hinsichtlich der thermischen und radiolytischen Zersetzung folgende Stabilitätsreihe: n-Paraffine > Iso-Paraffine > Naphtene > Olefine ^{104,113,114,115}. Bemerkenswert ist die Erfahrung, daß die TBP-Zersetzung zunimmt mit steigender Stabilität des Verdünnungsmittels ^{104,110}. Offenbar wirkt ein Energieleitungsmechanismus, der die Strahlungsenergie an der bindungsmäßig schwächsten Stelle des Systems zur Wirkung bringt. Aromatische Kohlenwasserstoffe wären deshalb als besonders geeignete Schutzreagenzien für das TBP anzusehen ^{116,119}. Ihr Einsatz in technischen Anlagen wird jedoch wegen der Gefahr von Nitrierungsreaktionen vermieden.

Die Auswirkung der Lösungsmittelradiolyse besteht zum wesentlichen Teil in einer Verschlechterung des Dekontaminationsfaktors gegenüber Zirkon. Über den Einfluß auf das Spaltruthen besteht keine übereinstimmende Meinung ^{110,117,118}.

Die primären radiolytischen Zersetzungsprodukte sind Nitro- und Carbonylverbindungen, Carbonsäuren, Nitratester etc. Keines dieser primären Oxidations- oder Nitrierungsprodukte zeigt jedoch die störende Komplexbildungseigenschaft gegenüber Zirkon ¹¹³.

Auf die störende Wirkung durch ein Sekundärprodukt weist auch der zeitliche Bildungsablauf hin. Der Komplexbildner wächst nicht linear wie die Primärprodukte an, sondern mit einer zeitlichen Verzögerung ¹¹⁰. Am deutlichsten kommt die sekundäre Bildung in der Beobachtung zum Ausdruck, daß der Aufbau des Komplexbildners auch noch nach Beendigung der Bestrahlung weiterhin zunimmt ¹⁰⁵. Auf diese Tatsache stützt sich die Hoffnung, den Entstehungsprozeß des störenden Komplexbildners eines Tages hemmend beeinflussen zu können.

Über die chemische Konstitution dieses unbekannten Radiolyseproduktes bestehen nur Vermutungen, die sich auf die Hydroxamsäurekonfiguration-COHNHO konzentrieren ^{113,114,115}. Die sicheren experimentellen Belege dafür stehen jedoch noch aus.

Zur Beseitigung der Radiolyseprodukte wird in den technischen Anlagen das Lösungsmittel in der Regel einer alkalischen Wäsche (Na_2CO_3 , NaOH) unterzogen. In einzelnen Fällen sind auch oxidierende (KMnO_4) oder saure (HNO_3)-Wäschen versucht worden ¹¹⁰. In erster Linie werden dadurch aber nur die Zersetzungsprodukte des TBP erfaßt und die DBP-Komplexe der Spaltprodukte zerlegt. Als besonders wirksame effektive Extraktionsmittel für die störenden Komplexbildner haben sich Alkanolamine erwiesen ^{113,115,117,120}. In der Technik sind sie jedoch aus Kostengründen bisher nicht eingesetzt worden.

γ) Die voraussichtliche Situation der Zukunft

Die radiolytische Zersetzung des organischen Extraktionsmittels ist lange Zeit als das schwerwiegendste Argument gegen eine Wiederaufarbeitung fortgeschrittener Kraftwerksreaktoren mit dem Purex-Prozeß angesehen worden. Zum Teil ging diese Meinung zurück auf die amerikanischen Erfahrungen bis 1958 ¹²¹⁾. Andere Untersuchungen bestätigten außerdem diese Meinung ^{122,123)}. Eine kritische Überprüfung dieser Ergebnisse in jüngster Zeit ⁵⁸⁾ hat jedoch gezeigt, daß den früheren Angaben teilweise eine Fehlinterpretation zugrunde lag und teilweise die experimentellen Dosen viel zu hoch gelegt worden waren, um sie mit den realen Gegebenheiten bei der Wiederaufarbeitung vergleichen zu können. Die maximale Dosisleistung wird in Zukunft voraussichtlich bei den Brennelementen der Schnellen Brutreaktoren auftreten. Die auf das Extraktionsmittel wirkende Dosisleistung wird dabei in der Größenordnung von wenigen Wh/l liegen ^{58,83,124,125,126)}. Radioaktive Proben mit derartigen Dosisleistungen sind von TBP-Lösungen bisher schon mehrmals verarbeitet worden ^{117,127,128)}. Deshalb dürfte auch in Zukunft die Radiolyse des Extraktionsmittels nicht mehr als der Engpaß in der Anwendung des Purex-Prozesses gesehen werden. Sollten sich trotzdem Schwierigkeiten einstellen, so besteht noch die apparative Möglichkeit, die Strahlenbelastung des Extraktionsmittels durch Verkürzung der Kontaktzeit wesentlich zu erniedrigen. Die Verweilzeit pro Extraktionsstufe in den herkömmlichen Mischabsetzern beträgt einige Minuten. In Schnellextraktoren wird diese Zeit auf wenige Sekunden verkürzt. Geeignete Schnellextraktoren wurden in den USA (Savannah-River, Oak Ridge) und in Karlsruhe entwickelt und erprobt ¹²⁹⁻¹³⁶⁾.

Die konventionellen Schnellextraktoren (Podbielniak, Luwesta) sind aus Gründen der Kritikalität in Wiederaufarbeitungsanlagen nicht zu verwenden.

e) Das Abgasproblem

Mit steigendem Abbrand und zunehmender Leistungsdichte der Reaktoren tritt das Problem der radioaktiven Abgase Krypton-85, Tritium und Jod-131 (sowie Xe-133 und Jod-129) in den Vordergrund.

α) Krypton-85 (Xe-133)

In einem thermischen Reaktor werden 4450 Ci Kr-85 erzeugt pro 10000 MWd Abbrand. Bei Schnellen Reaktoren entstehen wegen der geringeren Spaltausbeute ⁹⁹⁾ nur 1130 Ci Kr-85 pro 10000 MWd. Dementsprechend fallen in einer Wiederaufarbeitungsanlage mit 1 Tonne Tageskapazität je nach Abbrand der Brennelemente Kr-85 Aktivitäten an, wie sie Tabelle 4 zeigt. Eine Gegenüberstellung der anfallenden Mengen und der maximal zulässigen Emissionsmenge ¹³⁷⁾ läßt erkennen, daß auch in Zukunft die

pro Arbeitstag anfallenden Kr-85 Mengen kein grundsätzliches Problem bei ihrer Beseitigung darstellen werden. Man hat jedoch in Rechnung zu setzen, daß der Auflösevorgang besonders bei höheren Abbränden sehr rasch vonstatten gehen kann (V, 2b). Dann kann leicht der Fall eintreten, daß die pro Sekunde zugelassene Kr-85 Menge doch erheblich überschritten wird. Aus diesem Grunde dürfte es auf längere Sicht notwendig werden, Pufferbehälter für die dosierte Abgabe von Kr-85 vorzusehen.

Tabelle 4. *Kr-85-Bildung*

Abbrand [MWd]	Ci Kr-85		Max. zuläss. Ausstoß pro Tag durch 80 m Kamin
	Thermischer Reaktor [Ci]	Schneller Brüter [Ci]	
20000	9000	2300	
30000	13500	3500	260000 Ci/d
40000	18000	4600	bzw. 3 Ci/sec.

Xenon-133 hat eine fünffach höhere Spaltausbeute als Krypton-85. Der maximal zulässige Xenon-133 Ausstoß in die Atmosphäre ist derselbe wie bei Krypton-85. Die Halbwertszeit des Xenon-133 beträgt jedoch nur 5,65 Tage. Eine Bedeutung im Abgasstrom würde Xenon-133 deshalb erst erhalten, wenn die Abklingzeiten auf 30 bis 40 Tage abgekürzt würden. Eine Realisierung dieser Möglichkeit ist jedoch wegen dem damit verbundenen Jod-131-Problem nicht zu erwarten (V.2.e.γ).

Durch Absorption in perfluorierten Kohlenwasserstoffen ist es möglich, Edelgase selektiv aus Gasströmen zu entfernen ¹³⁸⁾. Diese Möglichkeit kann von Interesse werden, wenn ein größeres kommerzielles Interesse an radioaktiven Edelgasen entsteht.

β) Tritium

Die Entstehung von Tritium bei der Kernspaltung ist ein gesicherter Befund ^{139,140,141)}. Pro 10000 thermischen Uranspaltungen entsteht ca. ein Atom Tritium. Bei der schnellen Spaltung von Plutonium liegen keine experimentellen Messungen vor. Theoretische Überlegungen lassen jedoch eine Ausbeutesteigerung um den Faktor 2,5 erwarten ^{142,143)}.

Aufgrund dieser Spaltausbeuten ergeben sich als Tritiumgehalt für Brennelemente thermischer Reaktoren 130 Ci T pro 10000 MWd Abbrand, bei schnellen Reaktoren sollen es 323 Ci T pro 10000 MWd sein.

Die maximal zulässige Tritiumabgabe im Abwasser darf nur $3 \cdot 10^{-3} \text{ Ci/m}^3$ betragen ¹⁴²⁾. Bei einem 80 m hohen Abluftkamin ist dagegen eine gasförmige Tritiumabgabe von 0,22 Ci-T pro Sekunde oder $1,9 \cdot 10^4 \text{ Ci}$ pro Tag gestattet ¹³⁶⁾.

Bei einer Wiederaufarbeitungsanlage von 1 t Brennstoff pro Tag fallen täglich rund 150 m^3 an Abwasser aus der gesamten Anlage an ¹⁴⁴⁾. Ein Vergleich der Zahlen zeigt (Tabelle 5), daß es in der Praxis selten der Fall sein wird, die anfallenden Tritiummengen in flüssiger Form als Abwasser zu beseitigen.

Tabelle 5. Tritium-Bildung

Abbrand	Thermischer Reaktor	Schneller Reaktor	Max. zulässiger gasförmiger Ausstoß pro Tag durch 80 m Kamin	Max. zulässige Konz. im Abwasser	Verdünnungsvolumen im Abwasser [m^3]	
					Thermischer Reaktor	Schneller Reaktor
20 MWd/kg	260 Ci/to	650 Ci/to	19000 Ci/d	$3,10^{-3} \text{ Ci/m}^3$	86500	217000
30 MWd/kg	390 Ci/to	970 Ci/to	19000 Ci/d	$3,10^{-3} \text{ Ci/m}^3$	130000	325000
40 MWd/kg	520 Ci/kg	1300 Ci/to	19000 Ci/d	$3,10^{-3} \text{ Ci/m}^3$	173000	435000
					Gesamter Abwasseranfall einer 1to/d-Anlage ca. 150 m^3	

Im Prozeßablauf tritt die Hauptmenge des Tritiums in der wäßrigen Phase des ersten Extraktionscyclus zusammen mit den Spaltprodukten auf. Bei der anschließenden Konzentrierung dieser Abfallösung wird die Hauptmenge des Wassers in die Dampfphase übergeführt. An dieser Stelle ist es möglich, den Großteil des Tritiums, der auf etwa 40 m^3 Wasser verteilt ist, mit der allgemeinen Abluft der Anlage zu verdünnen und über den Abluftkamin zu entfernen. Die zulässige Abluftaktivität von 19000 Ci Tritium pro Tag würde dabei keine engen Schranken setzen. Allerdings sind bei diesem Weg der Tritiumbeseitigung, die meteorologischen Verhältnisse zu berücksichtigen. Gegebenenfalls müßte durch entsprechende Verdünnung mit Frischluft dafür gesorgt werden, daß nicht unmittelbar nach Verlassen der Kaminöffnung wieder eine Kondensation des Wasserdampfes möglich ist.

γ) Jod-131 (Jod-129)

Durch die verhältnismäßig langen Halbwertszeiten von Kr-85 (10,8 Jahre) und Tritium (12,3 Jahre) ergeben sich die anfallenden Aktivitäts-

mengen dieser Radionuklide aus dem Abbrand. Bei Jod-131 dagegen wird durch die verhältnismäßig kurze Halbwertszeit von 8 Tagen die anfallende Aktivität von der spezifischen Stabileistung bestimmt (Zahl der Spaltungen pro kg). Die Verweilzeit der Brennelemente im Reaktor wird dabei länger als 80 Tage angenommen, was in der Regel erfüllt wird.

Bei der thermischen Uranspaltung beträgt die Sättigungsaktivität von Jod-131 250 Ci pro 10 kW thermischer Reaktorleistung. Bei der schnellen Spaltung von Plutonium liegt die Jod-131 Aktivität aufgrund der höheren Spaltausbeute bei 410 Ci Jod-131 pro 10 kW. Daraus folgt, daß bei Bestrahlungsende pro Tonne mit einer Größenordnung von 10^5 Ci Jod-131 bei thermischem Brennstoff zu rechnen ist und mit 4 bis $5 \cdot 10^6$ Ci Jod-131 bei den Zentralstäben Schneller Brüter. Diese Aktivität fällt allerdings mit einer Halbwertszeit von 8 Tagen verhältnismäßig rasch ab, Abb. 11.

Neben dem Jod-131 entsteht als weiteres Jodisotop noch Jod-129. Seine Halbwertszeit beträgt $1,6 \cdot 10^7$ Jahre, seine Aktivität $1,5 \cdot 10^{-6}$ Ci pro MWd Abbrand. In einer 1 t/d-Anlage werden demnach aus einem Brennstoff mit 20 bis 40 MWd/kg Abbrand pro Tag zwischen $20 \cdot 10^{-3}$ bis $60 \cdot 10^{-3}$ Ci Jod-129 freigesetzt. Die Jod-131 Aktivität überwiegt deshalb auch nach 100 bis 120 Tagen Abklingzeit noch um den Faktor $2 \cdot 10^3$ bis $5 \cdot 10^3$. Die maximal zulässige Jod-129 Abgabe ist heute noch nicht festgelegt. Sie dürfte wegen der langen Halbwertszeit sicher unter dem Jod-131-Wert liegen. Es ist jedoch kaum anzunehmen, daß sie um den Faktor 10^{-3} unter dem Wert für Jod-131 liegt (Das Plutonium-239 liegt nur um den Faktor 0,247 tiefer). Deshalb wird auch weiterhin das Jod-131 das dominierende Problem im Abgasstrom bleiben.

Bei der Wiederaufarbeitung tritt das Jod mit über 50% im Abgas des Auflöseprozesses auf ^{145,146}. Durch Zugabe von Quecksilber ist es möglich, diesen Anteil auf 40–50% zu reduzieren ¹⁴⁵. Im anschließenden Extraktionscyclus geht das Jod zum Teil über in die organische Phase, wo es entweder einfach gelöst oder chemisch gebunden wird. Das gelöste Jod verbleibt anschließend im alkalischen Lösungsmittelwäscher. Das chemisch gebundene Jod wird durch die organische Wäsche nicht entfernt und recycelt mit dem Lösungsmittel ^{147,148}. Wenn das Jod vorher durch Quecksilberionen in der wäßrigen Phase gehalten worden ist, so tritt es beim anschließenden Eindampfen dieser Lösung wieder im Abgas auf ¹⁴⁹. Das in der Prozeßlösung verbliebene Jod wird teilweise ebenfalls noch in das Abluftsystem übergeführt, entweder durch die Behälterentlüftung oder beim Rühren oder pneumatischen Transport der Lösung oder der Probeentnahme.

Abgesehen von diesem chemisch schwer kontrollierbaren Verhalten des Jods innerhalb der Anlage entsteht das Jodproblem vor allem durch die relativ geringe, in der Abluft zugelassene Aktivitätsmenge. Sie be-

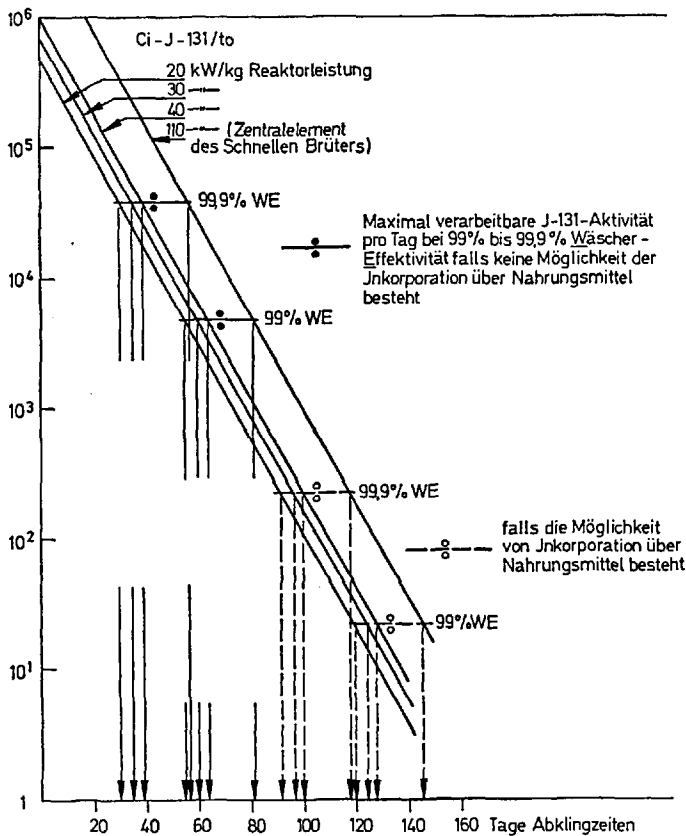


Abb. 11. Notwendige Abklingzeiten bei verschiedenen Reaktorleistungen und Jod-Wäscher-Effektivitäten

trägt bei einer wirksamen Schornsteinhöhe von 80 m nur 0,22 Ci/Tag bzw. $2,5 \cdot 10^{-6}$ Ci/sec, wenn mit einer Inkorporation durch Nahrungsmittel (Milch) gerechnet werden muß. Ohne Inkorporationsgefahr sind 48 Ci/Tag bzw. $5,6 \cdot 10^{-4}$ Ci/sec zugelassen. Wie Abb. 11 zeigt, muß bei Inkorporationsgefahr das Jod-Reinigungssystem einer 1 t-Anlage bei einer Abklingzeit von 100 Tagen eine Dauereffektivität von 99,9% erreichen.

δ) Die gebräuchlichen Jodabsorptionsmethoden und ihre Effektivitäten. Das Abgas des Auflöser enthält in der Regel Stickoxide, die eine alkalische Wäsche mit Na_2CO_3 oder NaOH erfordern. Dadurch wird gleich-

zeitig auch das Jod mit einer Effektivität von 95–99% aus dem Abgasstrom entfernt ^{150,151}). Eine zusätzliche Wäsche mit Thiosulfat erhöht diese Ausbeute nur mehr geringfügig ¹⁵²). Ebenso bringt eine zusätzliche Wäsche mit verdünnter Salpetersäure und Hg(I) und Hg(II)-nitrat nur noch eine kleine Verbesserung ¹⁵³).

In Kombination mit einem Aktiv-Kohlefilter jedoch erreicht die Wirksamkeit einer HNO₃-Wäsche mit 0,001 m Hg(I) und 0,001 Hg(II)-nitrat eine Effektivität von 99,96% ¹⁵⁴).

AgNO₃-Reaktoren erreichen Wirksamkeiten von 99 bis 99,9% ¹⁵⁶). Ihre Betriebstemperatur liegt bei 200° C. Die Bildung eines AgNO₃-AgJ Eutektikums mit niedrigem Schmelzpunkt kann zu Silberverlusten führen. Auch eine Passivierung durch das gebildete Silberjodid und Silberjodat ¹⁵⁵) kann dabei eintreten. Durch Besprühen mit frischer Silbernitratlösung läßt sich das Absorberbett bis ca. 10 mal regenerieren ¹⁵⁷).

Umfangreiche Laboruntersuchungen wurden über die Wirksamkeit von Aktivkohlefilter durchgeführt, und Wirksamkeiten von 90 bis 99,999% werden berichtet. Dabei sind die Art der Tierkohle, die Durchsatzgeschwindigkeit, die Temperatur, die Feuchtigkeit, das Trägergas, die Verunreinigungen des Trägergases und auch die physikalische und chemische Form der Tierkohle von Bedeutung ^{149,158,159,160,161}). Die Berichte aus technischen Anlagen sprechen dagegen nur von Trenneffektivitäten zwischen 88 und 99% ^{153,162,163,164}); der Grund hierfür dürfte in der allmählich schwindenden Absorptionskapazität der Aktivkohle liegen ¹⁶²). Nachteilig bei der Anwendung von Aktivkohlefiltern ist außerdem die Brandgefahr beim Kontakt mit oxidierenden Gasen ^{165,166,167}).

Die in technischen Anlagen zu beobachtende Abnahme der Wirksamkeit von Aktivkohlefiltern wird z. T. auch auf die Gegenwart des Jods in Form von Alkyljodiden zurückgeführt. Die Möglichkeit der Bildung von aliphatischen Jodverbindungen besteht im Kontakt des Radiojods mit dem organischen Extraktionsmittel. Zur Entfernung der Alkyljodide aus dem Abgasstrom wurden bisher zwei Methoden angewendet: eine Isotopenaustauschreaktion und eine chemische Reaktion mit Alkylaminen.

Die Isotopenaustauschreaktion spielt sich auf einer mit inaktivem Jod imprägnierten Tierkohle ab ^{168,169,170}). Die erreichte Effektivität betrug 99,99% bei einer relativen Feuchtigkeit unter 0,1%. Bei 90% relativer Feuchtigkeit belief sich die Trenneffektivität noch auf 99,5 bis 99,99%.

Die andere Methode beruht auf einer chemischen Reaktion des Alkyljodids mit Alkylaminen, die auf Tierkohle absorbiert sind. Die erreichten Trenneffektivitäten liegen hier bei 99,9 bis 99,98% ¹⁷¹).

Nach dem heutigen Stand der Technik können im Dauerbetrieb Dekontaminationsfaktoren von Jod in der Größenordnung von 99% bis 99,9% erreicht werden. Das wird für die Wiederaufarbeitung von ther-

mischen Reaktoren auch bei zukünftigen spezifischen Stableistungen von 40 kW/kg ausreichend sein, falls eine Abklingzeit von 100 bis 130 Tagen in Kauf genommen wird (Abb. 11). Der Mehrgehalt an Jod-131 bei den Zentralelementen des Schnellen Brütters ist durch die Verlängerung der Abklingzeit um 2 bis 3 Wochen zu kompensieren.

Die heute bekannten Methoden der Jodabsorption würden jedoch auch für thermische Reaktoren nicht mehr ausreichen, wenn die Abklingzeit wesentlich unter hundert Tage gesenkt werden soll und gleichzeitig der Inkorporationswert von Jod-131 im Abgas erreicht werden müßte.

VI. Gewinnung von Batterie-Nucliden

1. Die Batterie-Nuclide und ihre Bildung in Reaktoren

Unter Batterie-Nucliden sind solche Radioisotope zu verstehen, die durch Selbstabsorption der radioaktiven Zerfallsenergie eine so starke Wärmeentwicklung erfahren, daß sie Energiequellen darstellen. Tabelle 6 zeigt eine Auswahl der in Frage kommenden Nuclide. Wir wollen uns im folgenden auf die Aktinoide unter den Batterienucliden beschränken.

Tabelle 6. In Kernbrennstoffen vorkommende Batterienuclide und ihre Leistungsdichten

Pu-238	0,56 W/g
Am-241	0,11 W/g
Cm-242	120 W/g
Cm-244	2,8 W/g
Sr-90	0,95 W/g
Pm-147	0,33 W/g

Die besonderen Vorteile der nuclearen Batterien sind die relativ stabile und langfristig wartungsfreie Energieabgabe (Abb. 12) bei hoher Leistungsdichte ¹⁷²⁾. Anwendung ^{173,174,175)} finden einzelne Batterienuclide schon in der Raumfahrt und Ozeanografie, wo sie zur Energieversorgung besonders der Meß- und Nachrichtensendeinrichtungen der Satelliten und Meßbojen dienen. Potentielle Anwendungen sind die unabhängige Stromversorgung von Relaisstationen, der kontinuierliche Antrieb mechanischer Systeme (z. B. Uhren), Mini-Batterien in der Medizin für Herzschrittmacher und Blutpumpen, Wärmequellen bei Unterwasser-Expeditionen usw.

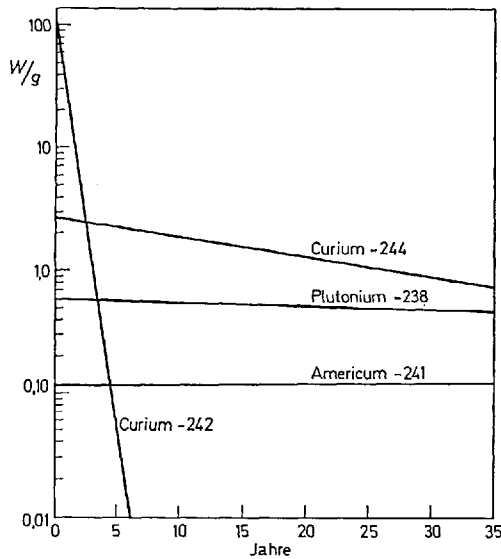


Abb. 12. Zeitlicher Verlauf der Leistungsdichten der Transurane Pu-238, Am-241, Cm-242, Cm-244

Obwohl in verbrauchten Kernbrennstoffen die meisten der Batterie-nuclide direkt oder in Form ihrer Vorprodukte in beachtlichen Mengen anfallen ¹⁷⁶⁾ (Tabelle 7) ist ihre routinemäßige Gewinnung heute noch sehr wenig entwickelt und der Preis dieser Nuclide entsprechend hoch (Bezugspreis bei der USAEC z.Z. 1 g Np-237 = 1000 \$, 1 mg Cm-244 oder Am-243 = 1000 \$).

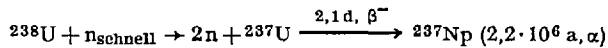
Das Plutonium-238 ist nicht unmittelbar aus verbrauchtem Reaktor-brennstoff zu gewinnen, weil es dort gemeinsam mit den anderen Pluto-nium-Isotopen vorliegt und in dem Isotopengemisch weniger als 1% aus-

Tabelle 7. Gramm Nuclid pro Tonne Brennstoff ^{176,178)}

	im Druckwasser Reaktor Yankee bei 22,4 MWd/kg 691 d Abklingzeit	im Siedewasser Reaktor Vallecitos bei 16 MWd/kg 476 d Abklingzeit
²³⁷ Np	455	140
²⁴¹ Am	119	45
²⁴² Cm	1,0	0,39
²⁴⁴ Cm	7,9	0,48

macht. Seine Herstellung geht deshalb im ersten Schritt über die Isolierung von Neptunium-237, das anschließend durch separate Bestrahlung in Neptunium-238 übergeführt wird und sich durch β -Zerfall mit 2,3 Tagen Halbwertszeit spontan in Plutonium-238 umwandelt.

Das Neptunium-237 entsteht in Kernreaktoren auf zwei Wegen. Es kann einerseits aus Uran-238 mit schnellen Neutronen durch (n,2n)-Reaktion gebildet werden:



Andererseits bleibt beim Neutroneneinfang im Uran-235 in 15% der Fälle der Uran-236 Kern erhalten. Durch einen weiteren Neutroneneinfang entsteht daraus Uran-237 mit spontanem β -Zerfall zu Neptunium-237.

Der Wirkungsquerschnitt der (n,2n)-Reaktion für Reaktor-Neutronen ist jedoch verhältnismäßig gering ($6 \cdot 10^{-27} \text{ cm}^2$). Deshalb fällt der Neptunium-Anteil, der aus Uran-238 gebildet wird, bei Reaktoren mit mehr als 1% Uran-235 nicht mehr sehr ins Gewicht ¹⁷⁷⁾. Bei den konventionellen Druck- und Siedewasser-Reaktoren, deren Uran-235-Gehalt einige Prozent beträgt, stammt die Hauptmenge des Neptuniums deshalb vom Uran-235. Die Ursache dafür liegt aber nicht allein in der Erhöhung der Uran-Ausgangsmenge an sich. Einerseits wird durch den erhöhten Uran-235-Gehalt und die damit verbundene starke Absorption thermischer Neutronen die mittlere Neutronenenergie im Reaktor gesteigert. Andererseits steigt beim Uran-236 der Wirkungsquerschnitt für Neutroneneinfang gegenüber Kernspaltung mit der Neutronenenergie erheblich an ¹⁷⁸⁾, so daß mit der „Härtung“ des Neutronenspektrums gleichzeitig auch die Bildungswahrscheinlichkeit des Neptuniums ansteigt.

Druckwasserreaktoren haben in der Regel einen kleineren Reaktorkern als vergleichbare Siedewasser-Reaktoren. Bei gleichem Spalt-Potential enthalten Druckwasser-Reaktoren deshalb eine höhere Uran-235 Konzentration (Anreicherung). Folge davon ist wiederum ein „härteres“ Neutronenspektrum in Druckwasser- als in Siedewasser-Reaktoren und eine entsprechend größere Neptunium-Bildung in diesem Reaktortyp, Tabelle 7.

Dieselbe Erklärung trifft auch für den höheren Gehalt an Americium-241 und Curium-242/244 in Druckwasser-Reaktoren zu, Tabelle 7. Mit Zunahme des epithermischen Neutronenflusses steigt auch bei den Plutonium-Isotopen 239, -240 und -241 sowie beim Americium-241 und -243 die Wahrscheinlichkeit des Kernaufbaus gegenüber der Kernspaltung erheblich an und erhöht damit die Ausbeuten an Batterie-Nucliden ¹⁷⁸⁾.

2. Die Gewinnung von Neptunium-237

Unter den Purex-Bedingungen werden die Oxidationsstufen(VI) und (IV) des Neptuniums verhältnismäßig gut und das Neptunium(V) praktisch nicht extrahiert. Dadurch läßt sich der Weg, den das Neptunium im Purex-Prozeß nimmt, je nachdem, in den Produkt- oder Waste-Strom steuern.

Unmittelbar nach dem Auflösevorgang liegt das Neptunium, bedingt durch die entwickelten Stickoxide, in der 5-wertigen Stufe vor ¹⁷⁹⁾. Durch anschließendes Erhitzen der Lösung lassen sich das Nitrit und die Stickoxide beseitigen und die Oxidation des Neptunium(V) zu (VI) mit Salpetersäure vollziehen. Geringe Mengen an Nitrit wirken dabei beschleunigend.

In den Hanford-Werken wird das Neptunium zusammen mit Uran und Plutonium extrahiert ¹⁸⁰⁾. Bei der anschließenden Uran-Plutonium-Trennung mit Eisen-(II) wird Neptunium(VI) dann zu Neptunium(IV) reduziert und bleibt deshalb weiterhin beim Uran, von dem es nach Oxidation zu Neptunium(V) im 2. Uran-Cyclus abgetrennt wird.

In den Savannah-River-Anlagen wird umgekehrt verfahren ¹⁸¹⁾. Durch eine zusätzliche Zugabe von Nitrit wird das Neptunium(V) nach der Auflösung in der salpetersauren Lösung stabilisiert und damit in den HAW geleitet. Von dort aus erfolgt in einem erneuten Trennverfahren die Isolierung des Neptuniums über den Hexanitrat-Komplex der vierwertigen Oxidationsstufe mittels Anionenaustauscher.

3. Americium und Curium aus dem hochaktiven Abfall

Americium und Curium fallen als Selten-Erd-ähnliche Elemente bei der Wiederaufarbeitung unvermeidlich zusammen mit den radioaktiven Spaltprodukten im HAW (vgl. Abb. 7) an. Im Gegensatz zu Neptunium wurden sie bisher daraus aber nur in seltenen Fällen isoliert ¹⁸⁹⁾. Bisher wurden zu ihrer Gewinnung vielmehr eigene Bestrahlungsprogramme durchgeführt ^{182,183,184)}. Die dazu ausgearbeiteten Verfahren können aber als richtungsweisend betrachtet werden für die Entwicklung weiterer Prozesse zur Gewinnung von Americium und Curium aus Abfall-Lösungen. Mit einer solchen Entwicklung ist durch den wachsenden Anfall hochabgebrannter Kernbrennstoffe mit großer Wahrscheinlichkeit zu rechnen.

In dem allerdings unwahrscheinlichen Fall, daß das Kraftwerksplutonium nicht mehr als Kernbrennstoff verwendet werden sollte; ließe sich speziell das Americium-241 in größeren Mengen auch aus diesen Lagerbeständen gewinnen ^{178,185,186,187)}.

Die Isolierung von Americium und Curium entweder aus Spaltproduktlösungen der Wiederaufarbeitung ¹⁸⁸⁾ oder aus bestrahlten Pluto-

nium ^{182,183,184}) oder Americium ^{189,190})-Proben wurde bisher in drei Schritten durchgeführt: zuerst eine Abtrennung beider Elemente gemeinsam mit den Seltenen Erd-Spaltprodukten von allen übrigen Elementen, dann die Trennung von den Seltenen Erden und schließlich die gegenseitige Trennung der Transurane.

Für den ersten gemeinsamen Trennschritt wurden in den einzelnen Fällen Extraktionen mit TBP ^{191,192}), mit aliphatischen Aminen ¹⁸²) oder quarternären Ammoniumnitraten ^{193,194,195}) benützt. Alle diese Verfahren erfordern jedoch eine hohe Aussalzkonzentration. Vorteilhafter für technische Anwendungen dürfte deshalb eine saure phosphororganische Verbindung wie beispielsweise Di-(2 äthylhexyl)-phosphat (HDEHP) sein, das kein Aussalzmittel benötigt ^{196,197,198}).

Für die nachfolgende Aktinoiden-Lanthanoiden Trennung gibt es mehrere Vorschläge. Unter der Bezeichnung „Tramex-Prozeß“ wurde ein Extraktionsverfahren aus konzentrierter LiCl-Lösung mit tertiären Aminen bekannt ^{182,199,200,201}). Weiterhin wurde eine selektive Extraktion der Transurane in Form quartärer Ammoniumthiocyanate ^{202,203}) aus konzentrierter Ammonrhodanidlösung vorgeschlagen. In entsprechender Weise gibt es auch Anionenaustauschprozesse aus konzentrierter Chlorid- ^{190,204,205}) oder Thiocyanat-Lösung ^{185,206,207}) und Verfahren mit Kationenaustauschern ²⁰⁸).

Die Erfahrung aus der Entwicklungsgeschichte der Wiederaufarbeitung lehrt jedoch, daß sich in der Technik letzten Endes diejenigen kontinuierlich arbeitenden (Extraktions-)Prozesse durchsetzen, deren Prozeßchemikalien entsprechend strahlenbeständig sind, die nur geringe Abfallvolumina liefern (d.h. keine Aussalzmittel notwendig haben) und deren Abfalllösung bei der anschließenden langzeitigen Lagerung kein schwerwiegendes Korrosionsproblem aufwirft (was bei Chloridlösungen beispielsweise der Fall wäre). Unter diesem Gesichtspunkt sind zwei Verfahren besonders erwähnenswert. Der sogenannte „Talspeak-Prozeß“ ^{201, 209,210}) extrahiert mit einer sauren Organophosphorverbindung (HDEHP) selektiv die Lanthanoide und läßt Americium und Curium mit den Komplexbildnern DTPE (Diäthylentriamin-penta-Essigsäure) und Milchsäure in der wäßrigen Phase zurück.

Der andere Prozeß ²¹¹) extrahiert zuerst mit HDEHP das Americium und Curium zusammen mit den Lanthanoiden und anderen Verunreinigungen wie Zirkon, Niob, Eisen etc. aus einer salpetersauren, Citronen- oder Weinsäure-haltigen Lösung im pH-Bereich von 1–3. Anschließend folgt die Rückextraktion der reinen Americium-Curium-Fraktion durch selektive Komplexbildung mit einer Milchsäure-DTPA-Lösung ^{209,210}). Das Extraktionsmittel wird mit Salpetersäure wieder regeneriert.

Im dritten Schritt, bei der Trennung von Americium und Curium wurde bisher eine Elutionschromatographie von einem Anionenaustau-

scherbett mit $4n \text{ LiNO}_3$ ^{194,212,213,214}) oder einem Methanol-Salpetersäure-Gemisch ²¹⁵) eingesetzt. Es gibt aber auch die Möglichkeit ²¹⁶) der selektiven Oxidation und Fällung des Americiums als $\text{K}_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2$ aus einer K_2CO_3 -Lösung. Die Entwicklung auf diesem Gebiet ist noch sehr im Fluß. Für einen kontinuierlichen, technischen Betrieb steht eine befriedigende Lösung noch aus.

VII. Literatur

- 1) *Jelinek-Fink, P., u. B. Skorpil*: Angereichertes UF_6 — Preise bei Bezug von der USAEC. Atomwirtschaft 13, 365 (1968).
- 2) *Romelsch, R.*: Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe in Europa — Aufgaben der Eurochemic. Atomwirtschaft 11, 423 (1966).
- 3) Zusammengestellt nach Angaben von *H. Grumm* et al. Ergänzendes Material zum Bericht: Kernbrennstoffbedarf und Kosten verschiedener Reaktortypen in Deutschland, KFK-466 (1966).
- 4) *Kennedy, J. W., G. T. Seaborg, E. Segrè, and A. C. Wahl*: Fissionable Isotope of a New Element: 94²³⁹. Phys. Rev. 70, 555 (1946).
- 5) Symposium on Chemical Processing of Irradiated Fuels, Hanford 1959. US-Report TID-7583 (1959).
- 6) *Stoller, S. M., and R. B. Richards*: Reactor Handbook, Vol. II, S. 124. Fuel Processing (1961).
- 7) *Seaborg, G. T.*: The Plutonium Story in the Transuranium Elements. Edison Wesley 1958.
- 8) *Thompson, S. G., and G. T. Seaborg*: The First Use of Bismuth Phosphate for Separating Plutonium from Uranium and Fission Products, Process Chemistry. London: Pergamon Press 1956.
- 9) *Lawrowski, S., L. R. Dawson, and I. E. Tepe*: Solvent Extraction Process for Concentration and Isolation of Product. US-Report CN-2511 (1945).
- 10) *Perlman, J.*: Separation Processes. US-Report CN-3627 (1946).
- 11) *Culler Jr., F. L., and F. R. Bruce*: The Processing of Uranium-Aluminium Fuel Elements. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 9, 484 (1955).
- 12) *Flagg, J. F.*: Chemical Processing of Reactor Fuels. New York: Academic Press 1961.
- 13) *Lawrowski, S., and M. Levenson*: Redox Process — A Solvent Extraction Processing Method for Irradiated Uranium, Process Chemistry, Vol. II. US-Report TID-7534 (1957).
- 14) *Warf, J. C.*: Extraction of Ce(IV) Nitrate by Butylphosphate. J. Am. Chem. Soc. 71, 3257 (1949); ursprünglich US-Reports CC-2402 (1945) und ISC-8 (1947).
- 15) *Ellison, C. V., D. E. Ferguson, and T. C. Runion*: Solvent Extraction Recovery from Metal Waste. US-Report ORNL-258 (1949).
- 16) *Ferguson, D. E., and T. C. Runion*: Tributylphosphate Solvent Extraction of U from Metal Waste. US-Report ORNL-260 (1949).
- 17) *Culler, F. L.*: Reprocessing of Reactor Fuel and Blanket Materials by Solvent Extraction. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 9, 467 (1955).
- 18) *Gresky, A. T.*: Solvent Extraction Separation of U-233 and Thorium from Fission Products by Means of Tributyl-Phosphate. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 9, 505 (1955).

- 19) *Lanham, W. B., and T. C. Runion*: Purex Process for Pu and U Recovery. US-Report ORNL-479 (1949).
- 20) *Goldschmidt, B., P. Regnaut, and J. Prevot*: Solvent Extraction of Plutonium from Uranium Irradiated in Atomic Piles. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 9, 492 (1955).
- 21) *Flanary, I. R.*: Solvent Extraction Separation of Uranium and Plutonium from Fission Products by Means of Tributyl-Phosphate. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 9, 528 (1955).
- 22) *Irish, E. R., and W. H. Reas*: The Purex Process. US-Report HW-49483 A.
- 23) *Campbell, W. M.*: Canadian Fuel Processing. *Nucleonics* 14, 92 (1956).
- 24) *Gowing, M.*: Britain and Atomic Energy 1939–1945. London: Macmillan 1964.
- 25) *Howells, G. R., T. G. Hughes, D. R. Mackey, and K. Saddington*: The Chemical Processing of Irradiated Fuels from Thermal Reactors. Proc. 2. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 17, 3 (1958).
- 26) *Fletcher, J. M.*: Ethers as Extractants. In: Aqueous Processing Chemistry for Irradiated Fuels, Brüssel 1963, ENEA-Eurochemic.
- 27) *Warner, B. F., W. W. Marshall, A. Naylor, and G. D. C. Short*: The Development of the New Separation Plant, Windscale. Proc. 3. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 10, 224 (1964).
- 28) *Baroncelli, F., G. Galleri, A. Moccia, G. Scibona, and M. Zifferero*: The Eurex Flowsheet: Processing of Irradiated U-Al Alloys by Amine Solvent Extraction. Comitato Nazionale Energia Nucleare, Rom 1963.
- 29) *Zifferero, M.*: Proposed Flowsheets for Amine Systems, Aqueous Processing Chemistry for Irradiated Fuels, Brüssel 1963, ENEA-Eurochemic.
- 30) *Brown, K. B., C. F. Coleman, D. J. Crouse, J. O. Denis, and J. G. Moore*: The Use of Amines Extractants for Uranium from Acidic Sulfate Liquors. US-Report AECD-4142 (1954).
- 31) *Moore, J. G., K. B. Brown, and C. F. Coleman*: Further Studies of Amines as Extractants for Uranium from Acid Sulfate Solutions. US-Report AECD-4145 (1955).
- 32) *Arnold, W. D., and D. J. Crouse*: Further Evaluation of Amines as Extractants for Uranium from Sulfate Liquors. US-Report ORNL-3030 (1961).
- 33) *Coleman, C. F., K. B. Brown, J. G. Moore, and D. J. Crouse*: Solvent Extraction with Alkyl Amines. *Ind. Eng. Chem.* 50, 1756 (1958).
- 34) *Brown, K. B., C. F. Coleman, D. J. Crouse, C. A. Blake, and A. D. Ryon*: Solvent Extraction Processing of Uranium and Thorium Ores. Proc. 2. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 3, 472 (1958).
- 35) *Diamond, R. M., and D. G. Tuck*: Extraction of Inorganic Compounds into Organic Solvents. *Progr. Inorg. Chem.* 2, 157 (1960).
- 36) *Naylor, A.*: Fission Product Chemistry in Relation to TBP Processes, in Reprocessing of Fuel from Present and Future Power Reactors. Kjeller-Report KR-126, S. 101 (1967).
- 37) *Brown, P. G. M., J. M. Fletcher, C. J. Hardy, J. Kennedy, D. Scargill, A. G. Wain, and J. L. Woodhead*: The Significance of Certain Complexes of Ruthenium, Niobium, Zirconium, and Uranium in Plant Processes. Proc. 2. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 17, 118 (1958).
- 38) *Scargill, D., C. E. Lyon, N. R. Large, and J. M. Fletcher*: Nitratotetraquo Complexes of Nitrosylruthenium-III, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 161 (1965).
- 39) *Klaas, J.*: RuNO-Nitro Complexes. Conversion Rates and Extraction Coefficients, Proceedings XI. Intern. Conf. on Coordination Chemistry 1968. Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1968.

- 40) *Wallace, R. M.*: The Composition of Some Nitrate Nitrosylruthenium Complexes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20, 283 (1961).
- 41) *Fletcher, J. M., C. E. Lyon, and A. G. Wain*: Partition Coefficients of Nitrate-nitrosylruthenium Complexes between Nitric Acid and TBP-Phases. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 1841 (1965).
- 42) *Brown, P. G. M.*: Nitrate Complexes of Nitrosylruthenium. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 13, 73 (1960).
- 43) *Finsterwalder, L.*: Über die Extraktionskinetik von Plutonium IV und Uran VI im Purex-Prozeß. Dissertation TH München 1968.
- 44) *Ortega, J., L. R. Salvador, and B. Lopez-Perez*: The Use of Tartrates for the Separation of Uranium(VI) and Plutonium(IV) by Extraction with TBP, *Solvent Extraction Chemistry*, S. 335. New York: John Wiley 1967.
- 45) *Naylor, A.*: Plutonium-Uranium Separation Techniques in TBP Systems, in *Reprocessing of Fuel from Present and Future Power Reactors*. Norwegischer Report KR-126, S. 172 (1967).
- 46) *Edwall, B.*: Some Experience in the Use of Uranium(IV) Nitrate, in *Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels*, Brüssel 1963, ENEA-Eurochemic.
- 47) *Lopez-Menchero, E., L. Gehem, H. Eschrich, P. Hansen, J. Centeno, and R. Aerts*: Study of Uranium(IV) Nitrate as Reductant for Plutonium. I. The Preparation of Uranium(IV) Nitrate Solutions. Eurochemic-Report ETR-180.
- 48) *Biddle, P., H. A. C. McKay, and J. H. Miles*: The Role of Nitrous Acid in the Reduction of Plutonium(IV) and Uranium(VI) by Uranium(IV) in TBP Systems. In: *Solvent Extraction Chemistry of Metals*, S. 133. London: Macmillan 1965.
- 49) *McKay, H. A. C.*: Uranium(IV) Nitrate as a Reducing Agent for Uranium-Plutonium Separation, in *Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels*, S. 281. Brüssel 1963, ENEA-Eurochemic.
- 50) *Talmont, L. R.*: Utilization of Uranium(IV) Nitrate in a Second Cycle of Purification of Plutonium by TBP. In: *Solvent Extraction Chemistry of Metals*, S. 103. London: Macmillan 1965.
- 51) *Regnault, P., D. Faugeras, A. Brut, R. Helon, and A. Redon*: The Processing of Irradiated Uranium in the Fontenay aux Roses Pilot Plant. Proc. 2. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 17, 73 (1958).
- 52) *Karraker, D. G.*: Temperature Effects on TBP Solvent Extraction Processes. Proc. 2. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 17, 333 (1958).
- 53) *Eurochemic First Activity Report 1959–1961*. OECD-ENEA Paris 1961.
- 54) *Stoller, S. M., and R. B. Richards*: *Reactor Handbook*, Vol. II, S. 154/155. Fuel Processing (1961).
- 55) *Hoffart, A. J., and R. D. Thomson*: Effects of $ZrO(NO_3)_2$ and HNO_3 upon the Chemical Stability of TBP. US-Report IDO-14643 (1967).
- 56) *Hardy, C. J., and D. Scargill*: Extraction of Zr from Nitrate Solution by DBP. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17, 337 (1961).
- 57) *Faugeras, P., and X. Talmont*: Radiolysis and Hydrolysis of TBP and their Effects, Proc. XI. Intern. Conf. Coordination Chemistry 1968. Amsterdam: Elsevier Publ. Co. 1968.
- 58) *Blake Jr., C. A.*: Solvent Stability in Nuclear Fuel Processing, Evaluation of the Literature, Calculation of Radiation Dose and Effects of Iodine and Plutonium. US-Report ORNL-4212.
- 59) *McKay, H. A. C.*: TBP-Meeting-Point of Science and Technology, *Solvent Extraction Chemistry*, S. 185. Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1967.
- 60) *Vogel, R. C., A. A. Jonke, and R. K. Steunenberg*: The Non Aqueous Processing of Spent Fast Reactor Fuels, Symposium on Dry Reprocessing, Mol. 1968.

- 61) *Jonke, A. A.*: Reprocessing of Nuclear Reactor Fuels by Processes Based on Volatilization, Fractional Distillation, and Selective Adsorption. *At. Energy Rev.* 3, (1), 3—60 (1965).
- 62) *Vogel, R. C., W. H. Carr, G. I. Cathers, J. Fischer, L. P. Hatch, R. W. Horton, A. A. Jonke, R. P. Milford, J. J. Reilly, and G. Strickland*: Fluoride Volatility Processes for Recovery of Fissionable Materials from Irradiated Reactor Fuels. *Proc. 3. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 10*, 491—498 (1964).
- 63) *Schmets, J., G. Camozzo, A. Francesconi, P. Godrie, R. Heremans, G. Pierini, and P. Speeckaert*: Reprocessing of Nuclear Fuels by Volatilization. *Proc. 3. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 10*, 520—529 (1964).
- 64) *Bourgeois, M., and P. Faugeras*: The Processing of Irradiated Fuels by the Halogens and their Compounds. *Proc. 3. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 10*, 483—490 (1964).
- 65) *Pierce, R. D., and L. Burris Jr.*: Pyroprocessing of Reactor Fuels. In: *Reactor Technology, Selected Reviews*. US-Report TID-8540, S. 411—476 (July 1964).
- 66) *Lawroski, S., and L. Burris Jr.*: Processing of Reactor Fuel Materials by Pyrometallurgical Methods, *At. Energy Rev.* 2(3), 3—69 (1964).
- 67) *Faugeras, P.*: Chemical Treatment of Irradiated Nuclear Fuels. *Energie Nucl.* 7, 214—227 (1965).
- 68) *Burris, L., K. M. Harmon, G. E. Brand, E. W. Murback, and R. K. Steunenberg*: Pyrometallurgical and Pyrochemical Fuel Processing. *Proc. 3. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 10*, 501—510 (1964).
- 69) *Benedict, G. E., W. R. Bond, G. Jansen Jr., L. G. Morgan, and J. R. Lundquist*: Status of the Salt Cycle Process for Processing Oxide Fuels. US-Report BNWL-SA-205 (Sept. 1965).
- 70) *Burris, L., and G. A. Bennett*: Dry Processes. *Reactor Fuel Process.* 9(1), 36—38 (1965—1966).
- 71) *Reas, W. H.*: The Aqua-Fluor Process. In: *Reprocessing of Fuel from Present and Future Power Reactors*. Kjeller-Report KR-126, S. 361.
- 72) — Commercial Nuclear Fuel Recovery. In: *Reprocessing of Fuel from Present and Future Power Reactors*. Kjeller-Report KR-126, S. 342.
- 73) *Uriarte, A. L., and R. H. Rainey*: Dissolution of High Density UO_2 , PuO_2 and $\text{UO}_2\text{—PuO}_2$ Pellets in Inorganic Acids. US-Report ORNL-3695 (April 1965).
- 74) *Bähr, W., u. T. Dippel*: Über die Auflösung von PuO_2 -haltigen Brüterbrennstoffen in Salpetersäure für die wäßrige Wiederaufarbeitung nach dem Purex-Verfahren. KFK-673 (1967).
- 75) *Goode, J. H.*: Hot Cell Dissolution of Highly Irradiated 20% PuO_2 -80 UO_2 Fast Reactor Specimens. US-Report ORNL-3754 (October 1965).
- 76) *Baumgärtel, G., W. Ochsenfeld u. H. Schmieder*: Die Verteilung der Metallnitrate im System $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{—UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{—HNO}_3/\text{TBP}$ -Dodecan, KFK-680 (1967).
- 77) *Ochsenfeld, W., H. Schmieder u. S. Theiß*: Wäßrige Wiederaufarbeitung der Brennelemente Schneller Brüter. I. Die gemeinsame Extraktion und Trennung von Makromengen Plutonium und Uran im Purex-Prozeß. KFK-911 (1969).
- 78) *Baumgärtner, F., W. Ochsenfeld, B. Roth u. L. Finsterwalder*: Das Verhalten hoher Plutoniumkonzentrationen im Purex-Prozeß und die Entwicklung schneller Extraktoren zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen. KFK-652 (1967).
- 79) *Rainey, R. H.*: Hydrogen Reduction of $\text{Pu}(\text{IV})$ to $\text{Pu}(\text{III})$. *Nucl. Appl.* 1, 310 (1965).
- 81) *Stoller, S. M., and R. B. Richards*: *Reactor Handbook*, Vol. II, S. 445. Fuel Processing (1961).

- 82) *Jouannaud, C.*: Discussion Fuel Reprocessing (I) Expérience de six années de fonctionnement de l'usine de retraitement de Marcoule. Proc. 3. Intern. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 10, 215 (1965).
- 83) *Nicholson, E. L.*: Preliminary Investigation of Processing Fast-Reactor Fuel in an Existing Plant. US-Report ORNL-TM-1784 (May 1967).
- 84) Nuclear Fuel Services, Inc., Safety Analysis — Spent Fuel Reprocessing Plant, Vol. II (July 1962).
- 85) *Lewis, W. H., M. E. Weech, and B. E. Knight*: Criticality Control in the Nuclear Fuels Services Processing Plant. US-Report SC-DC-67-1305. Nuclear Criticality Safety Conference (ANS), Las Vegas, Nevada (December 1966).
- 86) U.S. Atomic Energy Commission, Division of Operational Safety, Operational Accidents and Radiation Exposure Experience within the USAEC, 1943–1964. U.S. Government Printing Office, Washington (April 1965).
- 87) *Johnson, W. A.*: Nuclear Safety of Fissile Material Outside Reactors, Nucl. Safety 8(1), 16–19 (1967).
- 88) *Paxton, H. C.*: The Nature and Consequences of Nuclear Accidents. US-Report SC-DC-67-1305. Nuclear Criticality Safety Conference (ANS), Las Vegas, Nevada (December 1966).
- 89) *Flanary, J. R., F. H. Goode, M. J. Bradley, J. W. Ulmann, L. M. Ferris, and G. C. Wall*: Hot Cell Studies of Aqueous Dissolution Processes for Irradiated Carbide Reactor Fuels. US-Report ORNL-3660 (Sept. 1964).
- 90) *Ferris, L. M., and M. J. Bradley*: Off Gases from the Reactions of Uranium Carbides with Nitric Acid at 90° C. Us-Report ORNL-3719 (December 1964).
- 91) *Züst, H. E., H. R. v. Gunten u. P. Baertschi*: Verfahren und Einrichtung zur Aufbereitung von in Kernreaktoren verbrauchten Spaltstoffelementen auf Carbidbasis. DBP-Auslegeschrift 1464647 (1963).
- 92) *Stade u. Würgassen*: Nucl. Eng. 12, 756 (1967).
- 93) *Ochsenfeld, W.*: Wiederaufarbeitung der Brennelemente Schneller Brutreaktoren. Atomwirtschaft 13, 422 (1968).
- 94) *Shaw, M.*: Current AEC Programms. In: Nuclear Power Fuel Processing — Technology and Economics, Conf-670542.
- 95) Europäisches Institut für Transuranelemente Karlsruhe, Progress Report No. 6, Juli–Dezember 1968, Kap. 6.1.2.
- 96) *Blomeke, I. O., and M. F. Todd*: Uranium-235 Fission-Product Production as a Function of Thermal Neutron Flux, Irradiation Time, and Decay Time. 1. Atomic Concentrations and Gross Totals. US-Report ORNL-2127, Part I, Vol. 1 (1957).
- 97) *Stoller, S. M., and R. B. Richards*: Reactor Handbook, Vol. II, S. 147. Fuel Processing (1961).
- 98) *Flagg, J. F.*: Chemical Processing of Reactor Fuels, S. 209. New York: Academic Press 1961.
- 99) *Burris Jr., L., and G. Dillon*: Estimation of Fission Product Spectra in discharged Fuel from Fast Reactors. US-Report ANL-5742 (1957).
- 100) *Salomon, L., and E. Lopez-Menclero*: Stability of HNO₃-TBP Diluent Systems: Bibliography of Data Up to June 1966. Eurochemic-Report ETR-203.
- 101) *Rigg, T., and W. Wild*: Radiation Effects in Solvent Extraction Processes. Progress in Nuclear Energy, Series III, Vol. 2, S. 320. London: Pergamon Press 1958.
- 102) *Scadden, E. M., and N. E. Ballou*: Solvent Extraction Separations of Zirconium and Niobium. Anal. Chem. 11, 1602 (1953).
- 103) *Blake, C. A., A. T. Gresky, J. M. Schmitt, and R. G. Mansfield*: Comparison of Dialkyl Phenylphosphonates with Tri-n-Butyl Phosphate in Nitrate Sys-

- tems: Extraction Properties, Stability, and Effect of Diluent on the Recovery of Uranium and Thorium from Spent Fuels. US-Report ORNL-3374 (1963).
- 104) *Marston, A. L., D. L. West, and R. N. Wilhite*: Selection, Cost and Performance of n-Paraffin Diluents. In: *Solvent Extraction Chemistry of Metals*, S. 213. London: Macmillan 1965.
- 105) *Stieglitz, L., W. Ochsenfeld u. H. Schmieder*: Der Einfluß der Radiolyse von TBP auf die Pu-Ausbeute im Purex Prozeß bei hohem Plutoniumgehalt. KFK-691 (1969).
- 106) *Burger, L. L.*: The Decomposition Reactions of Tributyl Phosphate and its Diluents and their Effects on Uranium Recovery Processes. In: *Progress in Nuclear Energy, Series III*, Vol. 2, S. 307. London: Pergamon Press 1958.
- 107) *Moore, R. H.*: Investigation of Solvent Degradation Products in Recycled Uranium Recovery Plant Solvent. US-Report HW-34502 (1955).
- 108) *Wallace, R. M., and T. H. Siddell*: Effect of Solvent Degradation on the Purex Process. US-Report DP-286 (1958).
- 109) *Davies, W.*: Solubilities of Uranyl and Iron(III) Dibutyl and Monobutyl Phosphates in TBP Solvent Extraction Solutions. US-Report ORNL-3084. (1961).
- 110) *Naylor, A.*: TBP Extraction Systems. 2. TBP and Diluent Regradation, in Reprocessing of Fuel from Present and Future Power Reactors. Kjeller-Report KR-126, S. 120.
- 111) *Schlea, C. S., and A. S. Jennings*: Behaviour of Actinides and Fission Products in Tri-n-butyl Phosphate and in Di-2-amyl 2 butylphosphonate Solvent Extraction Processes Using Short-residence Contactors. In: *Solvent Extraction Chemistry of Metals*, S. 81. London: Macmillan 1965.
- 112) *Ochsenfeld, W., u. H. Schmieder*: Verfahren zur vollständigen Rückextraktion von wertvollen vierwertigen Metallen, insb. Plutonium aus sauren Organophosphorverbindungen, die mit diesen vierwertigen Metallen besonders stabile Komplexe bilden. DBP-Anmeldung 1968.
- 113) *Huggard, A. J., and B. F. Warner*: Investigations to Determine the Extent of Degradation of TBP/Odorless Kerosene Solvent in the New Separation Plant Windscale. Nucl. Sci. Eng. 17, 638 (1963).
- 114) *Lane, E. S.*: Performance and Degradation of Diluents for TBP and the Cleanup of Degraded Solvents. Nucl. Sci. Eng. 17, 620 (1963).
- 115) *Blake, C. A., W. Davis, and J. M. Schmitt*: Properties of Degraded TBP-Amsco Solutions and Alternative Extractant-Diluent Systems. Nucl. Sci. Eng. 17, 626 (1963).
- 116) —, and *J. M. Schmitt*: Stability of Aromatic Diluents and Solvent Extraction Reagents in Radiochemical Processing. In: *Solvent Extraction Chemistry of Metals*, S. 161. London: Macmillan 1965.
- 117) *Orth, D. A., and T. W. Olcott*: Purex Process Performance Versus Solvent Exposure and Treatment. Nucl. Sci. Eng. 17, 593 (1963).
- 118) — Performance of 3% and 30% TBP Processes. In: *Solvent Extraction Chemistry of Metals*, S. 47. London: Macmillan 1965.
- 119) *Baroncelli, F., and G. Grossi*: Chemical Degradation of Aromatic Diluents Exposed to Nitric Acid Attack. In: *Solvent Extraction Chemistry of Metals*, S. 197. London: Macmillan 1965.
- 120) *Lane, E. S.*: Degraded TBP-Kerosene Clean-up. UKAEA-Report AERE-M. 809 (1961).
- 121) *Cooper, V. R., and M. T. Wallung Jr.*: Aqueous Processes for Separation and Decontamination of Irradiated Fuels. Proc. 2. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 17, 291 (1958).

- 122) *Rigg, T.*: The Breakdown of Tri-n-Butyl Phosphate Solvents During the Processing of Extremely Radioactive Nuclear Fuels, Part I + II. UKAEA-Report IGR-R/W 203 und IGR-R/W 233 (1957).
- 123) *Kennedy, J., J. W. A. Peckett, and J. M. Fletcher*: The Influence of High Radiation Level on the Retention of Ruthenium in Processing Solvents. In: Solvent Extraction Chemistry of Metals, S. 187. London: Macmillan 1965.
- 124) *Zebroski, E. L., H. W. Alter, and G. D. Collins*: Plutonium Fuel Fabrication and Reprocessing for Fast Ceramic Reactors. US-Report GEAP-3876 (1962).
- 125) *Centeno, J., and R. de Witte*: Experiments in Eurochemic Extraction Evaporation Pilot Plant on First Cycle of HEU Flowsheet. Eurochemic-Report ETR-191 (1967).
- 126) *Salomon, L., E. Verbecken, and E. Lopez-Menchero*: Predictions on the Behaviour of First Cycle Solvent During the Processing of Highly Irradiated Fuel. Eurochemic-Report ETR-213 (1967).
- 127) *Eargle, J. E., C. W. Swindell, and R. I. Martens*: Large Scale Processing of Highly Irradiated Plutonium by Solvent Extraction and Ion Exchange, Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 6, 348 (1967).
- 128) *Allerdice, R. H.*: Reprocessing of Fuel from Dounreay Fast Reactor. In: Reprocessing of Fuel from Present and Future Power Reactors. Kjeller-Report KR-126, S. 394.
- 129) *Clark Jr., A. T.*: Performances of a 10 inch Centrifugal Contactor. US-Report DP-752 (1962).
- 130) *Kishbanyh, A. A.*: Performances for a Multi-stage Centrifugal Contactor. US-Report DP-841 (1963).
- 131) *Webster, D. S.*: Hydraulic Performance of a 5 inch Centrifugal Contactor. US-Report DP-370 (1962).
- 132) *Schlea, C. S., H. E. Henry, M. R. Caverly, and W. J. Jenkins*: Purex Process Performance with Short Residence Time Contactors. US-Report DP-809 (1963).
- 133) *Whalley, M. E., and W. M. Woods*: The performance of an Advanced Experimental Stacked-Clone Contactor: A High-Performance Solvent Extraction Machine with Potential for Application to Very Highly Radioactive Solutions. US-Report ORNL-3533 (April 1964).
- 134) *Whalley, M. W., W. S. Groenier, and W. M. Woods*: Stacked-Clone Contactor: A High-Performance Hydroclone Solvent Extraction Device. US-Report ORNL-TM-1936 (August 7, 1967).
- 135) *Groenier, W. S., and M. E. Whalley*: Stacked-Clone Contactor. In: *M. E. Whalley, P. A. Haas, R. W. Horson, A. D. Ryon, J. C. Suddath, and C. D. Watson*: Unit Operations Section Quarterly Progress Report, April-June 1966, US-Report ORNL-4074 (April 1967).
- 136) *Roth, B.*: Zentrifugalextraktoren für die Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen mit hohem Abbrand und Plutonium-Gehalt. KFK-862 (1969).
- 137) *König, L. A., u. S. Zehme*: Die maximal zulässige Aktivitätsabgabe über die Abluft einer kerntechnischen Anlage. KFK-340 (1965).
- 138) *Merryman, J. R., and J. H. Pashley*: Engineering Development of an Adsorption Process for the Concentration and Collection of Krypton and Xenon. US-Report K-1745 (1968).
- 139) *Albenesius, E. L.*: Tritium as a Product of Fission. Phys. Rev. Letters 3, 274 (1959).
- 140) —, and *R. S. Ondrejovic*: Nuclear Fission Produces Tritium. Nucleonics 18, No. 9, 100 (1960).
- 141) *Sloth, E. N., D. L. Horrocks, E. J. Boyce, and M. H. Studier*: Tritium in the Thermal Neutron Fission of Uranium-235. J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 337 (1962).

- 142) *Mecham, W. J.*: Studies and Evaluations: Problems of Tritium in Power Reactor Fuel Cycles. US-Report ANL-7375 (1967).
- 143) *Dudey, N. D.*: Review of Low Mass Atom Production in Fast Reactors. US-Report ANL-7434 (1968).
- 144) Nuclear Fuel Services, Inc., Spent Fuel Processing Plant-Safety Analysis. AEC-Docket No. 50-201 (October 1962).
- 145) *Schmidt, W. C.*: Treatment of Gaseous Effluents, Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels, Brussels, May 20, 1957. US-Report TID-7534, S. 371.
- 146) *Marter, W. L.*: Radioiodine Release Incident at the Savannah River Plant. US-Report DPSPU-63-30-26B (May 1963).
- 147) *Bruce, F. R.*: The Behavior of Fission Products in Solvent Extraction Processes, Progress in Nuclear Energy. III. Process Chemistry, S. 134, 144; *F. R. Bruce, J. M. Fletcher, and H. H. Hyman*, editors. New York: McGraw-Hill 1956.
- 148) *Culler, F. L.*: Reprocessing of Reactor Fuel and Blanket Materials by Solvent Extraction, Progress in Nuclear Energy. III. Process Chemistry, S. 183; *F. R. Bruce, J. M. Fletcher, and H. H. Hyman*, editors. New York: McGraw-Hill 1956.
- 149) *Browning Jr., W. E.*: Removal of Fission Product Activity from Gases, Nucl. Safety 1(3), 42 (1960).
- 150) *Cowser, K. E.*: Current Practices in the Release and Monitoring of I^{131} at NRTS, Hanford, Savannah River and ORNL. US-Report ORNL-NSIC-3 (August 1964).
- 151) *Leger, B. M., B. M. Legler, S. F. Fairbourne, P. N. Kelly, and R. A. Robinson*: Startup Operation of a Production Facility for Separating Ba-140 from MTR Fuel. US-Report IDO-14414, S. 70 (September 1957).
- 152) *Paige, D. M., P. N. Kelly, and E. S. Grimmer*: Two Gas Cleaning Problems at the Idaho Chemical Processing Plant Site. In: Fifth AEC Air Cleaning Conference, June 24-27, 1957, TID-7551, S. 17 (April 1958); Nucl. Safety 1(3), 41 (March 1960).
- 153) *Cederberg, G. K., and D. K. MacQueen*: Containment of Iodine-131 Released by the Rala Process. US-Report IDO-14566 (October 1961).
- 154) *Bower, J. R., and G. K. Cederberg*: Removal of Iodine from Ba⁴⁰ Process Off-Gas. In: ICPP Technical Progress Report for July-Sept. 1958. US-Report IDO-14457, S. 71. (*W. E. Browning*, Nucl. Safety 1 (3), 43 (March 1960).
- 155) *Schmidt, W. C.*: Treatment of Gaseous Effluents, Symposium on the Reprocessing of Irradiated Fuels, Brussels, May 20, 1957. US-Report TID-7534, S. 371.
- 156) *Blasewitz, A. G., and W. C. Schmidt*: Treatment of Radioactive Waste Gases, P/1397. Proc. 2. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 18, 184 (1958).
- 157) *Michels, L. R.*: Design and Operating Considerations for Off-Gas Systems in Nuclear Processing Plants. Chem. Eng. Symp. Ser., No. 28, 56, 12 (1910).
- 158) *Keilholtz, G. W., and C. J. Barton*: Behavior of Iodine in Reactor Containment System. US-Report ORNL-NSIC-4, S. 64 (February 1965).
- 159) *Browning Jr., W. E.*: Removal of Radioiodine from Reactor Gases. Nucl. Safety 2 (3), 35 (1960/61).
- 160) — Removal of Radioiodine from Gases. Nucl. Safety 4 (2), 83 (1963).
- 161) — Removal of Radioiodine from Gases. Nucl. Safety 6 (3), 272 (1964/65).
- 162) *McCormack, J. D.*: Some Observations on Iodine Removal from Plant Streams with Charcoal. Presented at Eighth AEC Air Cleaning Conference October 22-25, 1963, Oak Ridge, Tennessee. US-Report TID-7677, S. 38.

- 163) *Jacobsen, W. R., and L. Jolly*: Measurement of Radioiodine in Purex Stack Gases. US-Report DPSPU-63-30-4B (May 1963).
- 164) *McHenry, R. E.*: Removal of Radioiodine from Hot-Off-Gas System by Charcoal Absorption. Isotopes Development Center Progress Report December 1962—January 1963. US-Report ORNL-TM-532, S. 27.
- 165) *Chamberlain, A. C., A. E. J. Eggleton, W. J. Megaw, and J. B. Morris*: Physical Chemistry of Iodine and Removal of Iodine from Gas Streams. Nucl. Energy, Parts A/B 17, 519 (1963).
- 166) *Kovach, J. L.*: Evaluation of the Ignition Temperature of Activated Charcoals in Dry Air. Nucl. Safety 8 (1), 41 (1966).
- 167) *Adams, R. E., and W. E. Browning*: Estimate of the Probability and Consequences of Ignition of the HRT Charcoal Beds. US-Report CF-58-6-6, S. 8 (June 1958).
- 168) —, *W. E. Browning Jr., Wm. B. Cottrell, and G. W. Parker*: The Release and Absorption of Methyl Iodide in the HFIR Maximum Credible Accident. US-Report ORNL-TM-1291, S. 24 (October 1, 1965).
- 169) *Ackley, R. C., R. E. Adams, W. E. Browning Jr., G. E. Creek, and G. W. Parker*: Retention of Methyl Iodide by Charcoal under Accident Conditions. In: Nuclear Safety Program Semi-Annual Progress Report for Period ending Dec. 31, 1965. US-Report ORNL-3915, S. 61.
- 170) *Adams, R. E., R. C. Ackley, and W. E. Browning Jr.*: Removal of Radioactive Methyl Iodide from Steam Air Systems. US-Report ORNL-4040 (January 1967).
- 171) *Collins, D. A., L. R. Taylor, and R. Taylor*: The Development of Impregnated Charcoals for Trapping Methyl Iodide at High Humidity, presented at Ninth AEC Air Cleaning Conference, Boston, Mass., Sept. 13–16, 1966. US-Report CONF-660904, S. 159.
- 172) *Scharmann, A.*: Radionuklidbatterien in Energiedirektumwandlung. München: K. J. Euler 1967.
- 173) *Seaborg, G. T.*: Mass Production and Practical Applications of Actinide Elements. Isotopes Radiation Technol. 6, 1 (1968).
- 174) Industrial Applications for Isotopic Power Generators. Intern. Symposium AERE, Harwell 1967 (ENEA).
- 175) *Born, H. J.*: Aktiniden für Radionuklidbatterien. Atompraxis 15, 32 (1969).
- 176) *Roberts, F. P., and H. H. Van Tuyl*: Promethium-146, Fission Product, and Transuranium Isotope Content of Power Reactor Fuels. US-Report BNWL-45 (1965).
- 177) *Vondy, D. R., J. A. Lane, and A. T. Gresky*: Production of Np^{237} and Pu^{238} in Thermal Power Reactors. Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 3, 293 (1964).
- 178) *Deonigi, D. E., and E. A. Eschbach*: Production and Indifference Pricing of Transuranium Isotopes. US-Report BNWL-223 (1966).
- 179) *Bähr, W.*: Extraktionsverhalten von Neptunium bei der Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoffen nach dem Purex-Prozeß. KFK-797 (1969).
- 180) *Isaacson, R. E., and B. F. Judson*: Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 3, 296 (1964).
- 181) *Poe, W. L., A. W. Joyce, and J. R. Martens*: Np^{237} and Pu^{238} Separation of Savannah River Plant. Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 3, 314 (1964).
- 182) Savannah River Laboratory, Large Scale Production and Applications of Radioisotopes. US-Report DP-1066, Vol. II, 1966.
- 183) *Ferguson, D. E.*: ORNL Transuranium Program. The production of Transuranium Elements. Nucl. Sci. Eng. 17, 435 (1963).

- 184) — Transuranium-Element Processing. *Isotopes Radiation Technol.* 4 (4), 321 (1967).
- 185) *Ryan, V. A., and J. W. Pringle*: Preparation of Pure Americium. US-Report RFP-130 (1960).
- 186) *Kingsley, R. S.*: A Multi-Column Ion Exchange Purification-Concentration Process for Americium. US-Report RL-SEP-729 REV (1965).
- 187) *Koch, G., u. J. Schön*: Isolierung von Americium-241 aus Plutonium-Schrott durch Extraktion mit Tricaprylmethylammoniumnitrat. KFK-783 (1968).
- 188) *Wheelwright, E. J., F. B. Roberts, L. A. Bray, G. L. Ritter, and L. A. Bolt*: Simultaneous Recovery and Purification of Pm, Am, and Cm by the Use of Alternating DTPA and NTA Cation-Exchange Flowsheets. US-Report BNWL-SA-1492 (1968).
- 189) *Höhlein, B. G., H. J. Born u. W. Weinländer*: Die Isolierung von Cm-242 aus neutronenbestrahltem Am-241. *Radiochim. Acta* 10, 85 (1969).
- 190) *Müller, W.*: Die Gewinnung von Transplutoniumelementen aus bestrahltem Americium-241. *Atompraxis* 15, 35 (1969).
- 191) *Eubanks, J. D., and G. A. Burney*: Curium Process Development, I. General Purpose Description. US-Report DP-1009 (1966).
- 192) *Henry, H. E.*: Isolation of Americium and Curium from $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_3\text{-HNO}_3$ Solutions by Batch Extraction with Tributyl Phosphate. US-Report DP-972 (1965).
- 193) *Moore, F. L.*: Improved Extraction Method for Isolation of Trivalent Actinide—Lanthanide Elements from Nitrate Solutions. *Anal. Chem.* 38, 510 (1966).
- 194) *Ooyen, J. van*: Quarternary Ammonium Nitrates as Extractants for Trivalent Actinides. In: *Solvent Extraction Chemistry*, S. 485. Amsterdam: North-Holland Publ. Co. 1967.
- 195) *Horwitz, E. P., C. A. A. Bloomquist, L. J. Sauro, and D. J. Henderson*: The Liquid-Liquid-Extraction of Certain Tripositive Transplutonium Ions from Salted Nitrate Solutions with a Tertiary and Quaternary Amine, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, 2312 (1966).
- 196) *Peppard, D. F., G. W. Mason, W. J. Driscoll, and R. J. Sironen*: Acidic Esters of Orthophosphoric Acid as Selective Extractants for Metallic Cations — Tracer Studies. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 7, 276 (1958).
- 197) — — —, and *S. McCarty*: Application of Phosphoric Acid Esters to the Isolation of Certain Trans-Plutoniides by Liquid-Liquid Extraction. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 12, 141 (1959).
- 198) *Baes Jr., C. F.*: The Extraction of Metallic Species by Dialkylphosphoric Acids. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24, 707 (1962).
- 199) *Leuze, R. E., R. D. Baybarz, and B. Weaver*: Application of Amine and Phosphonate Extractants to Transplutonium Element Production. *Nucl. Sci. Eng.* 17, 252 (1963).
- 200) *Baybarz, R. D., B. S. Weaver, and H. B. Kinser*: Isolation of Transplutonium Elements by Tertiary Amine Extraction. *Nucl. Sci. Eng.* 17, 457 (1963).
- 201) *Leuze, R. D., R. D. Baybarz, F. A. Kappelmann, and B. Weaver*: Behaviour of the Transplutonium Elements in Solvent Extraction Systems. In: *Solvent-Extraction Chemistry of Metals*, S. 423. London: Macmillan 1965.
- 202) *Moore, F. L.*: New Approach to Separation of Trivalent Actinide Elements from Lanthanide Elements — Selective Liquid-Liquid Extraction with Tricaprylmethylammonium Thiocyanate. *Anal. Chem.* 36, 2158 (1964).
- 203) *Gerontopulos, P. Th., L. Rigali, and P. G. Barbano*: Separation of Americium-(III) from Lanthanides by Quaternary Ammonium Salt Extraction. *Radiochim. Acta* 4, 75 (1965).

- 204) Lloyd, M. H., and R. E. Leuze: Anion Exchange Separation of Trivalent Actinides and Lanthanides. Nucl. Sci. Eng. 11, 274 (1961).
- 205) — An Anion Exchange Process for Americium-Curium Recovery from Plutonium Process Waste. Nucl. Sci. Eng. 17, 452 (1963).
- 206) Coleman, J. S., R. A. Penneman, T. K. Keenan, L. E. Lamar, D. E. Armstrong, and L. B. Asprey: An Anion-Exchanger Process for Gram-Scale Separation of Americium from Rare Earth. J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 327 (1957).
- 207) Keenan, T. J.: Rapid and Efficient Purification of Americium. J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 185 (1961).
- 208) Higgins, G. H., and W. W. T. Crane: Proc. 2. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 17, 245 (1958).
- 209) Weaver, B., and F. A. Kappelmann: TALSPEAK: A New Method of Separating Americium and Curium from the Lanthanides by Extraction from an Aqueous Solution of an Aminopolyacetic Acid Complex with a Monoacidic Organophosphate or Phosphonate. US-Report ORNL-3559 (1964).
- 210) — — Preferential Extraction of Lanthanides over Trivalent Actinides by Monoacidic Organophosphates from Carboxylic Acids and from Mixtures of Carboxylic and Aminopolyacetic Acids. J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 263 (1968).
- 211) Koch, G.: A Study of Americium-Curium Recovery from Fuel Processing High Level Waste Solutions. In: Solvent Extraction Chemistry, im Druck Proc. V. Intern. Conf. Solvent Extraction Chemistry, 1968. New York: John Wiley 1969.
- 212) Adar, S., R. K. Sjombloom, R. F. Barnes, P. R. Fields, E. K. Hulet, and H. D. Wilson: Ion-Exchange Behaviour of the Transuranium Elements in LiNO_3 Solutions. J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 447 (1963).
- 213) Marcus, Y., M. Givon, and G. R. Choppin: Anion Exchange of Metal Complexes XII — The Actinide(III)-Nitrate System. J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1457 (1963).
- 214) Horwitz, E. P., K. A. Orlandini, and C. A. A. Bloomquist: The Separation of Americium and Curium by Extraction Chromatography Using a High Molecular Weight Quaternary Ammonium Nitrate. Inorg. Nucl. Chem. Letters 2, 87 (1966).
- 215) Bockkarev, V. A., et E. N. Voevodin: Séparation de l'Amercium et du Curium par la Méthode d'Échange Anionique avec Utilisation des Solutions concentrant une Mélange d'Alcool Méthylque et d'Acide Azotique comme Eluant. Radiochimija 7, 461 (1965); Frz. Übersetzung: Radiochimie 7, 485 (1965).
- 216) Burney, G. A.: Nucl. Appl. 4, 217 (1968).

Eingegangen am 1. April 1969