

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

September 1967

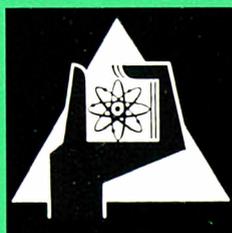
KFK 671  
EUR 3703 d

Institut für Heiße Chemie

Verteilungsdaten für Pu (IV) und U (VI) und deren rechnerische  
Ermittlung im System Metallnitrat-Salpetersäure und Tributylphosphat

W. Ochsenfeld, G. Baumgärtel, H. Schmieder

E. Kuhn



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

September 1967

KFK 671

EUR 3703 d

Institut für Heiße Chemie

Verteilungsdaten für Pu (IV) und U (VI) und  
deren rechnerische Ermittlung im System Metall-  
nitrat-Salpetersäure und Tributylphosphat.

von

W. Ochsenfeld, H. Schmieder und G. Baumgärtel<sup>+)</sup>

E. Kuhn

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H., KARLSRUHE

<sup>+)</sup>  Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.



### Einleitung

Zur Berechnung von Extraktionsapparaten für Kernbrennstoffe ist die Kenntnis der Verteilungsdaten von Uran und Plutonium eine wesentliche Voraussetzung.

Beim Purex-Prozeß wird n-Tributylphosphat (TBP), verdünnt mit höheren Kohlenwasserstoffen als Extraktionsmittel verwendet. Neben seinen guten Extraktionseigenschaften für die Nitrate des U(VI) und Pu(IV) ist das TBP auch genügend strahlen- und säurebeständig<sup>1)</sup>. Die Verteilung des in salpetersaurer Lösung vorliegenden  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  in der TBP-Kohlenwasserstoff-Lösung ist u.a. abhängig von der Konzentration an U(VI) bzw. Pu(IV), der Salpetersäurekonzentration und dem Gehalt an TBP.

Beim Durchsatz durch eine Extraktionskolonne ändern sich Salzkonzentration und Säurekonzentration von Stufe zu Stufe und damit auch die Verteilungskoeffizienten des Urans und Plutoniums. Da die Ermittlung der einzelnen Verteilungskoeffizienten als Funktion der verschiedenen Einflußgrößen eine Vielzahl von Einzelmessungen erfordern würde, ist es sinnvoll zu versuchen, empirische Funktionen aus einer relativ kleinen Anzahl von Einzelmessungen zu ermitteln, die zusammen mit theoretischen Ansätzen die wirkliche Verteilung beschreiben. Auf diese Möglichkeit hin wurden die beiden Systeme  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3/\text{TBP}$ -Dodecan und  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3/\text{TBP}$ -Dodecan für verschiedene Konzentration an  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  bzw.  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ , Säure und TBP untersucht.

### Bisherige Untersuchungen

Für die beiden genannten Systeme sind in der Literatur bereits eine Anzahl Verteilungsdaten veröffentlicht. Bei Plutonium beziehen sich diese jedoch nur auf kleine Konzentrationen an Plutoniumnitrat. Für hohe Plutoniumkonzentrationen, wie sie bei Schnellen-Brüter-Brennstoffen auftreten, wurde bisher nichts veröffentlicht. Weiterhin fehlten umfassende Gleichungen, die

für beliebige Ausgangskonzentrationen eine Berechnung der Verteilungsdaten gestatten würden. Die von Benedict und Pigford <sup>2)</sup> angegebene Berechnungsmethode für den Verteilungskoeffizienten von Uran,  $D_U$ , wird den tatsächlich vorliegenden Verhältnissen nicht gerecht, da dort die Aktivitätskoeffizienten auch bei höheren Uran- und  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen mit 1 angenommen werden und gleichzeitig mit einem konstanten Wert für die Gleichgewichtskonstante  $K_U$  gerechnet wird. Diese aus dem Massenwirkungsgesetz resultierende Gleichgewichtskonstante ist nur dann konstant, wenn man zu ihrer Berechnung statt der Konzentration die entsprechenden Aktivitäten einsetzt, deren Ermittlung jedoch auf erhebliche Schwierigkeiten stößt <sup>3)</sup>. In der Praxis wird man daher auf die Verwendung von Konzentrationen angewiesen sein. Rozen und Moiseenko <sup>4)</sup> zeigten bereits, daß dann die Konstanten  $K_{Pu}$  und  $K_U$  in variable Werte  $\tilde{K}_{Pu}$  und  $\tilde{K}_U$  übergehen, wenn sich die Nitrationkonzentrationen in der wäßrigen Phase ändert.

Eine Zusammenstellung der Verteilungsdaten für  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  für kleine Pu-Konzentrationen gibt Smith <sup>5)</sup>. Dort sind auch die verschiedenen Einflußgrößen auf  $D_{Pu}$  aufgeführt. Für das System  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3/\text{TBP-Dodecan}$  entwickelten Jury und Whatley <sup>6)</sup> - aufbauend auf experimentellen Daten von Coddington, Haas und Neumann <sup>7)</sup> - unter Verwendung empirischer Funktionen für  $\tilde{K}_U$  und  $\tilde{K}_H$  ein System zur Berechnung der Verteilungskoeffizienten für Uran.

Diese Gleichungen sind jedoch unvollständig, da wesentliche Einflußgrößen nicht erfaßt wurden. Sie zeigten jedoch, daß es sinnvoll ist,  $\tilde{K}_H$  als Funktion der Ionenstärke  $\mu$  in der wäßrigen Phase darzustellen.

Laximinarayanan, Patil und Sharma <sup>8)</sup> berichten über den Mechanismus der Verteilung von Pu(IV). Sie gehen besonders auf das Verhalten des Plutoniumnitrates in der wäßrigen Phase und dessen Einfluß auf die Gleichgewichtsdaten ein. Die Lösung des aufgestellten Berechnungssystem erfordert jedoch auch die Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, daß noch keine brauchbare Methode zur einfachen Berechnung der Verteilungsdaten für Uran und Plutonium in TBP für unterschiedliche Ausgangsbedingungen vorliegt. Um zu möglichst allgemeinen Aussagen zu kommen, wurden daher - besonders für Plutonium - eigene Verteilungsuntersuchungen durchgeführt. Zusätzlich zu diesen Untersuchungen wurden auch in der Literatur veröffentlichte Verteilungsdaten verwendet und so ein Berechnungssystem aufgestellt, das sowohl für Tracer - als auch für Makrokonzentrationen gültig ist.

### Experimentelles

Die organische Phase wurde mit den anorganischen Lösungen in doppelwandigen Mischgefäßen, deren Temperatur mit einem Umlaufthermostaten auf  $25^{\circ} \text{C} \pm 0,3^{\circ} \text{C}$  gehalten wurde, bis zur Gleichgewichtseinstellung durchschnittlich 30 min gemischt. Nach 20 min Absetzen wurden jeweils von beiden Phasen Proben entnommen.

Zur Herstellung der Plutonium-Stammlösung wurde Pu-Metall in Salzsäure aufgelöst und anschließend mit Wasserstoffperoxid als Plutoniumperoxid ausgefällt. Durch wiederholtes Waschen mit  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ -Lösung wurde der Niederschlag von Am<sup>241</sup> und Chloridionen befreit und danach in 10 m  $\text{HNO}_3$  wieder aufgelöst. Die erhaltene Lösung enthielt ungefähr 220  $\mu\text{g Pu/l}$  und war etwa 2 m an freier Salpetersäure. Auf Am-Freiheit wurde  $\alpha$ -spektrometrisch geprüft.

Die Uranlösungen wurden jeweils nach Auflösung von  $\text{UO}_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  p.a. der Fa. Merck, Darmstadt auf die gewünschte Salpetersäurekonzentration eingestellt.

Das verwendete n-Tributylphosphat war doppelt vakuumdestilliert. Als Verdünnungsmittel für das TBP wurde n-Dodecan der Fa. Haltermann, Hamburg verwendet.

Die Wertigkeit der jeweiligen Pu-Einsatzlösungen wurde spektral-photometrisch kontrolliert <sup>9)</sup>. Durch Zusatz von  $0,07 \text{ m NO}_2^-$  konnte die 4-Wertigkeit des Pu stabilisiert werden, wenn es sich als notwendig erwies.

Das Plutonium wurde radiometrisch und potentiometrisch und das Uran photometrisch und polarographisch bestimmt. Die freie Salpetersäure wurde nach der Jodatmethode von D. Thiele und W. Bähr <sup>10)</sup> analysiert.

Beim Auftreten einer sogenannten "3. Phase" (Bildung einer plutoniumreichen zweiten organischen Phase) wurden die Verteilungen in einer mit graduiertem Meßrohr versehenen Mischapparatur ausgeführt, so daß der Anteil an "3.Phase" genau gemessen und gut abgetrennt werden konnte.

#### Ermittelte Verteilungsdaten für Uran und Plutonium

Die nach der beschriebenen Methode ermittelten Verteilungsdaten für Uran sind in Tabelle 1, die für Plutonium in Tabelle 2 aufgeführt. Der Konzentrationsbereich der Ausgangslösungen betrug dabei für Uran  $0,1 - 380 \text{ gU/l}$  und für Plutonium  $0,01 - 150 \text{ g Pu/l}$ .

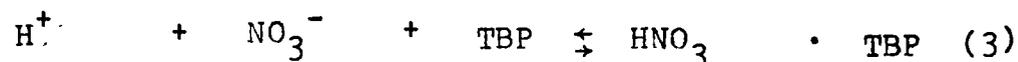
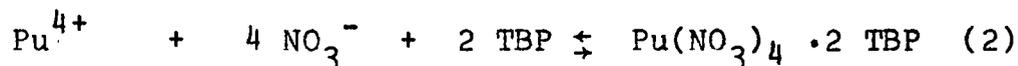
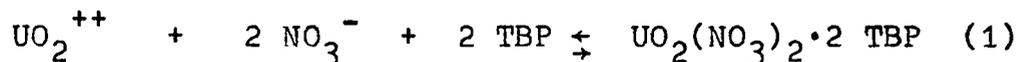
Bei einer Konzentration an Plutonium in der organischen Phase von  $> 47 \text{ g/l}$  bildet sich eine 3. Phase aus <sup>11)</sup>. Die Konzentration an Pu in dieser schweren organischen Phase liegt bei durchschnittlich  $200 \text{ g/l}$ .

Die experimentell bestimmten Verteilungsdaten sind als Verteilungsisothermen in den Abb. 1 bis Abb. 5 zusammengefaßt.

Die Werte sind mit einem Fehler behaftet, der von der analytischen Bestimmung<sup>9,11)</sup> und der Probeentnahme aus dem Mischgefäß bestimmt wurde und 2-3 % beträgt.

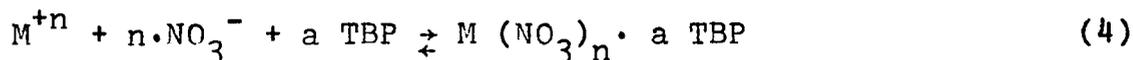
### Theoretische Ableitung der Verteilungsgleichgewichte

Bei der theoretischen Berechnung der Verteilungskoeffizienten wird davon ausgegangen, daß für die untersuchten Verteilungsgleichgewichte folgende Reaktionsgleichungen gültig sind<sup>1)</sup>:



Diese Gleichungen können nur als Summengleichungen angesehen werden (siehe auch<sup>8,12)</sup>, da sie die wahren Vorgänge nicht unbedingt richtig wiedergeben. So dissoziiert z.B.  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  in wäßriger Lösung nicht völlig in  $\text{Pu}^{4+}$  und  $4 \text{NO}_3^-$ , sondern es liegen auch Komplexe der Form  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^+$ ,  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^{++}$  und  $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$  vor<sup>8)</sup>.

Würden jedoch alle möglichen Gleichgewichte in die Berechnung aufgenommen, ergäbe sich ein sehr aufwendiger und komplizierter Ansatz, dessen Ergebnisse - besonders bei Makrokonzentrationen - nicht einmal exakt wären, da die Aktivitäten der einzelnen Spezies in der organischen und anorganischen Phase nicht bekannt sind. Ausgehend von der allgemein formulierten Reaktionsgleichung



ergibt sich folgender theoretischer Gleichgewichtsansatz für die Gleichgewichtskonstante  $K_M$  ( $( )$  bedeutet Aktivitäten).

$$K_M = \frac{(M (\text{NO}_3)_n \cdot a \text{ TBP})}{(M) (\text{NO}_3^-)^n (\text{TBP})^a} \quad (5)$$

bzw. ( $\alpha$  = Aktivitätskoeffizienten,  $()$  = Konzentrationen) :

$$\tilde{K}_M = K_M \frac{\alpha_M \cdot \alpha_{\text{NO}_3^-}^n \cdot \alpha_{\text{TBP}}^a}{\alpha_M (\text{NO}_3)_n \cdot a \text{ TBP}} = \frac{(M (\text{NO}_3)_n \cdot a \text{ TBP})}{(M) (\text{NO}_3^-)^n (\text{TBP})^a} \quad (6)$$

Aus der Definition des Verteilungskoeffizienten  $D = C_{\text{org}}/C_{\text{aq}}$  ergibt sich für  $D_M$ :

$$D_M = \frac{(M (\text{NO}_3)_n \cdot a \text{ TBP})}{(M)} = \tilde{K}_M (\text{NO}_3)^n (\text{TBP})^a \quad (7)$$

Das nach Einstellung des Extraktionsgleichgewichtes nicht komplex gebundene, freie Tributylphosphat ergibt sich aus den Einzelkonzentrationen zu:

$$\begin{aligned} (\text{TBP}) = C - a_1 (M_1 (\text{NO}_3)_{n_1} \cdot a_1 \text{ TBP}) - a_2 (M_2 (\text{NO}_3)_{n_2} \cdot a_2 \text{ TBP}) - \\ \dots - \dots a_z (M_z (\text{NO}_3)_{n_z} \cdot a_z \text{ TBP}) \quad (8) \end{aligned}$$

wobei  $C$  die Gesamtkonzentration an TBP ist.

Sie berechnet sich zu:

$$C = \frac{\text{Vol \%} \cdot 0,973 \cdot 10^3}{266,3} \quad (9)$$

(0,973 = Dichte des TBP; 266,3 = Molgewicht des TBP).

Wendet man die Gleichung (6) bis (8) auf das System Pu (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> - HNO<sub>3</sub>/TBP-Dodecan an und kombiniert sie miteinander, so erhält man:

$$C - 2 D_{Pu} (Pu^{4+}) = \sqrt{\frac{D_{Pu}}{\tilde{K}_{Pu} (NO_3^-)^4}} + \tilde{K}_H (H^+) (NO_3^-) \sqrt{\frac{D_{Pu}}{K_{Pu} (NO_3^-)^4}} \quad (10)$$

Löst man diese Gleichung nach  $\tilde{K}_{Pu}$  hin auf, so ergibt sich

$$\tilde{K}_{Pu} = \frac{D_{Pu}}{(NO_3^-)^4} \left[ \frac{1 + \tilde{K}_H (H^+) (NO_3^-)}{C - 2 D_{Pu} (Pu^{4+})} \right]^2 \quad (11)$$

Für das System UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-HNO<sub>3</sub>/TBP-Dodecan erhält man für  $\tilde{K}_U$ :

$$\tilde{K}_U = \frac{D_U}{(NO_3^-)^2} \left[ \frac{1 + \tilde{K}_H (H^+) (NO_3^-)}{C - 2 D_U (UO_2^{++})} \right]^2 \quad (12)$$

Bei Kenntnis einer empirischen Funktion für  $\tilde{K}_H = f(\mu)$  und Vorliegen experimentell ermittelter Verteilungsdaten lassen sich aus (11) bzw. (12)  $\tilde{K}_{Pu}$  bzw.  $\tilde{K}_U$  als Funktion der Ionenstärke  $\mu$  berechnen. Für  $\tilde{K}_H$  wird von Jury u. Whatley <sup>6)</sup> folgende empirische Funktion angegeben:

$$\tilde{K}_H = 0,385 - 0,155 \mu + 0,024 \mu^2 \quad (13)$$

Die Ionenstärke  $\mu$  beträgt für das System mit Uran:

$$\mu = 3 (\text{UO}_2^{++}) + (\text{H}^+) \quad (14)$$

und für das mit Plutonium:

$$\mu = 10 (\text{Pu}^{4+}) + (\text{H}^+) \quad (15)$$

### Ergebnisse

Bei Verwendung der Daten aus Tabelle 1 und noch einigen Literaturwerten <sup>13, 14, 15</sup>) ergibt sich die in Abb. 6 gezeigte Kurve für  $\tilde{K}_U = f(\mu)$ . Durch Ausgleichsrechnung konnte die Funktion  $\tilde{K}_U = f(\mu)$  für den ausgezogenen Teil der Kurve bestimmt werden zu

$$\tilde{K}_U = 28,392 - 14,225 \mu - 2,057 \mu^2 + 2,035 \mu^3 \quad (16)$$

Entsprechend ergibt sich aus Tabelle 2 und Daten aus <sup>5</sup>) als Kurve für  $\tilde{K}_{\text{Pu}} = f(\mu)$  die Abbildung 7.

Die Funktion  $\tilde{K}_{\text{Pu}} = f(\mu)$  wurde bestimmt zu:

$$\tilde{K}_{\text{Pu}} = -0,43 + 3,11 \mu^{-1} + 1,79 \mu^{-2} \quad (17)$$

Mit den so gewonnenen empirischen Funktionen für  $\tilde{K}_H$ ,  $\tilde{K}_U$  und  $\tilde{K}_{\text{Pu}}$  lassen sich nun mit den Gleichungen (11) und (12) bei Kenntnis der Konzentration in der wäßrigen Phase die Verteilungskoeffizienten für Plutonium und Uran berechnen.

Tabelle 3 zeigt für das System  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3/\text{TBP-Dodecan}$  eine Gegenüberstellung von berechneten und experimentell bestimmten Werten. Ausgehend von der bekannten Ionenstärke wurde zunächst mit Gleichung (16)  $K_U$  berechnet und dann mit diesem Wert aus Gleichung (12) der Verteilungskoeffizient für Uran. Wie ein Vergleich der berechneten mit den gemessenen Werten zeigt, ist die Übereinstimmung gut.

Für das System  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3/\text{TBP-Dodecan}$  sind die entsprechenden Werte in Tabelle 4 aufgeführt.

Die entwickelten Gleichungen wurden überprüft für Ionenstärken von  $\mu = 0,3$  bis  $\mu = 6,0$  und TBP-Konzentrationen von 20 % - 30 %.

#### Zusammenfassung

Aus einer großen Anzahl experimentell bestimmter Verteilungsdaten und aus Literaturwerten wurden über theoretische Ansätze Gleichungen aufgestellt, die eine Berechnung der Verteilungskoeffizienten von U(VI) und Pu(IV) aus  $\text{HNO}_3$  in TBP-Dodecan gestatten. Für die Systeme  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TBP-Dodecan}$  und  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3/\text{TBP-Dodecan}$  ist die Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Werten über eine große Variationsbreite der Uran-, Plutonium-, Salpetersäure- und TBP-Konzentrationen gut.

Die Berechnung wurden mit der IBM 7074 durchgeführt.

Herrn Pullitzky (INR/IBM) verdanken wir die Programmierung der Gleichungen.

Den Herren Schwab und Lamek danken wir für die Ausführung der Messungen, Herrn Dr. Thiele und seinen Mitarbeitern für die Analysen.

Literaturverzeichnis

1. McKay: "Tri-n-butyl Phosphate as an Extracting Agent for the Nitrates of the Actinide Elements"  
Proc.Intern.Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy  
1955, Vol. 7, P/441, S. 314
2. M. Benedict u. T.H. Pigford: "Nuclear Chemical Engineering"  
McGraw Hill Book Comp., Inc. New York (1957)
3. A.M. Rozen: Kernenergie 1 (1958) 3, 195/206
4. A.M. Rozen u. E.I. Moiseenko: Russ.J.Inorg.Chem. 4 (1959) 5,  
547/550
5. L.L. Smith: "Solvent Extraction Data for Plutonium" DP 700/  
TID-4500
6. S.H. Jury u.M.E. Whatley: "Equilibrium Calculation in the System:  
Uranylnitrate, Nitric Acid, Water, TBP and Kerosene  
Diluent Using the ORACLE Digital Computer"  
CF 59-8-122
7. J.W. Coddling, W.O. Haas u.F.K. Neumann: Ind.Engng.Chem. 50  
(1958) 2, 145/152
8. T.S. Laxaminarayanan, S.K. Patil u. H. D. Sharma: J.Inorg.Nucl.  
Chem. 26 (1964) 1301/1309
9. W. Ochsenfeld u. H. Schmieder: "Spektralphotometrische Bestim-  
mung der Wertigkeiten des Plutoniums in salpeter-  
sauren Lösungen" KFK-610
10. D. Thiele u. W. Bähr: "Acidimetrische Bestimmung der freien Säure  
und des Urans in salpetersauren Lösungen in Gegen-  
wart von Plutonium IV" KFK-503
11. A.L. Mills u. W. R. Logan: "Intern.Conf. on Solvent Extraction  
Chemistry", Göteborg 1966
12. K. Alcock, S.S. Grimley, T.V. Healy, J. Kennedy u. H.A.C. McKay:  
Trans.Farad.Soc. 52, (1956) 39/47
13. J.W. Coddling, W.O. Haas u. F.K. Neumann: "Equilibrium Data for  
Purex Systems" KAPL-602
14. AECL-CED-7
15. D.G. Holmes, P.J. Alder u. D.R. Maybery: "Uranium Partition  
Coefficients at Low Uranium Concentrations in Nitric  
Acid - 20 % TBP - O.K. Systems  
AERE-M 944

Tabelle 1: Verteilungsdaten für Uran

TBP-Konz. %	Gesamt-HNO <sub>3</sub> Mol/l	U <sub>org</sub> g/l	U <sub>aq</sub> g/l	D <sub>U</sub>
20	0,02	0,059	1,14	0,05
20	0,02	0,083	2,28	0,04
20	0,02	0,25	4,45	0,06
20	0,02	1,31	10,33	0,13
20	0,02	5,09	19,28	0,26
20	0,02	14,80	32,13	0,46
20	0,02	39,98	73,07	0,55
20	3,00	1,06	0,08	13,25
20	3,00	2,08	0,14	14,86
20	3,00	4,81	0,26	18,50
20	3,00	10,90	0,62	17,58
20	3,00	21,20	1,62	13,09
20	3,00	39,75	6,40	6,21
20	3,00	66,40	45,93	1,44

Tabelle 2: Verteilungsdaten für Pu

TBP-Konz. %	Gesamt-HNO <sub>3</sub> Mol/l	Pu <sub>org</sub> g/l	Pu <sub>anorg.</sub> g/l	D <sub>Pu</sub>
20	0,3	3,50	14,50	0,24
20	0,3	1,40	7,80	0,18
20	0,3	0,21	0,89	0,23
30	0,3	3,47	14,50	0,24
30	0,3	1,39	7,40	0,19
30	0,3	0,23	0,89	0,26
20	0,64	19,60	29,40	0,67
20	0,64	9,80	12,90	0,76
20	0,64	4,76	6,37	0,75
20	0,64	0,97	1,23	0,79
30	0,64	25,60	19,90	1,29
30	0,64	12,90	9,80	1,32
30	0,64	6,58	4,55	1,45
30	0,64	1,39	0,89	1,56
20	1,53	52,30	75,10	0,70
20	1,53	33,10	27,10	1,22
20	1,53	17,30	12,50	1,38
20	1,53	11,52	5,32	2,16
20	1,53	2,23	0,78	2,86
30	1,53	43,20	17,90	2,41
30	1,53	23,00	7,10	3,24
30	1,53	12,10	3,30	3,67
30	1,53	2,61	0,55	4,74
30	1,53	0,65	0,15	4,33
20	3,10	60,80	78,20	0,78
20	3,10	49,40	21,70	2,28

Fortsetzung Tabelle 2

TBP-Konz. %	Gesamt-HNO <sub>3</sub> Mol/l	Pu <sub>org</sub> g/l	Pu <sub>anorg.</sub> g/l	D <sub>Pu</sub>
20	3,10	29,10	6,53	4,46
20	3,10	15,60	2,60	6,00
20	3,10	3,20	0,40	8,00
20	3,10	0,62	0,10	6,20
30	3,10	28,80	6,51	4,42
30	3,10	31,13	5,30	5,87
30	3,10	15,30	1,82	8,41
30	3,10	3,18	0,37	8,59
30	3,10	0,61	0,08	7,62

Bemerkung zu Tabelle 2 und Abbildungen 2 und 3

Bei Konzentrationsangaben für das Plutonium in der organischen Phase die größer als 47 g/l sind, ist zu beachten, daß es sich um die Gesamtplutoniumkonzentration über die beiden ab dieser Konzentration auftretenden organischen Phasen handelt.

Tabelle 3: Vergleich von berechneten mit gemessenen Verteilungsdaten für das System  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3/\text{TBP-Dodecan}$

TBP-Konz. %	Gesamt-Uran Mol/l	$\mu$	$D_U$ gem.	$D_U$ ber.
20	0,053	3,01	16,7	16,4
20	0,064	3,01	15,0	15,2
20	0,108	3,02	12,0	11,9
20	0,120	3,03	11,0	11,0
20	0,171	3,06	7,2	7,6
20	0,230	3,12	4,7	5,1
20	0,247	3,14	4,2	4,5
30	0,330	3,09	10,0	10,3
30	0,490	3,27	4,4	4,5
30	0,524	2,87	3,2	3,2
30	0,111	2,03	9,1	9,2
30	0,555	2,46	2,6	2,4
30	0,471	1,01	1,7	1,8
30	0,313	0,64	1,8	2,0
30	0,361	0,54	1,2	1,3

Tabelle 4: Vergleich von berechneten mit gemessenen Verteilungsdaten für das System  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4\text{-HNO}_3/\text{TBP-Dodecan}$

TBP-Konz. %	Ges.-Plutonium Mol/l	$\mu$	$D_{\text{Pu}}$ gem.	$D_{\text{Pu}}$ ber.
20	0,015	2,87	8,0	6,5
20	0,003	2,65	5,2	6,4
20	0,026	1,63	3,0	2,6
20	0,147	3,05	3,3	3,2
20	0,002	1,50	2,8	3,0
20	0,070	1,68	2,2	2,2
20	0,162	2,17	1,9	1,9
20	0,075	0,91	0,2	0,2
30	0,106	2,79	9,7	10,0
30	0,217	3,00	6,3	6,3
30	0,311	3,14	4,7	4,5
30	0,310	2,35	2,9	2,9
30	0,306	2,47	2,4	2,7
30	0,190	1,43	1,3	1,2
30	0,037	0,61	0,2	0,3



Abb.1 Verteilung von  $UO_2(NO_3)_2$  in 20% TBP-Dodecan

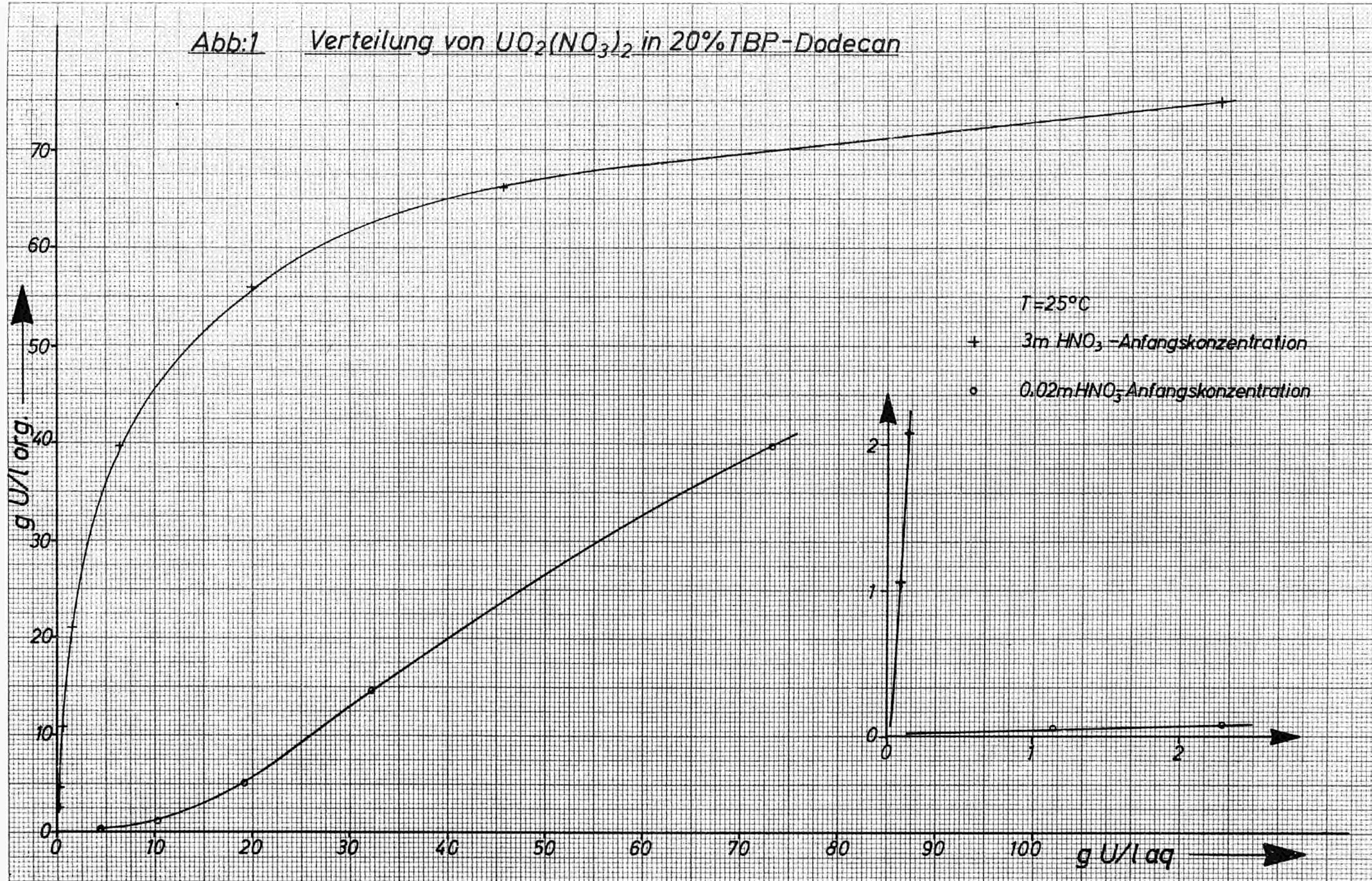
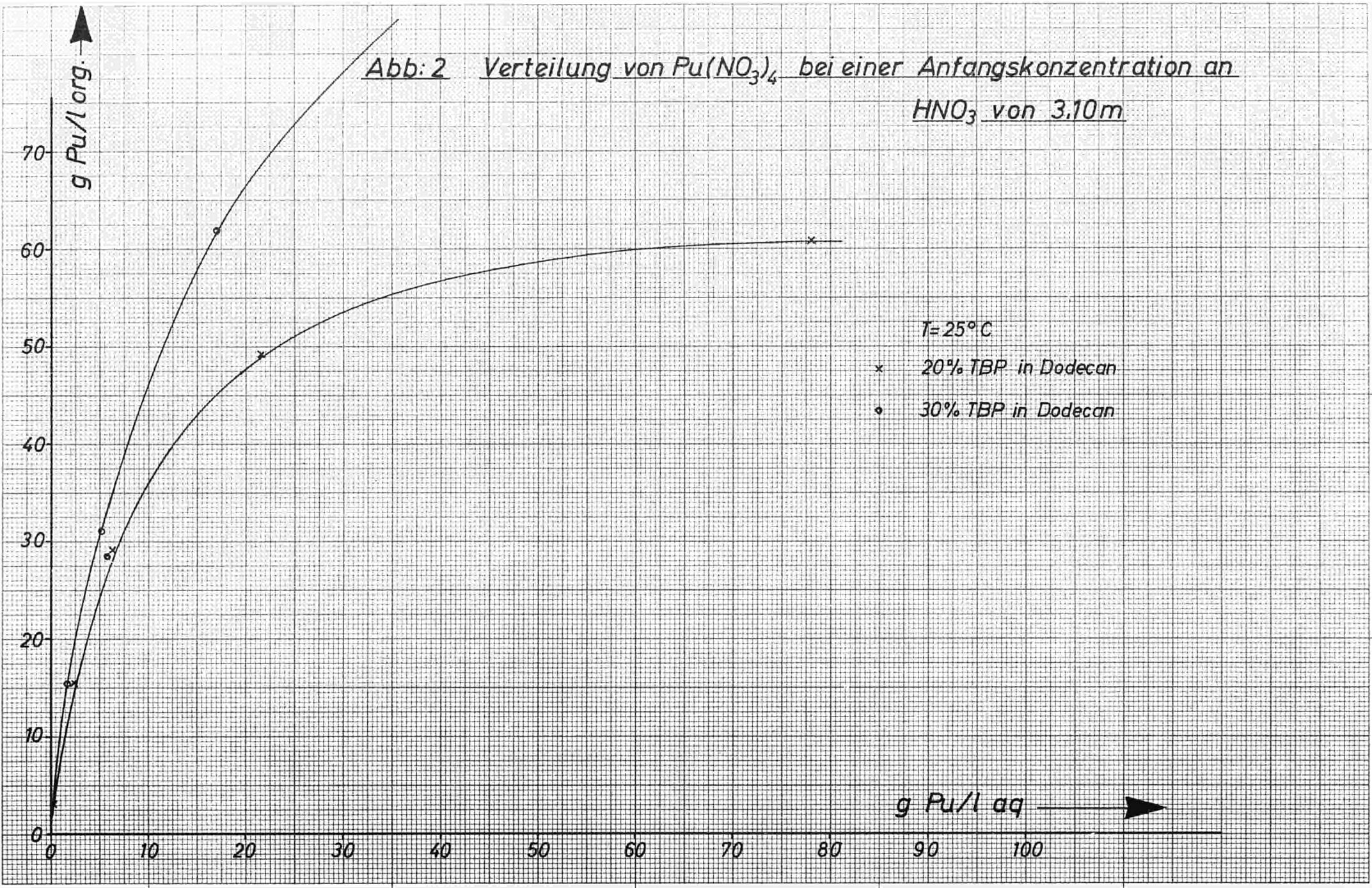


Abb: 2 Verteilung von  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  bei einer Anfangskonzentration an  $\text{HNO}_3$  von 3,10m



$T=25^\circ\text{C}$

x 20% TBP in Dodecan

o 30% TBP in Dodecan

Abb: 3 Verteilung von  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  bei einer Anfangskonzentration an  $\text{HNO}_3$  von 1,53 m

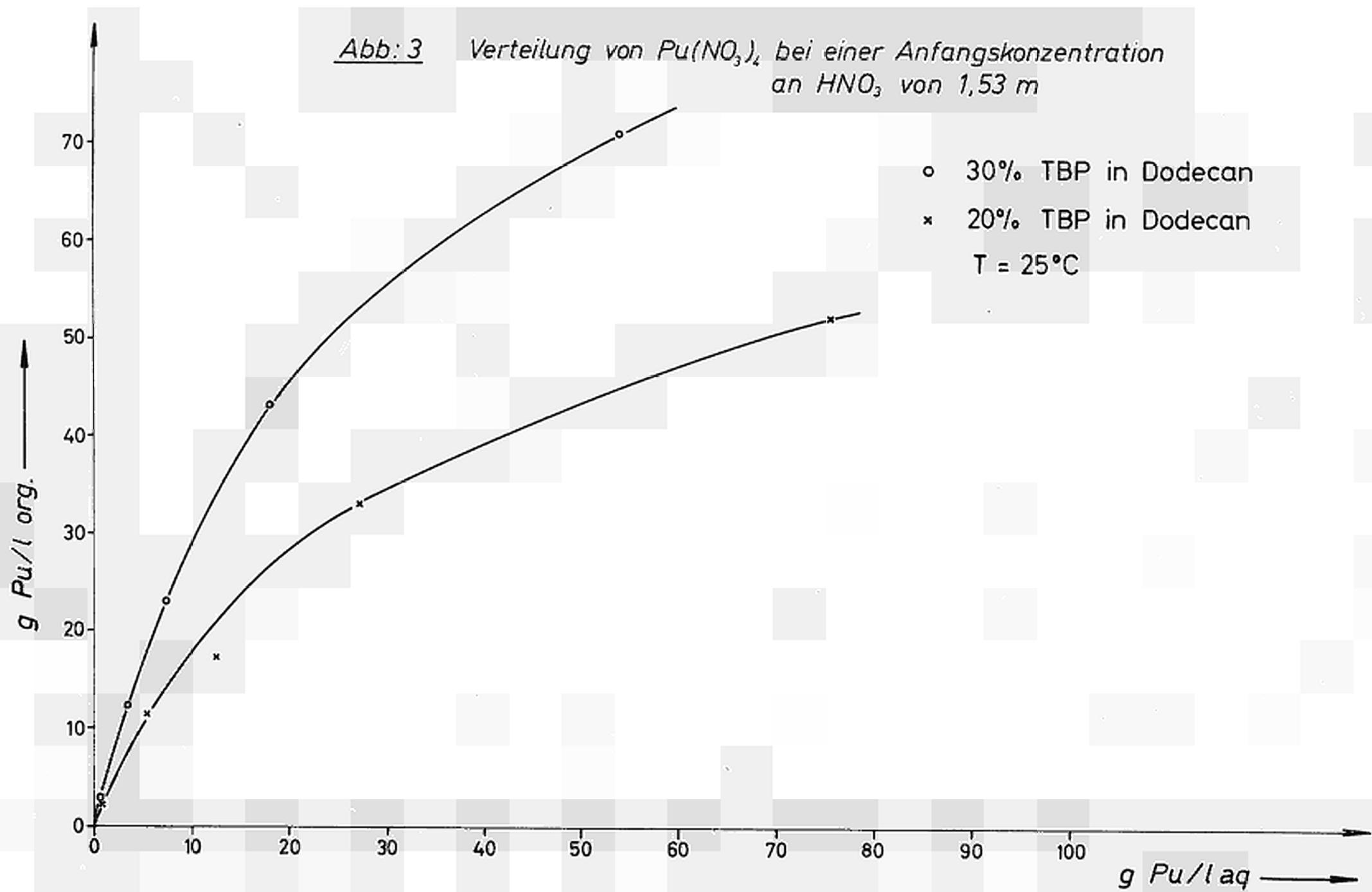


Abb: 4 Verteilung von  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  bei einer Anfangskonzentration an  $\text{HNO}_3$  von 0.64 m

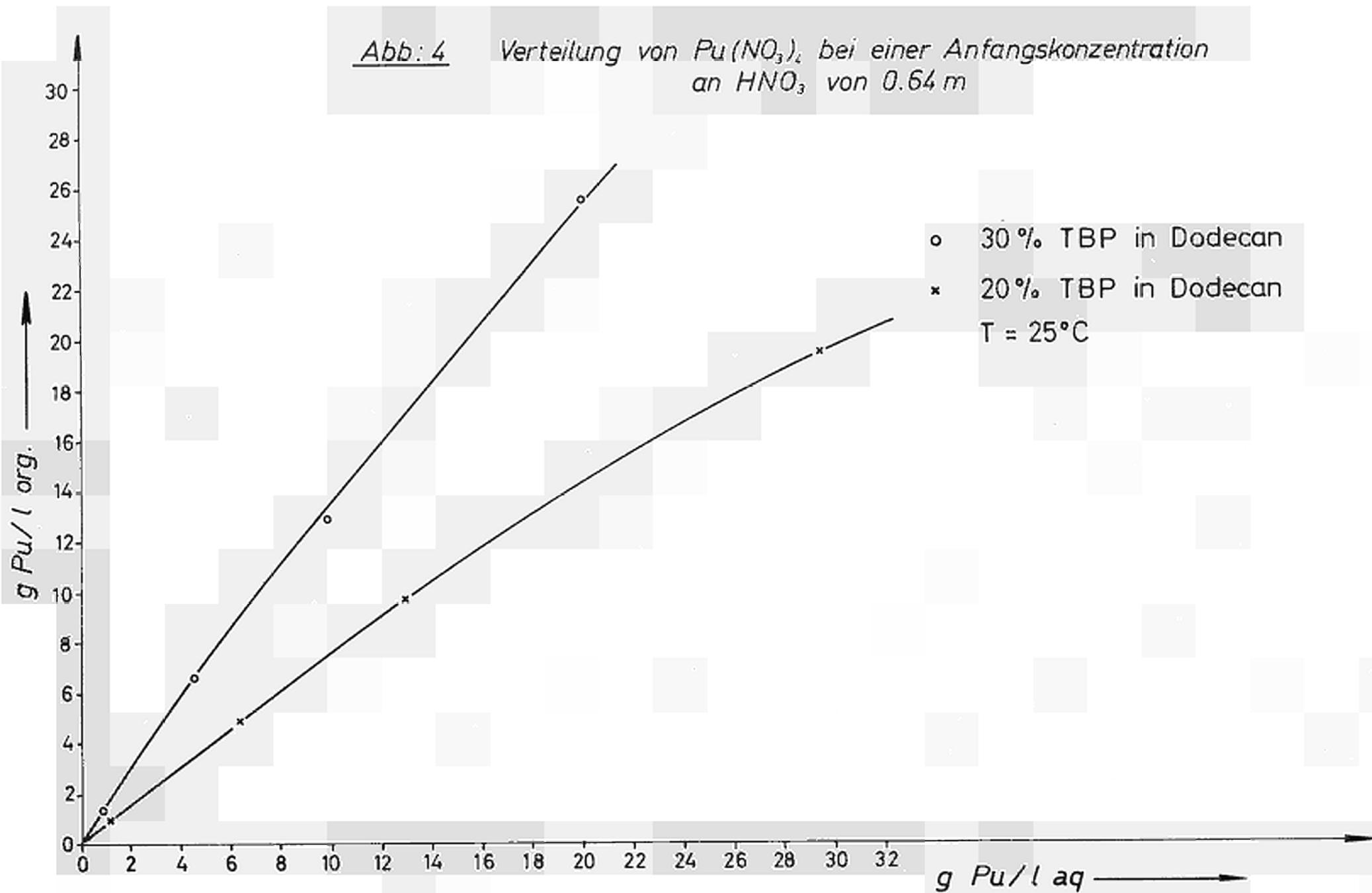


Abb. 5 Verteilung von  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  bei einer Anfangskonzentration an  $\text{HNO}_3$  von 0,3m

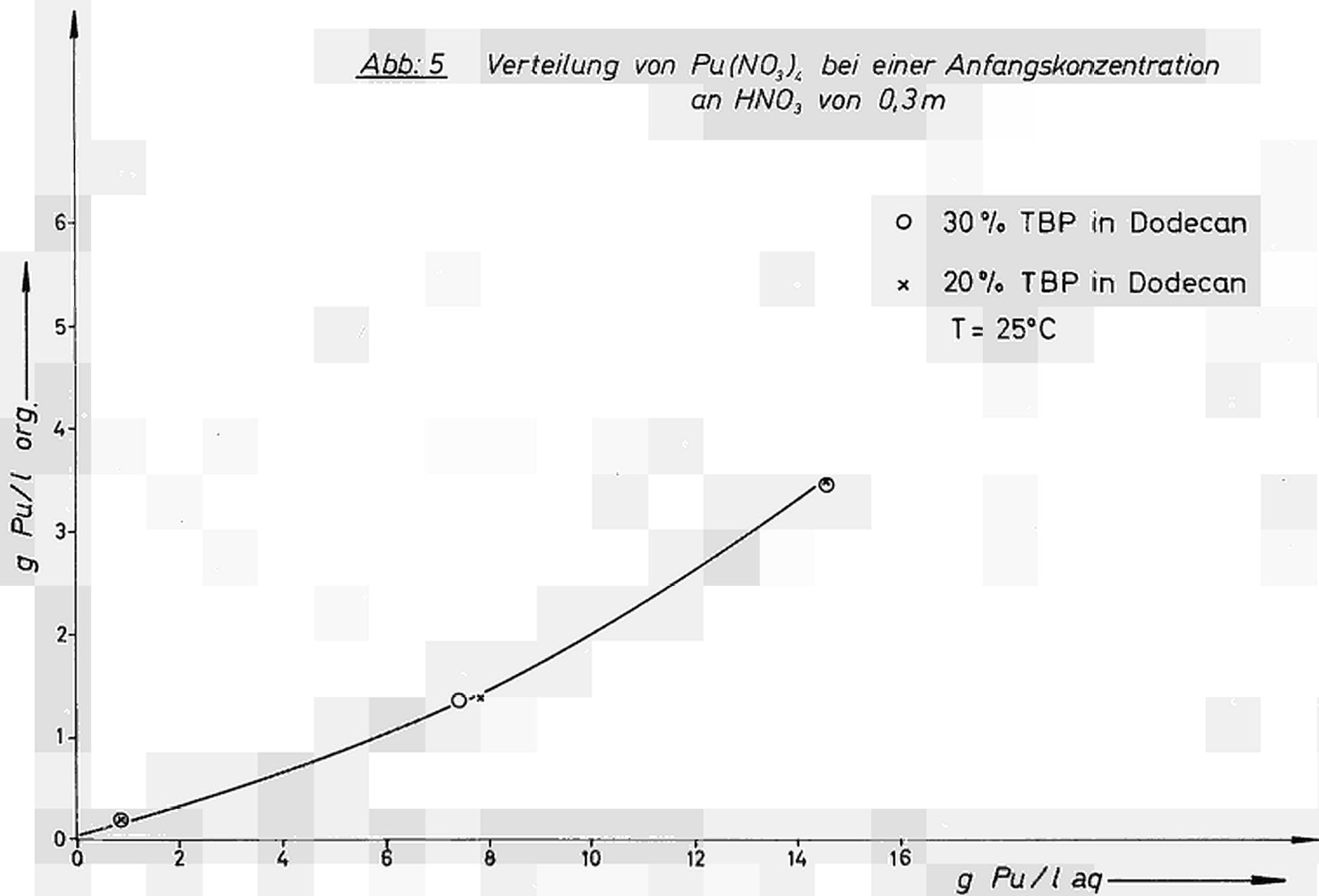


Abb. 6  $\tilde{K}_U$  als Funktion der Ionenstärke  
für das System  $UO_2(NO_3)_2-HNO_3/TBP$ -Dodecan

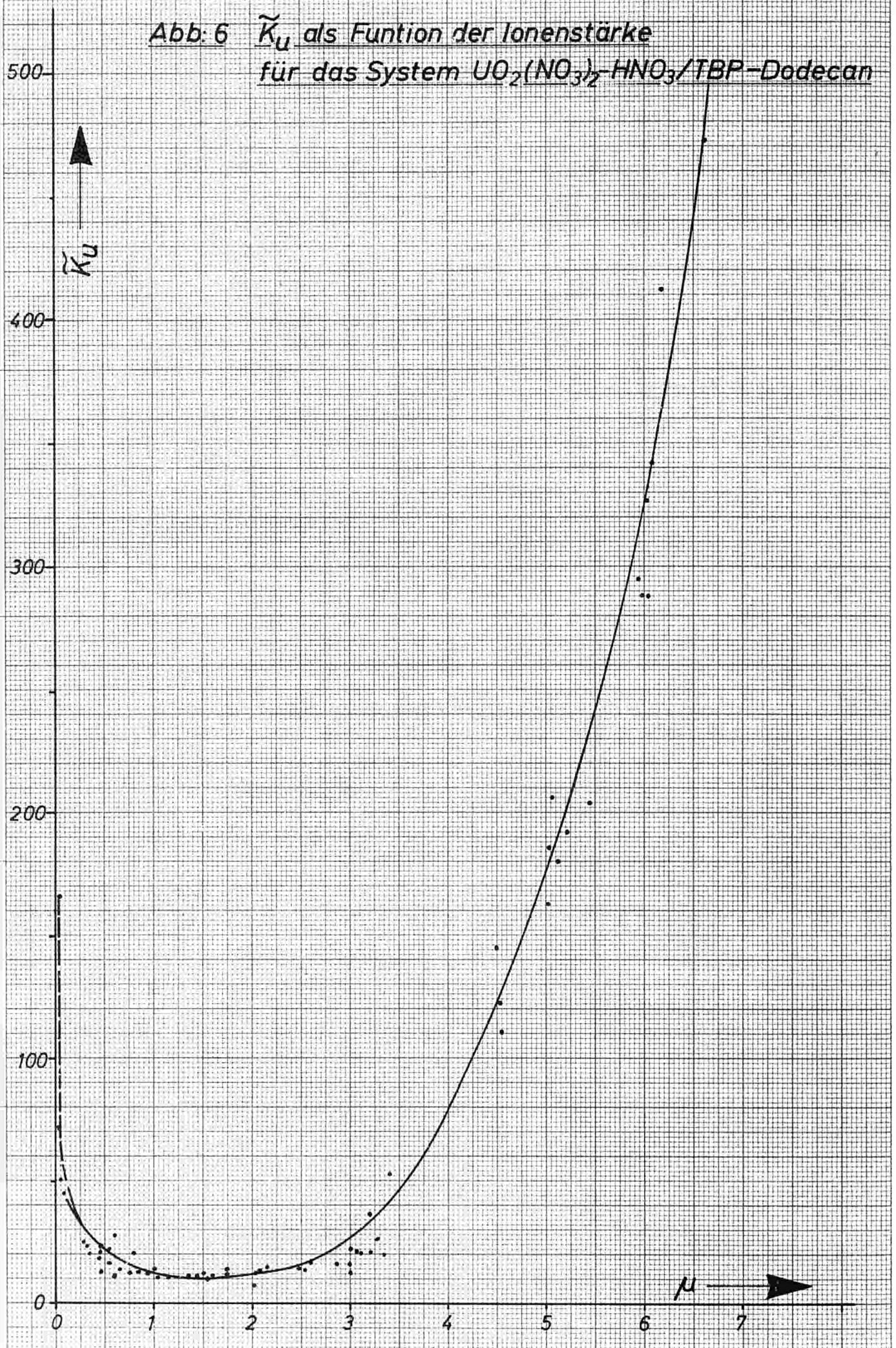
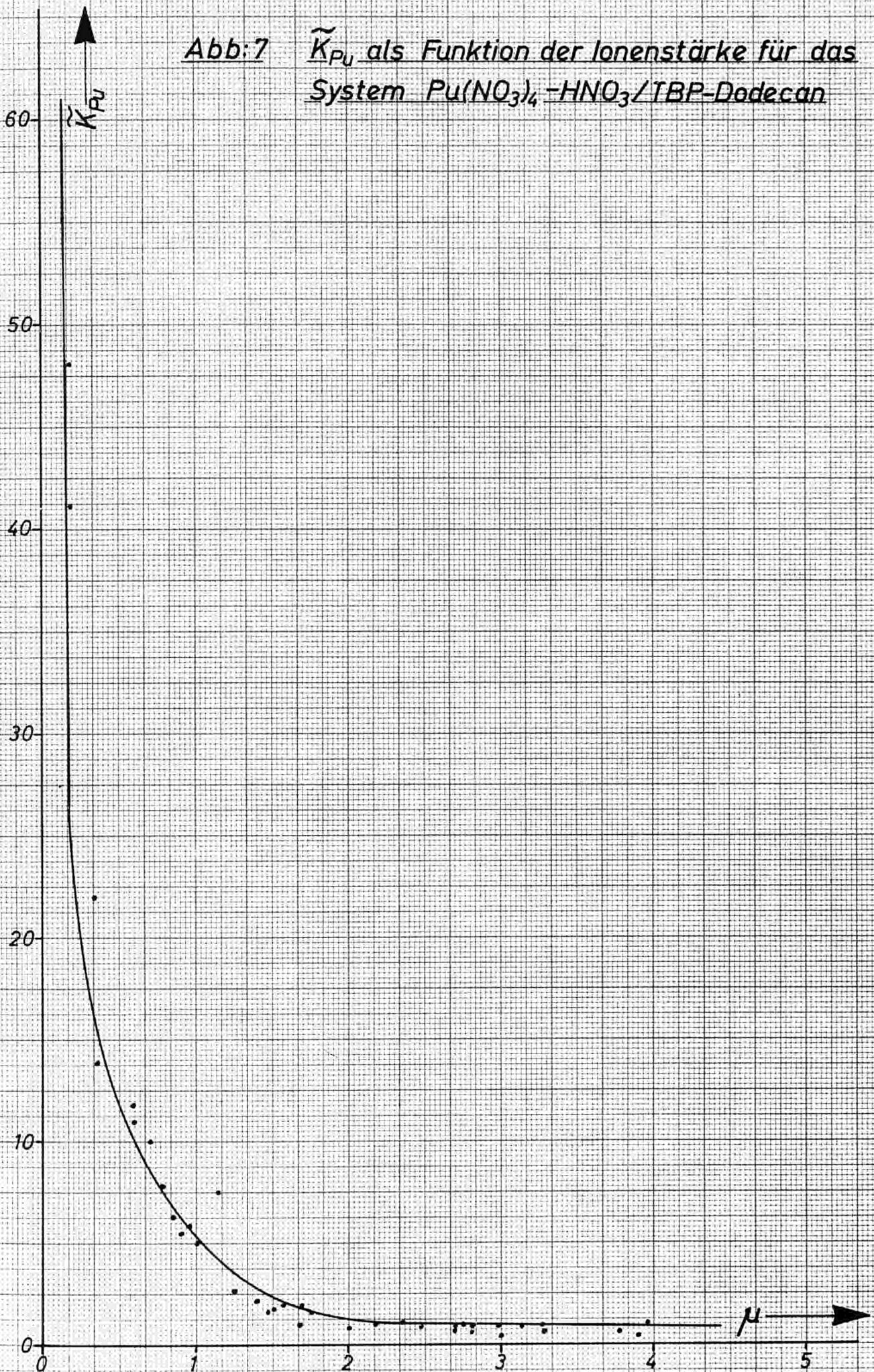


Abb:7  $\tilde{K}_{Pu}$  als Funktion der Ionenstärke für das System  $Pu(NO_3)_4 - HNO_3 / TBP - Dodecan$







CDNA03703DEC