

A5

CH 615 648



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl. 2: C 01 G
C 01 G 43/00
56/00



(11)

(12) PATENTSCHRIFT A5

615 648

(21) Gesuchsnummer: 3799/75

(73) Inhaber:
Stichting Energieonderzoek Centrum Nederland,
Den Haag (NL)

(22) Anmeldungsdatum: 25.03.1975

(72) Erfinder:
Johannes Adrianus Bontje, Tuitjenhorn (NL)

(30) Priorität(en): 25.03.1974 NL 7403964

(24) Patent erteilt: 15.02.1980

(74) Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung eines Salzes von einem Actinid-Metall, worin das Säurerest/Metall-Verhältnis niedriger als das des stöchiometrischen Salzes ist.

(57) Zur Herstellung der Lösung des Actinid-Metalls löst man in einer Lösung eines Salzes davon ein Ammoniumuranat auf. Dieses wird erhalten, indem man Ammoniak und/oder eine Ammoniak abgebende Verbindung mit einer wässrigen Lösung eines Uranylals und/oder Uraniumsalzes mischt. Das Ammoniumuranat wird bei einem pH-Wert von 3,6 - 7 ausgefällt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung eines Salzes von einem Actinid-Metall, worin das Säurerest/Metall-Verhältnis niedriger als das des stöchiometrischen Salzes ist, indem man in einer wässrigen Lösung eines Salzes von einem Actinid-Metall ein Ammoniumuranat auflöst, welches durch Ausfällung erhalten wird, indem man Ammoniak und/oder eine Ammoniak abgebende Verbindung mit einer wässrigen Lösung eines Uranylsalzes und/oder von einem Uraniumsalz mischt, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumuranat bei einem pH-Wert, der 3,6 bis 7 beträgt, ausgefällt wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumuranat ausgefällt wird, indem man eine wässrige Lösung eines Uranylsalzes oder eines Uraniumsalzes und eine wässrige Lösung von Ammoniak und/oder einer Verbindung, welche Ammoniak abgibt, mischt.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1 oder Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Ammoniumuranat in einer Actinid-Salz-Lösung auflöst, welche eine freie Säure enthält.

4. Verfahren nach Patentanspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Ammoniumuranat in einer Plutoniumnitratlösung auflöst, welche Salpetersäure enthält.

5. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumuranat bei einem pH-Wert, der in einem Bereich von 4 bis 6,7 liegt, ausgeschieden wird.

6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumuranat bei einer Temperatur, die in einem Bereich von 15 bis 90°C liegt, ausgeschieden wird.

7. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumuranat bei einer Temperatur, welche in einem Bereich von 50 bis 70°C liegt, ausgeschieden wird.

8. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniumuranat mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Ammoniak ausgefällt wird.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung eines Salzes von einem Actinid-Metall, worin das Säurerest/Metall-Verhältnis niedriger als das des stöchiometrischen Salzes ist, indem man in einer wässrigen Lösung eines Salzes von einem Actinid-Metall ein Ammoniumuranat auflöst, welches niedergeschlagen wird, indem man Ammoniak und/oder einen Ammoniak abgebenden Stoff mit einer wässrigen Lösung eines Uranylsalzes und/oder von einem Uraniumsalz vermischt.

Als Brennstoffe in Kernreaktoren werden im wesentlichen kugelförmige Teilchen, in der nachfolgenden Beschreibung als Kugelchen bezeichnet, verwendet, die ein oder mehrere Hydroxyde, Oxyde und/oder Karbide von einem oder mehreren Actinid-Metallen enthalten und gegebenenfalls auch Kohlenstoff. Diese Kugelchen werden im allgemeinen mit Hilfe von sogenannten Sol-Gel-Verfahren hergestellt, indem man eine wässrige Phase, welche eine Verbindung eines Actinid-Metall (und falls gewünscht Kohlenstoff) enthält, in Form von kleinen Tröpfchen in einer üblich angewendeten organischen Flüssigkeit verteilt, welche mit Wasser unlöslich ist, in der nachfolgenden Beschreibung als gelbildende Flüssigkeit bezeichnet, und man anschließend zulässt, dass die Tröpfchen in dieser Flüssigkeit fest werden. Auf diese Weise erhält man eine Dispersion von im wesentlichen kugelförmigen festen Teilchen in der ein Gel

bildenden Flüssigkeit, von welcher sie dann abgetrennt werden. Die gewünschten Kugelchen kann man nach einer weiteren Behandlung erhalten, welche solche Operationen, wie z.B. Waschen, Trocknen, Calcinieren, Schmelzen und/oder 5 eine Reduktion, umfassen.

Zur Durchführung des genannten Sol-Gel-Verfahrens sind viele Varianten bekannt. Hier soll insbesondere auf derartige Varianten hingewiesen werden, in welchen die wässrige Phase die Lösung eines Salzes darstellt, welche in der ein 10 Gel bildenden Flüssigkeit in das Hydroxyd übergeführt wird. Es ist jedenfalls auch möglich, zu der Salzlösung eine Substanz hinzuzufügen, aus welcher sich unter Erhitzen eine Base bildet; so zum Beispiel kann man Hexamethylentetramin hinzufügen, welches unter Erhitzen Ammoniak abspaltet. 15 In diesem Fall wird die Lösung in einer erhitzten, ein Gel bildenden Flüssigkeit verteilt.

Für die Durchführung des sogenannten Sol-Gel-Verfahrens ist es z.B. als vorteilhaft bekannt, mit einer Lösung eines Salzes zu beginnen, welche in bezug auf die Säureresten 20 eine Menge aufweist, die geringer ist als die stöchiometrisch einzusetzende Menge (siehe z.B. britisches Patent Nummer 1 382 682 und deutsche Patentanmeldung Nr. 2 201 988). Eine derartige Lösung wird als Lösung definiert, in welcher das Verhältnis der Säurereste in bezug auf das Metall niedriger ist als in einem normalen Salz, wobei man das OH-Ion nicht als Säurereste betrachtet. Die Stöchiometrie kann in 25 Prozent durch die folgende Formel ausgedrückt werden:

$$\frac{\text{Äquivalente der Säurereste}}{\text{Äquivalente des Metalles}} \times 100 \%$$

Eine Lösung des normalen Salzes von Uranyl Nitrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) enthält zwei monovalente Nitrationen und ein bivalentes Uranylion, so dass entsprechend der Gleichung

$$\frac{2 \times 1}{1 \times 2} \times 100 = 100 \%$$

die Stöchiometrie dieser Lösung 100% beträgt. Jedoch, für den Fall, dass eine Lösung nur ein einziges Nitration und ein einziges Uranylion enthält, kann die Stöchiometrie nach der folgenden Gleichung festgelegt werden:

$$\frac{1 \times 1}{1 \times 2} \times 100 = 50 \%$$

50 Falls eine Lösung acht monovalente Nitrationen, ein bivalentes Uranylion und zwei tetravalente Thoriumionen enthält, so wird die Stöchiometrie durch die folgende Gleichung dargestellt:

$$\frac{8 \times 1}{1 \times 2 + 2 \times 4} \times 100 = 80 \%$$

Die stöchiometrischen Verhältnisse betragen in diesen Fällen weniger als 100%, so dass man diese Lösungen als 60 substöchiometrisch bezeichnen kann.

Für die Herstellung substöchiometrischer Lösungen sind die verschiedensten Verfahren bekannt. Ein Verfahren wird hier speziell erwähnt, welches aus der deutschen Patentanmeldung Nr. 2 201 988 bekannt ist. Dieses Verfahren beruht darauf, dass man Ammoniumdiuranat in Lösungen von Uranyl Nitrat oder Salpetersäure auflöst.

In der deutschen Patentanmeldung Nr. 2 201 988 wird Ammoniumdiuranat als unlösliches Produkt bezeichnet, wel-

ches als Niederschlag erhalten werden kann, wenn man Ammoniak, im allgemeinen in Form einer wässrigen Lösung, mit einer wässrigen Lösung eines Uranylsalzes, wie z.B. Uranylnitrat, vermischt. Die Formel von Ammoniumdiuranat ist die folgende $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. In der Praxis konnte jedoch festgestellt werden, dass die Zusammensetzung des erhaltenen Niederschlages sehr oft nicht mit der genannten Formel übereinstimmt u. von der Methode der Herstellung abhängig ist. Gemäss der deutschen Patentanmeldung Nr. 2 201 988 ist die Zusammensetzung einer Funktion der Konzentration der verwendeten Lösungen und ist ebenfalls von der Art der Reagenzien und der Methode abhängig, nach welcher der Niederschlag abgetrennt wird.

Nach der Veröffentlichung im J. Inorg. Nucl. Chem. Band 24, Seiten 303-307 (1962) wird der Einfluss des pH-Wertes, der während der Ausfällung vorherrscht, auf die Zusammensetzung des Niederschlages beschrieben. So z.B. könnte bei einem pH-Wert von 6,7 die Zusammensetzung des Niederschlages durch die folgende Formel $3\text{UO} \cdot \text{NH}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bezeichnet werden, hingegen hätte bei einem pH-Wert von 3,6 der Niederschlag die Zusammensetzung der folgenden Formel $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ausserdem sollte man die Gegenwart von Verunreinigungen berücksichtigen, die aus den Ausgangsmaterialien stammen. So z.B., wenn man als Ausgangsprodukt Uranylnitrat verwendet, wird der Niederschlag Nitrationen aufweisen, wobei es manchmal nicht gelingt, diese durch Waschen mit Wasser vollständig zu entfernen. Wegen der verschiedensten Zusammensetzungen des Niederschlages wird es also besser sein, von einem ausgefällten Ammoniumuranat zu sprechen und nicht von einem Ammoniumdiuranat.

Im Journal of Nuclear Materials, Band 44 (1972) wurde auf Seite 162 festgestellt, dass man, um den Niederschlag zu erhalten, nicht nur von einem Uranylsalz, wie z.B. dem Uranylnitrat, ausgehen sollte, sondern von einer Uransalzlösung, die man durch Auflösung von Uraniumhexafluorid in Wasser erhalten kann.

Zur Herstellung des Niederschlages war es bis jetzt üblich, Ammoniak im Überschuss einzusetzen, damit der pH-Wert während der Ausfällung mehr als 7 betrug. Es bestanden jedoch Schwierigkeiten, den auf diese Weise gebildeten Niederschlag in Salzlösungen aufzulösen, so dass die Bildung von substöchiometrischen Lösungen mit Hilfe dieses Niederschlages immer ein sehr mühsames Verfahren darstellte. Ausserdem war die Substöchiometrie der erhaltenen Uranylsalzlösungen immer gleich von etwa 87% oder auch höher. Das hatte den Nachteil zur Folge, dass man Uraniumkonzentrationen der Lösungen erhielt, die niedriger waren als diejenigen, die man maximal erhalten wollte. Selbstverständlich benötigt eine derartige Lösung, dass eine grössere Menge der Lösung, die den Ammoniak liefert, hinzugefügt wird, bevor man die Lösung in einer erhitzten organischen Flüssigkeit, die mit Wasser nicht mischbar ist, für eine Konversion in die Sol-Gel-Teilchen dispergiert. Die Kombination der niedrigeren maximalen Konzentration des Actinid-Metall, die erreicht werden kann, mit dem grösseren benötigten Volumen der verdünnt wirkenden Lösung, die den Ammoniak liefert, bewirkt in der Regel, dass das Endprodukt eine verschlechterte Qualität aufweist.

Die weiteren Behandlungsmethoden, wie z.B. Trocknung, Calcineren und Schmelzen, zeichnen sich insbesondere durch grosse Verluste wegen der ausserordentlichen Schrumpfung aus. Der ausserordentlich grossen Schrumpfung könnte in der Tat vorgebeugt werden, indem man ein kleineres Volumen der Lösung, die den Ammoniak liefert, einsetzt, aber zu geringe Mengen dieser, den Ammoniak liefernden Lösung, ergeben gelierte kugelförmige Teilchen, die nur geringe mechanische Festigkeiten aufweisen. In einem derartigen Fall sind die erhaltenen gelierten kugelförmigen Teilchen wirk-

lich zu weich, was, nach der Trocknung und nach dem Schmelzen, zu einer schlechteren Glätte bzw. Gleichmässigkeit führt, welche für nukleares spaltbares Material erwünscht ist.

In dem im Journal of Nuclear Materials, Band 44 (1972) Seiten 161 bis 174 veröffentlichten Artikel, widmet man dem Einfluss des pH-Wertes, den dieser auf den Niederschlag aufgrund der physikalischen Eigenschaften des Niederschlages aufweist, besondere Aufmerksamkeit. Gemäss diesem Artikel nimmt die Grösse der niedergeschlagenen Teilchen zu, wenn der pH-Wert abnimmt, so dass diese Teilchen viel schneller aus der flüssigen Phase herausfallen und viel leichter von der flüssigen Phase durch Filtration abgetrennt werden können. Diese Tatsache stellt ebenfalls einen Vorteil dar, wenn der Niederschlag ausgewaschen wird. Diese Wirkung wird besonders bemerkbar bei pH-Werten, die unterhalb von 7 liegen. Das Produkt, welches am besten filtriert werden kann, wird bei einem pH-Wert von 3,5 erhalten, aber bei derart niedrigen pH-Werten beginnt die Löslichkeit des Reaktionsproduktes ziemlich stark zuzunehmen, so dass das Metall aus der Lösung in einem geringeren quantitativen Grad niedergeschlagen wird. Diese Tatsache führt zu der Möglichkeit, dass die Ausscheidung in zwei Stufen stattfindet. In der ersten Stufe wendet man einen pH-Wert von 3 bis 4 an, um ein ziemlich gut filtrierbares Produkt zu erhalten, und ein pH-Wert, der mehr als 7 beträgt, wird in der zweiten Stufe verwendet, um sicherzustellen, dass die Gesamtmenge des Metalles ausgeschieden wird. Der pH-Wert wird hierbei eingestellt, indem man mit entsprechenden Mengen an Ammoniak vermischt. Als eine Anwendungsmöglichkeit für den Niederschlag geben die genannten Veröffentlichungen die direkte Konversion in Uranoxyd-Pulver (UO_2) an, indem man bei einer Temperatur von mehr als 400°C in einer reduzierend wirkenden Atmosphäre erhitzt.

Es konnte nun festgestellt werden, dass sich Ammoniumuranat, welches bei einem pH-Wert, der zwischen 3,6 und 7 liegt, niedergeschlagen wird, ausserordentlich gut für die Herstellung von substöchiometrischen Salzlösungen eignet. Das Ammoniumuranat, welches bei einem derartigen pH-Wert ausgefällt wird, löst sich tatsächlich viel leichter in einer Salzlösung als ein Ammoniumuranat, das bei einem pH-Wert ausgefällt wird, welcher mehr als 7 beträgt. Diese Tatsache ist sehr überraschend, da man erwarten sollte, dass das Ammoniumuranat, welches bei einem höheren pH-Wert ausgefällt wird und welches aus kleineren Teilchen besteht, sich viel leichter lösen würde.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich also auf ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Lösung eines Salzes von einem Actinid-Metall, worin das Säurerest/Metall-Verhältnis niedriger als das des stöchiometrischen Salzes ist, indem man in einer wässrigen Lösung eines Salzes von einem Actinid-Metall ein Ammoniumuranat auflöst, welches ausgefällt wird, indem man Ammoniak und/oder eine Ammoniak abgebende Verbindung mit einer wässrigen Lösung eines Uranylsalzes und/oder eines Uransalzes vermischt. Das erfindungsgemäss Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Ammoniumuranat bei einem pH-Wert, der zwischen 3,6 und 7 liegt, ausfällt.

Es könnte weiter festgestellt werden, dass eine Lösung, die durch Auflösung von Ammoniumuranat, das bei einem niedrigen pH-Wert ausgefällt wird, hergestellt werden kann, die höchst wünschenswerte Vorteile aufweist, nämlich eine hohe Actinid-Metallkonzentration und eine niedrige Substöchiometrie. Für den Fall einer substöchiometrischen Uranylnitrat-Lösung ist die Konzentration des Uraniums etwa 3-molar mit einer Substöchiometrie von etwa 75%.

Ammoniumuranat, das bei einem niedrigen pH-Wert ausgefällt werden soll, kann nach verschiedenen Methoden er-

halten werden. Eine der möglichen Methoden beruht auf der Ausfällung aus einer wässrigen Uranylsalzlösung mit gasförmigem Ammoniak, welcher mit einem inertem Gas verdünnt wurde, wie es z.B. in dem französischen Patent Nr. 1 183 556 beschrieben ist.

In dem genannten Patent, auf Seite 2, rechte Kolonne, Zeile 1, wird die Tatsache erwähnt, dass man Ammoniumuranat bei einem pH-Wert ausscheiden kann, welcher zwischen 6 und 7 liegt. Es sollte hier bemerkt werden, dass diese bisher bekannte Methode nur einen geringen Bereich des üblich verwendeten pH-Bereiches beansprucht.

Ein anderer Nachteil dieses Verfahrens beruht darauf, dass für eine derartige Ausscheidungsmethode das Mischungsverhältnis zwischen dem gasförmigen Ammoniak und dem inertem Gas sowie auch dem pH-Wert in der Flüssigkeit ebenfalls kontrolliert werden müssen. Aus diesem Grund wird eine bevorzugte Ausführungsform ausgewählt, die darauf beruht, dass man eine wässrige Lösung von einem Uranyl- und/oder Uraniumsalz mit einer wässrigen Lösung von Ammoniak und/oder einer Verbindung, welche Ammoniak abgibt, mischt.

Geeignete Mittel, welche Ammoniak abgeben, stellen Harnstoff und Hexamethylentetramin dar. Für den Fall der zuerst erwähnten Herstellungsmethode muss nur der pH-Wert in der Ausfällungsflüssigkeit kontrolliert werden.

Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der pH-Wert bei der unteren Grenze von 3,6 aufrechterhalten werden, da die Ausfällung erst bei noch niedrigeren pH-Werten quantitativ unzulänglich wird, so dass verhältnismässig zu viel Metall in der Lösung vorhanden ist. Die Methode, welche in dem weiter oben erwähnten Artikel diskutiert wird, nach welcher die Ausscheidung ursprünglich bei einem niedrigen pH-Wert ausgeführt wird, wonach dann die Ausfällung in einem zweiten Strich bei einem pH-Wert von mehr als 7 beendet wird, eignet sich weniger zur Durchführung des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens, da sich dabei während der Durchführung der zweiten Stufe des Verfahrens nur eine sehr wenig lösliche Fraktion bildet. Für die Verwendung des Niederschlags, wie sie in dem genannten Artikel beschrieben wird, hat die Bildung einer derartigen Fraktion selbstverständlich keine Bedeutung. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Niederschlag vorzugsweise in einem pH-Bereich gebildet, der von 4,0 bis 6,7 beträgt.

Es ist selbstverständlich auch möglich, das bei einem niederen pH-Wert ausgeschiedene Ammoniumuranat in einer Actinid-Salz-Lösung zu lösen, welche eine freie Säure enthält. Die weiter oben genannte deutsche Patentanmeldung Nr. 2 201 988 bezieht sich in dieser Richtung auf die Herstellung einer gemischten Lösung aus Uranylnitrat und aus Plutoniumnitrat, indem man eine Salpetersäure enthaltende Lösung von Plutoniumnitrat mit einem Diuranat, Uraniumperoxyd, Uraniumtrioxyd oder einer Lösung, die aus Uraniumtrioxyd in Uranylnitrat besteht, mischt. Zusätzlich zu der Mischung eines Diuranates mit einer Lösung von Plutoniumnitrat, die Salpetersäure enthält, werden Beispiele für alle weiter oben angegebenen Möglichkeiten gegeben. Es ist angezeigt, die Salpetersäure enthaltende Lösung von Plutoniumnitrat mit Uraniumtrioxyd mit einer zusätzlichen Zugabe von Salpetersäure, Uraniumtrioxyd, Uraniumperoxyd und mit einer Lösung, die aus Uraniumtrioxyd in Uranylnitrat besteht, zu mischen.

Durch Ausführung von Versuchen erschien es jedoch, dass für den Fall von Ammoniumdiuranat nur ein Ammoniumuranat, das bei einem pH-Wert von weniger als 7 ausgeschieden wurde, sich bei Zimmertemperatur in einer Lösung von Plutoniumnitrat, welche Salpetersäure enthält, sich auflösen wird. Es sollte jedoch hier festgestellt werden, dass

die Einsetzung eines Niederschlages für das vorliegende erfindungsgemäße Verfahren, der bei einem niederen pH-Wert erhalten, aus der deutschen Patentanmeldung Nr. 2 201 988 nicht hervorgeht.

- 5 Indem man Ammoniumuranat, das bei einem niederen pH-Wert in einer Salpetersäure enthaltenden Lösung von Plutoniumnitrat auflöst, erhält man die höchst erwünschten Lösungen von Plutonium-Uranylnitrat, die von niederer Stöchiometrisität sind und eine hohe Actinid-Metall-Konzentration aufweisen. Ein Vorteil der Verwendung des Ammoniumuranates, welches bei einem niederen pH-Wert ausgeschieden wurde, beruht darauf, dass die Bildung von Uraniumtrioxyd oder von Uraniumperoxyd vermieden werden kann.
- 15 Mit der Verwendung von Ammoniumuranaten, die bei einer niedrigen Temperatur ausgeschieden wurden, kann man den gewaschenen Niederschlag direkt in einer Lösung von Plutoniumnitrat auflösen.

Aus dem weiter oben erwähnten geht hervor, dass die 20 Verwendung von Ammoniumuranat, welches bei einem niedrigen pH-Wert ausgeschieden wurde, für das vorliegende erfindungsgemäße Verfahren grosse Vorteile besitzt, im Vergleich zu der bereits bekannten Verwendung von Uraniumtrioxyd und von Uraniumperoxyd. Die Temperatur der Ausfällung beträgt im allgemeinen 15 bis 90°C und vorzugsweise liegt sie in einem Bereich von 50 bis 70°C.

Man kann konzentrierte Lösungen von Ammoniak verwenden, um den Durchschnitt des flüssigen Volumens bei einem niedrigen Wert aufrechtzuerhalten. Anstelle von Ammoniak kann man ebenfalls Verbindungen einsetzen, die Ammoniak abgeben, z.B. Verbindungen, welche Ammoniak während der Durchsetzung der Reaktion freisetzen. Es besteht z.B. die Möglichkeit, Hexamethylentetramin einzusetzen, welches während einer Erhitzung Ammoniak freisetzt; 35 die Ausfällung des gewünschten Niederschlages wird dann bei einer erhöhten Temperatur durchgeführt.

Im allgemeinen wäscht man das ausgeschiedene Ammoniumuranat, bevor man es in einer wässrigen Lösung eines Salzes von einem Actinid-Metall auflöst. Eine derartig erhaltene Lösung muss keine stöchiometrischen Verhältnisse 40 aufweisen. Wie schon weiter oben erwähnt, kann sieangesäuert werden, und sie soll substöchiometrisch sein. Als Actinid-Metall verwendet man vorzugsweise Uranium, aber es kann auch Thorium oder Plutonium sein oder ein Metall, 45 welches eine noch höhere Atomzahl aufweist. Das Ammoniumuranat löst sich vorzugsweise sehr leicht in einer Salzlösung und im allgemeinen wird eine intensive Erhitzung zur Erhöhung der Geschwindigkeit der Auflösung nicht benötigt.

In den nachfolgenden Beispielen werden bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt.

Beispiel 1

55 230 ml einer wässrigen Lösung, die 13 Gew.-% von Ammoniak enthält, werden unter Rühren bei einer Temperatur von 60°C zu 400 ml einer wässrigen, 1,4-molaren Uranylnitratlösung gegeben. Dabei besteht ein Niederschlag von Ammoniumuranat bei einem pH-Wert von 5. Man filtriert den erhaltenen Niederschlag auf einem G-3 Gas-Filter ab und 60 wäscht dann mit Wasser.

Der gewaschene, voluminöse, hydratisierte Niederschlag konnte leicht aufgelöst werden, indem man bei Zimmertemperatur in 500 ml einer wässrigen Lösung schüttelt, die 2,8-molar war in bezug auf das Uranylnitrat der Formel $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_{1,4}$. Die auf diese Weise erhaltene Lösung war 2,9-molar in bezug auf ein Salz, das eine mittlere Zusammensetzung der Formel $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_{1,4}(\text{OH})_{0,6}$ aufweist. Die Stöchiometrisität der erhaltenen Lösung war folgendermassen:

$$\frac{1,41 \times 1}{1 \times 2} \times 100 = 70\%.$$

Man wiederholte die Methode dieses Beispieles, aber mit dem Unterschied, dass man 280 ml der Ammoniumlösung einsetzte, so dass der pH-Wert nach der Ausfällung 8,3 betrug. Man konnte feststellen, dass der auf diese Weise erhaltene Niederschlag sich nur teilweise in der weiter oben erwähnten Lösung löste, sogar nach dem man längere Zeit bei Zimmertemperatur geschüttelt hatte.

Beispiel 2

511 ml einer wässrigen Lösung, die 13 Gew.-% Ammoniak enthielt, wurde unter Röhren bei einer Temperatur von 60°C zu 888 ml einer wässrigen, 1,40-molaren Uranylnitratlösung gegeben. Man erhielt dadurch einen Niederschlag bei einem pH-Wert von 5 von Ammoniumuranat. Man filtrierte den erhaltenen Niederschlag auf einem G-3 Glas-Filter. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen.

Man konnte den gewaschenen, voluminösen, hydratisier-

ten Niederschlag leicht unter Schütteln bei Zimmertemperatur in 423 ml einer wässrigen Lösung auflösen, welche in bezug auf das Plutoniumnitrat 0,146-molar war und in bezug auf die Salpetersäure eine Molarität von 3,91 aufwies. Die 5 auf diese Weise erhaltene Lösung war in bezug auf das Uranium 2,76-molar und hatte in bezug auf das Plutonium eine Molarität von 0,14. Die Stöchiometrität dieser Lösung war folgendermassen:

$$10 \frac{1,5 \times 1}{\frac{2,76}{2,90} \times 2 + \frac{0,14}{2,90} \times 4} \times 100 = 71\%$$

15 Man wiederholte den weiter oben beschriebenen Versuch, aber mit dem Unterschied, dass man 620 ml der Ammoniumlösung einsetzte, das der pH-Wert nach der Ausfällung 8 betrug. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag konnte nur teilweise in einer Lösung aufgelöst werden, die weiter 20 beschrieben wurde, sogar, nachdem man längere Zeit bei Zimmertemperatur schüttelte.