

Solventextraktion anorganischer Verbindungen. I

Der Einfluß des Aussalzkations auf den Verteilungskoeffizienten

VON SIEGFRIED NIESE

Mit 14 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird eine Methode zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten in geringer Konzentration vorliegender radioaktiv markierter Verbindungen beschrieben. Es wurde der Einfluß des Kations des Aussalzmittels auf den Verteilungskoeffizienten des Thoriumnitrats bei der Extraktion mit Diäthyläther und Methylisobutylketon und auf den Verteilungskoeffizienten des Kobaltchlorids bei der Extraktion durch i-Amylalkohol untersucht.

Allgemeines

Die in der Literatur beschriebenen Anlagen zur Aufarbeitung von Reaktorbrennmaterialien beruhen in den meisten Fällen auf Solventextraktionsverfahren¹⁾. Dabei bewirkt der Aussalzeffekt eine bedeutende Erhöhung des Verteilungskoeffizienten der zu extrahierenden Komponente. Studien über den Einfluß des Aussalzkations auf das Verteilungsgleichgewicht sind vor allem für die Extraktion von Uranyl-nitrat durch verschiedene Ketone und Äther gemacht worden^{2) 3) 4)}. Der Aussalzeffekt bei der Extraktion von Thoriumnitrat durch Diäthyläther ist von R. und E. BOCK⁵⁾ untersucht worden. Als wäßrige Phase verwendeten sie gesättigte Nitratlösungen, die 1 m an HNO₃ waren. Um die Wirkungen der Kationen des Aussalzmittels besser vergleichen zu können, war es notwendig, die Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration der Aussalzmittel zu bestimmen.

Vorliegende Arbeit behandelt den Aussalzeffekt verschiedener Nitrate auf die Verteilung von Th(NO₃)₄ bei gleichzeitiger Anwesenheit

1) Berichte der Genfer Konferenz zur friedlichen Anwendung der Atomenergie 1955.

2) I. L. JENKINS u. H. A. C. MCKAY, Trans. Faraday Soc. **50**, 107 (1954).

3) A. M. ROSEN, Atomnaja Energija **2**, 445 (1957).

4) S. M. KARPATSHEVA u. a., Z. neorg. chim. Moskva **2**, 961 (1957).

5) R. BOCK u. E. BOCK, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 146 (1950).

von HNO_3 zwischen Wasser und Diäthyläther sowie zwischen Wasser und Methylisobutylketon (MIBK). Daneben wird der Aussalzeffekt verschiedener Chloride auf die Verteilung von CoCl_2 zwischen Wasser und i-Amylalkohol beschrieben. Das Kobalt war mit Co^{60} und das Thorium war mit dem natürlichen Thoriumisotop Th^{234} (UX_1) markiert.

Als Verteilungskoeffizient wird in dieser Arbeit immer das Verhältnis der Konzentration des betreffenden Elements in der organischen Phase zu der in der wäßrigen Phase bezeichnet, unabhängig davon, in welcher Form das Co oder das Th in den einzelnen Phasen vorliegt. Als Aussalzeffekt wird die auftretende Erhöhung des Verteilungskoeffizienten beim Zusatz von einem Salz bezeichnet, unabhängig davon, welcher Mechanismus ihr zugrunde liegt.

Das zur Verteilung kommende Element wird in geringen Konzentrationen angewandt. Die Konzentrationsverhältnisse werden durch Auszählen der nach der Gleichgewichtseinstellung erhaltenen Phasen im GEIGER-MÜLLER-Flüssigkeitszählrohr unter Anbringung notwendiger Korrekturen bestimmt.

Die Meßtechnik von Co^{60} und $\text{Th}^{234}/\text{Pa}^{234}$ im Flüssigkeitszählrohr bei gleichzeitiger Anwesenheit größerer inaktiver Salzmengen

Der benutzte Zählrohrtyp hatte ein Flüssigkeitsvolumen von 15 ml. Vor jeder Messung wurde — nach vorheriger Reinigung mit Chromschwefelsäure — der Nulleffekt bestimmt. Um das Anhaften der Aktivitäten am Zählrohr weitgehend zu unterdrücken, setzt man den aktiven Isotopen Träger zu. Die Ausgangslösungen waren bei uns 10^{-6} m an $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ bzw. 0,0126 m an CoCl_2 .

Da die Dichten der zu einem Verteilungsversuch gehörenden beiden Phasen sehr unterschiedlich waren, mußte besonders bei den Versuchen mit UX_1/UX_2 die verschiedene Selbstabsorption berücksichtigt werden.

Die dazu erforderlichen Korrekturfaktoren bestimmten wir empirisch, indem wir gleiche Mengen UX_1 -Lösungen einmal mit Wasser, ein andermal mit den verschiedenen Lösungen auffüllten. Die mit den Salzlösungen erhaltenen Zählraten wurden durch die mit Wasser erhaltenen Zählraten dividiert. Die Korrekturfaktoren wurden dann gegen die Dichte graphisch aufgetragen, und man erhielt je nach der zum Auffüllen verwendeten Lösung (CH_3OH , HNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) auf Grund der unterschiedlichen Massenabsorptionskoeffizienten verschiedene Kurven, die aber nicht allzuweit auseinanderliegen. Wir zeichneten eine mittlere Kurve, die durch die Gleichung $\log F = -0,2375(D - 1)$ beschrieben wurde. Die Abweichungen der aus der mittleren Selbstabsorptionskurve erhaltenen Werte von den empirischen Werten

war, wenn man von Streuungen absieht, bis zu 2%. Für die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten des Th zwischen wäßrigen Nitratlösungen und organischen Lösungsmitteln haben wir neben den Aktivitätsmessungen von beiden Phasen die Dichten in 10-ml-Maßkölbchen bestimmt, da an die Genauigkeit keine übermäßigen Anforderungen gestellt zu werden brauchten, aber andere Pyknometertypen sich wegen der Benutzung von radioaktiven Isotopen als unzuverlässig erwiesen. Aus den erhaltenen Dichten ermittelten wir dann mit Hilfe der mittleren Selbstabsorptionskurve die Korrekturfaktoren.

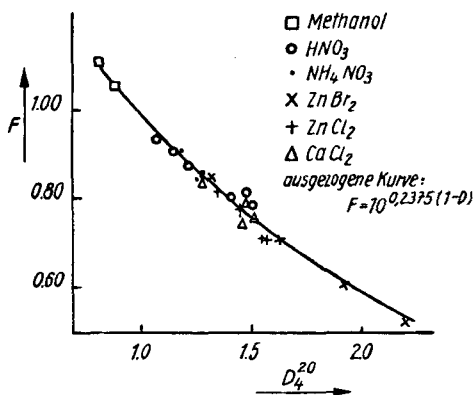


Abb. 1. Selbstabsorptionskorrekturfaktoren für UX_1/UX_2 in wäßrigen Salzlösungen im Flüssigkeitszählrohr

Bei der Messung von Co^{60} spielt die von der Ordnungszahl des Absorptionsmittels stark abhängige Photoelektronenbildung eine große Rolle⁶⁾. Wir bestimmten in gleicher Weise wie beim UX_1/UX_2 die Korrekturfaktoren F in Abhängigkeit von der Konzentration verschiedener zugesetzter Salze. Das Ergebnis dieser Versuche ist in Abb. 2 zu sehen. Aus der Steigung des anfangs linearen Teiles der Kurve und der nachfolgenden Zerlegung in die den einzelnen Atomarten zuzuschreibenden Anteile F_A der Korrekturfaktoren erkennt man, daß die Korrekturfaktoren mit einer hohen Potenz der Kernladungszahl ansteigen, wie es für die Photoelektronenbildung gefordert wird. Die Werte in Abb. 3 sind auf ein Grammatom pro Liter Lösung bezogen, der Wert für Pb hat dabei nur orientierenden Charakter. Aus den Kurven der Abb. 2 und 3 erkennt man, daß Zn- und noch mehr Pb-Salze die Zählraten bis zu 10% erhöhen können,

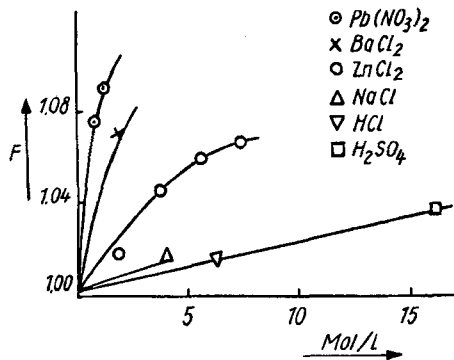


Abb. 2. Korrekturfaktoren für Selbstabsorption und Photoelektronenbildung für Co^{60}

⁶⁾ R. SIEH-HSUAN CING u. J. E. WILLARD, Science **112**, 81 (1950).

dagegen ist die Erhöhung der Zählraten durch Salze, die nur Atome bis zur Ordnungszahl 17 enthalten, selbst wenn man konzentrierte

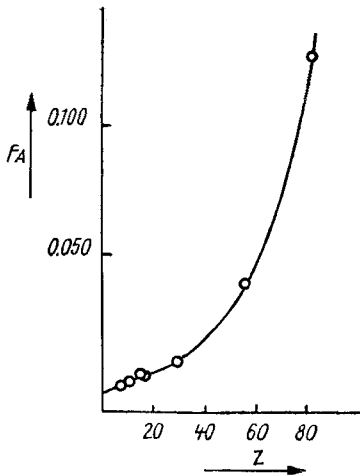


Abb. 3. Anteil der einzelnen Atomarten an der Photoelektronenbildung und der Selbstabsorption bei Co^{60}

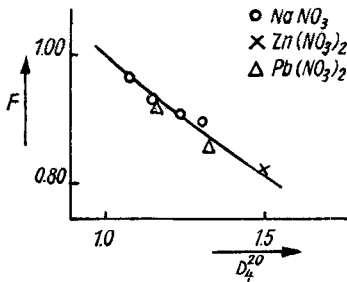


Abb. 4. Selbstabsorptionskorrekturfaktoren für $\text{Ce}^{144}/\text{Pr}^{144}$ in wäßrigen Salzlösungen im Flüssigkeitszählrohr

Nach der Gleichgewichtseinstellung trennten wir die Phasen und zentrifugierten sie. Die Dauer zwischen der Phasentrennung und dem Auszählen der Phasen war stets lang genug, damit sich das Gleichgewicht zwischen UX_1/UX_2 einstellen konnte.

Die Salzkonzentrationen bei der Verteilung von CoCl_2 zwischen Wasser und i-Amylalkohol bestimmten wir durch Titration des Cl^- mit AgNO_3 -Lösung.

Die Konzentration an HNO_3 bestimmten wir bei den Verteilungsversuchen durch Titration mit NaOH gegen Methylorange.

Lösungen benutzt, kleiner als 3%. Aus diesem Grunde haben wir an den Werten der Abb. 13 keine Korrekturfaktoren für die Wechselwirkung der Strahlung mit der Lösung angebracht. Die in Abb. 4 gezeigte Selbstabsorptionskurve des $\text{Ce}^{144}/\text{Pr}^{144}$ -Gemisches, die in gleicher Weise wie die des UX_1/UX_2 -Gemisches erhalten wurde, gibt Aufschluß über das Verhalten von energiereicherer Betastrahlung. Bei Flüssigkeitszählrohren des gleichen Typs weichen die Korrekturkurven nicht voneinander ab. An allen Meßwerten ist außerdem noch eine Totzeitkorrektur angebracht worden.

Die praktische Durchführung der Verteilungsversuche

Aus Nitratlösungen bekannter Konzentrationen, Salpetersäure, Thoriumnitrat und UX_1/UX_2 -Gemisch wurden die wäßrigen Ausgangslösungen von der gewünschten Zusammensetzung hergestellt. Diese schüttelten wir mit dem gleichen Volumen Äther, oder wir rührten sie in der in Abb. 5 gezeigten Apparatur mit dem gleichen Volumen Methylisobutylketon. Mittels Thermostaten hielten wir die Temperatur auf 20° konstant.

Substanzen

Die verwendeten Nitrate, Chloride und Säuren waren Substanzen des Handels von analytischer Reinheit.

Diäthyläther war vor der Verwendung von Natrium abdestilliert worden. Methylisobutylketon haben wir zur Entfernung von Mesityloxyd mit Chromsalpetersäure behandelt, nach Waschen mit verdünnter Natronlauge von festem Ätznatron abdestilliert und anschließend fraktioniert. Im Handel erhältlicher *i*-Amylalkohol war vor der Verwendung einmal fraktioniert worden.

Co^{60} und Pm^{147} waren aus der Sowjetunion importiert.

UX_1 wurde aus Uranylнитrat isoliert, indem wir die Hauptmenge Uranylнитrat mit Diäthyläther extrahierten, nach Zusatz von wenig $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ als Träger für UX_1 mit wäßrigem Ammoniak fällten, mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung das Ammoniumdiuranat lösten und zum Schluß das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mit dem anhaftenden UX_1 mit warmer HNO_3 in Lösung brachten. Auf eine Abtrennung des Eisens verzichteten wir wegen seines geringen Gehaltes in der Lösung.

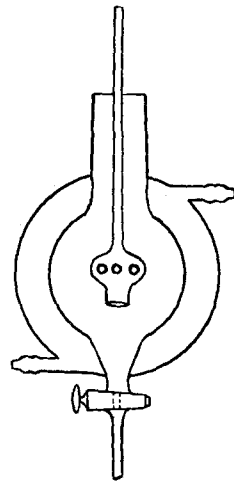


Abb. 5. Rührgefäß für Verteilungsversuche

Ergebnisse

Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ von der Konzentration der HNO_3 in der Ausgangslösung bei der Verteilung zwischen Wasser und Diäthyläther zeigt Abb. 6. Die Werte liegen meist höher als die von R. und E. Bock bei der Verteilung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ aus 0,1 m Lösung erhaltenen.

In Abb. 7 wird die Verteilung des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ sowie die der HNO_3 in Abhängigkeit von der Konzentration der Salpetersäure in der wäßrigen Phase nach der Gleichgewichtseinstellung gezeigt.

Abb. 8 zeigt die Verteilung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ zwischen 1 m salpetersauren Lösungen verschiedener Nitrate und Diäthyläther.

Abb. 9 zeigt die Verteilung des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ zwischen wäßrigen Nitratlösungen, die 1 m an HNO_3 sind und MIBK.

In Abb. 10 wird gezeigt, wie sich die Erhöhung der HNO_3 -Konzentration einmal auf die Aussalzwirkung eines schwachen Aussalzmittels, ein andermal auf ein starkes Aussalzmittel auswirkt.

Abb. 11 zeigt die Verteilung von HNO_3 zwischen wäßrigen Nitratlösungen und MIBK. Die Lösungen waren vor den Gleichgewichtseinstellungen 1 m an HNO_3 .

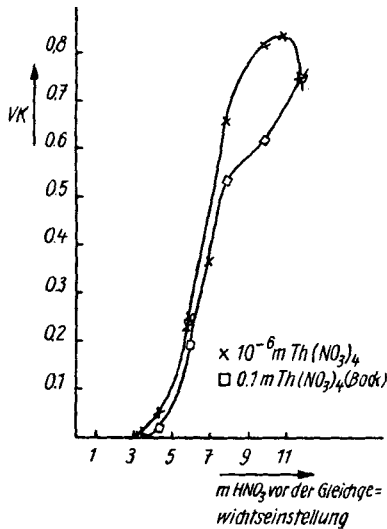


Abb. 6. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in Abhängigkeit von der HNO_3 -Konzentration zwischen Wasser und Äther

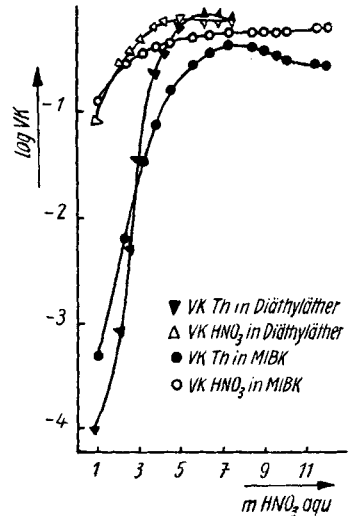


Abb. 7. Verteilung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und HNO_3 zwischen Wasser und Diäthyläther sowie zwischen Wasser und MIBK

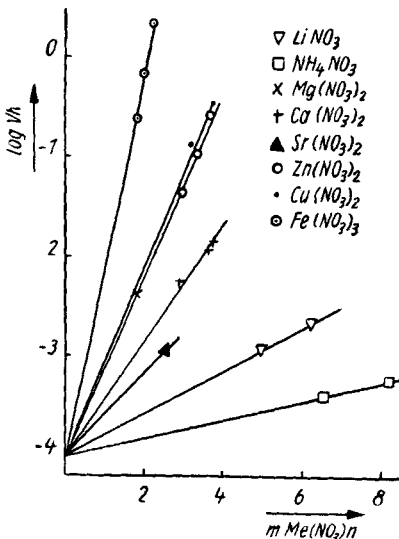


Abb. 8. Verteilung von Th zwischen wäßrigen salpetersauren Nitratlösungen und Diäthyläther

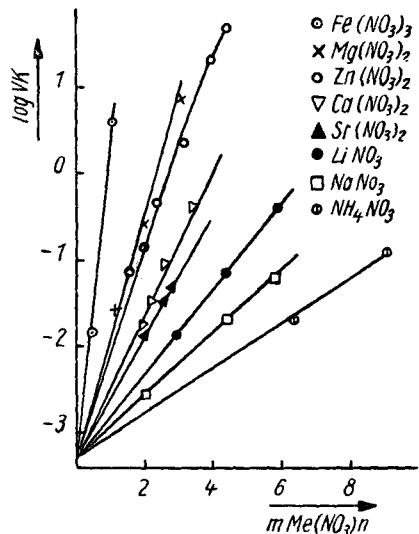


Abb. 9. Verteilung von Th zwischen wäßrigen salpetersauren Nitratlösungen und MIBK

In den Abb. 8 bis 11 ist jeweils der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten gegen die Konzentration des Aussalzmittels in der wäßrigen Phase vor der Gleichgewichtseinstellung aufgetragen.

In Abb. 13 wird die Verteilung von CoCl_2 zwischen wäßrigen Chloridlösungen und i-Amylalkohol gezeigt. Es ist der Logarithmus des Verteilungskoeffizienten gegen die Chloridionenkonzentration in der wäßrigen Phase nach der Gleichgewichtseinstellung aufgetragen.

Diskussion der Ergebnisse

Der Aussalzeffekt ist ein komplexer Vorgang, an dem folgende vier Faktoren beteiligt sind:

1. Die entsprechend dem Massenwirkungsgesetz vor sich gehende Erhöhung der Konzentration leichter extrahierbarer Formen.

2. Die Erniedrigung der Konzentration des „freien Wassers“ in der wäßrigen Phase⁷⁾.

3. Gleichzeitige Aussalzwirkung auf das Extraktionsmittel.

4. Eigenextraktion des Aussalzmittels in die organische Phase.

Für den Fall, daß die Aussalzmittel selbst nicht bedeutend extrahiert werden und keine Komplikationen in der wäßrigen Phase eintreten, gilt die Beziehung

$$\text{VK} = \text{VK}_0 \cdot 10^{k \cdot c}$$

Dabei ist VK der Verteilungskoeffizient im Aussalzmittel enthaltenden System, VK_0 der Verteilungskoeffizient in Abwesenheit von Aussalz-

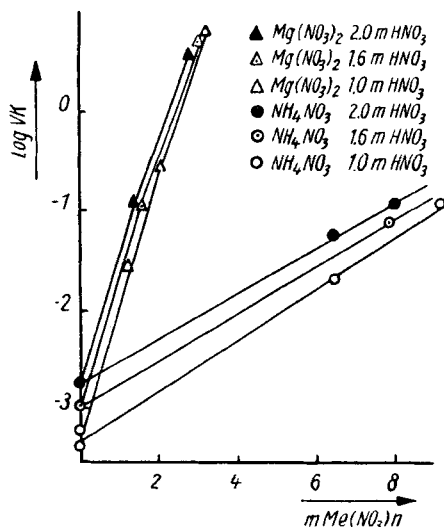


Abb. 10. Verteilung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ zwischen Nitratlösung und MIBK bei verschiedenen HNO_3 -Konzentrationen

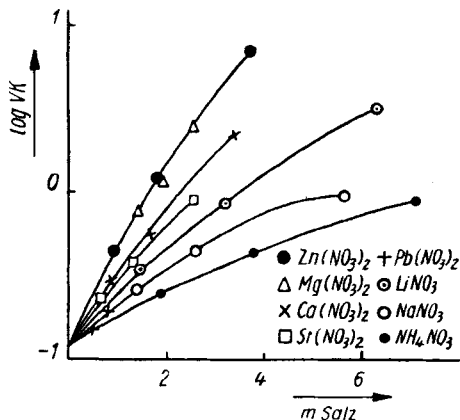


Abb. 11. Verteilung von HNO_3 zwischen wäßrigen Nitratlösungen und MIBK

⁷⁾ V. KUZNETSOV, Uspechii Chimij **23**, 654 (1954).

mitteln, k eine für das Aussalzmittel im System typische Konstante, c die Konzentration des Aussalzmittels.

Tab. 1 gibt die VK_0 -Werte für die beiden $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Systeme, Tab. 2 gibt die Werte für k , die sich aus obiger Gleichung berechnen lassen, an (Abb. 12).

Tabelle 1

System	VK_0
Wasser – 1 m HNO_3 – Diäthyläther	$1 \cdot 10^{-4}$
Wasser – 1 m HNO_3 – Methylisobutylketon	$5 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 2

Aussalzkation	Ionenradius in Å	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in Äther k	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in MIBK k	HNO_3 in MIBK berechnet für $7 \text{ m NO}_3^- : k$
Li^+	0,78	0,21	0,48	0,24
Na^+	0,96		0,36	0,16
NH_4^+	1,43	0,09	0,25	0,13
Mg^{++}	0,78	0,92	1,42	0,57
Zn^{++}	0,83	0,92	1,28	0,51
Ca^{++}	1,06	0,59	0,82	0,42
Sr^{++}	1,27	0,41	0,70	0,32
Pb^{++}	1,32		kl. als 0,0	0,25
F^{+++}	0,83	1,93	3,18	

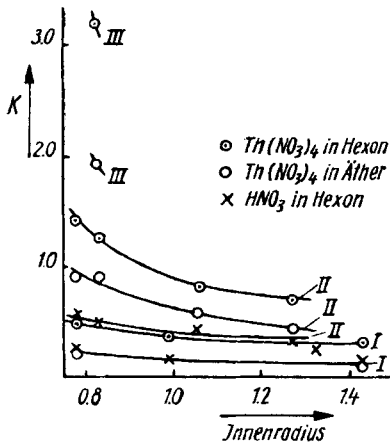


Abb. 12. Aussalzkonstanten bei der Extraktion von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in Äther und in MIBK sowie bei der Extraktion von HNO_3 in MIBK

Aus Tab. 2 ist zu erkennen, daß bei der Extraktion von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ bei gleicher Konzentration c des Aussalzmittels der Verteilungskoeffizient um so größer ist, je größer die Ladung und je kleiner der Radius des Aussalzkations ist. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zeigt auf $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ keine Aussalzwirkung. Das hat seine Ursache in der Bildung höherer Nitratokomplexe des Bleis.

Erhöht man bei der Verteilung von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ zwischen Wasser und MIBK die HNO_3 -Konzentration von 1 auf 2 m, so erhöht sich der Verteilungskoeffizient des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ bei Anwesenheit

von Aussalzmitteln in gleicher Weise wie bei deren Abwesenheit (Abb. 10).

Dieses legt die Beschreibung durch folgende Gleichung nahe:

$$VK = VK_0 \cdot 10^{k_1 c_1 + k_2 c_2}$$

Zwischen 1 und 2 m HNO_3 hat dann k_2 , die Aussalzkonstante von HNO_3 , einen Wert von 0,58, wobei unter c_2 die Konzentration über 1 zu verstehen ist. Diese Gleichung gilt nur bis zu einer HNO_3 -Konzentration von 1 m in der organischen Phase, bei höheren Konzentrationen macht sich dann ein Rücksalzeffekt bemerkbar, wie er in den Abb. 6 und 7 am deutlichsten zum Ausdruck kommt. Über das Aufstellen empirischer Gleichungen kann in dieser Arbeit nicht hinausgegangen werden, da bis jetzt noch nicht einmal sichergestellt ist, in welcher Form das Th in

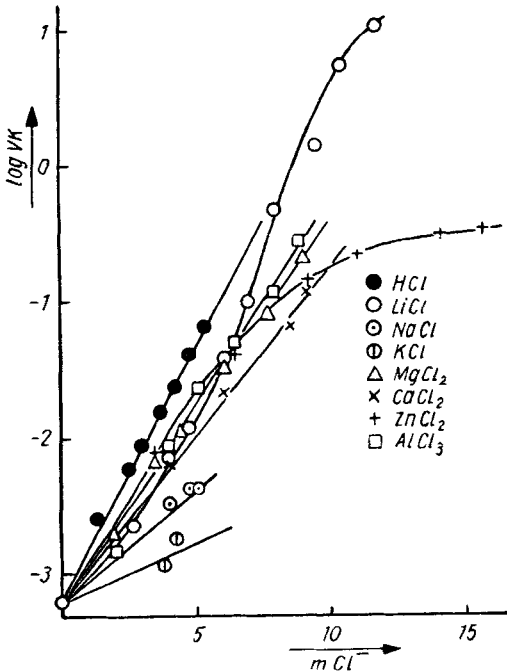


Abb. 13. Verteilung von $CoCl_2$ zwischen wäßrigen Chloridlösungen und i-Amylalkohol

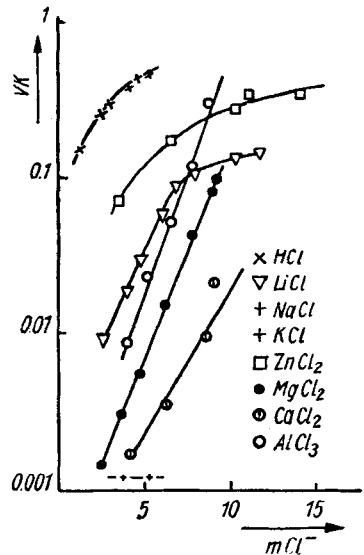


Abb. 14. Selbstextraktion der Aussalzmittel in Amylalkohol

die organische Phase extrahiert wird. Während KUZNETSOV⁷⁾ annimmt, daß Th als $H_2Th(NO_3)_6$ extrahiert wird, halten R. und E. BOCK $Th(NO_3)_4$ für die in neutraler bis schwachsaurer Lösung extrahierte Form⁵⁾.

Sollten beide Formen nebeneinander in der organischen Phase vorliegen, müßten für genauere Berechnungen die Gleichgewichtsdaten in der organischen Phase in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, vom Wassergehalt und vom Gehalt an Salpetersäure ermittelt werden.

Bei der Extraktion von CoCl_2 in *i*-Amylalkohol treten Komplikationen ein, die einmal durch die beträchtliche Eigenextraktion der Aussalzmittel, zum anderen durch Komplexbildung verursacht werden. Am Ausbleiben der Blaufärbung bei höheren ZnCl_2 -Konzentrationen sieht man, daß sich nicht wie beim MgCl_2 und anderen Salzen Verbindungen vom Typ CoCl_4^- in der wäßrigen Phase bilden.

Ein Vergleich der Verteilungskoeffizienten des CoCl_2 bei einer Chloridkonzentration von 4 m in der wäßrigen Phase mit den Ionenradien der Aussalzkationen in den Verteilungskoeffizienten der Aussalzmittel (Abb. 14) wird in Tab. 3 angestellt. Der größere Verteilungs-

Tabelle 3

Aussalzkation	Ionenradius in Å	Verteilungskoeffizienten	
		des Aussalzmittels	des CoCl_2
H^+		0,38	0,020
Li^+	0,78	0,019	0,0063
Na^+	0,98	0,0012	0,0028
K^+	1,33	0,0012	0,0014
Zn^{++}	0,83	0,088	0,0107
Mg^{++}	0,78	0,0037	0,0076
Ca^{++}	1,06	0,0015	0,0057
Al^{+++}	0,57	0,0088	0,0091

koeffizient des CoCl_2 bei Verwendung von ZnCl_2 als Aussalzmittel im Vergleich zu MgCl_2 läuft parallel mit der größeren Eigenextraktion des ZnCl_2 und steht im Widerspruch mit dem kleineren Ionenradius des Mg^{++} -Ions.

Die verschiedene Selbstextraktion der Aussalzmittel machen MOORE und GODDRICH⁸⁾ hauptverantwortlich für die verschiedene Extraktion von CoCl_2 in 2-Octanol.

Auch bei der Extraktion von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ kann der Effekt der Selbstextraktion der Salzzusätze eine bedeutende Rolle spielen, wenn man in der organischen Phase leichtlösliche Nitrate vom Typ des Tetra-n-

⁸⁾ T. E. MOORE u. R. W. GODDRICH, J. physic. Chem. **60**, 564 (1956).

butylammonium-nitrats (TBAN) zusetzt, die in der organischen Phase Verbindungen vom Typ des $(\text{TBAN})_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ bilden können, welche einen größeren Verteilungskoeffizienten haben als das $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ ⁹⁾.

⁹⁾ L. KAPLAN u. R. A. HILDEBRAND, M. ALDER ANL 5420, ident. mit AECD 3015.

Dresden, Zentralinstitut für Kernphysik, Bereich Radiochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Mai 1958.