

Extraktion von Salpetersäure und Thoriumnitrat mittels Diäthyläther in Anwesenheit von aussalzenden Stoffen

Von

L. Genow

Aus der Abteilung für Anorganische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia-Darwenitza (Bulgarien)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 17. April 1964)

Die Extraktion von HNO_3 und $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ mittels Diäthyläther in Anwesenheit von verschiedenen aussalzenden Stoffen wurde untersucht und auf Grund der Ergebnisse die *Harnedschen* Koeffizienten berechnet. Diese wurden mit denen für $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ verglichen. Dabei wurde ein gewisser Unterschied zwischen dem Aussalzeffekt bei $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und bei $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ festgestellt. Dieser Unterschied wurde mit dem Zustand dieser Salze in der wäßrigen Lösung erklärt.

Aussalzende Stoffe werden in der letzten Zeit viel in der Extraktionspraxis verwendet, zur Erhöhung des Verteilungskoeffizienten von Substanzen, deren Extraktion mittels organischer Lösungsmittel durchgeführt wird¹. Meistens sind sie Salze oder Säuren, die mit der zu extrahierenden Verbindung ein Ion gemeinsam haben. Heute wird der Aussalzeffekt üblicherweise mit der Dissoziationsgradverminderung der sich verteilenden Substanz und mit der Dehydratation ihrer Ionen in der wäßrigen Phase erklärt. Es ist vollkommen klar, daß das Aussalzen von der Konzentration des aussalzenden Stoffes abhängig ist. Der Charakter dieser Abhängigkeit bei der Extraktion von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ist von *Carriari*² untersucht worden, der festgestellt hat, daß

$$\lg D = A + B \cdot [\text{NO}_3^-] \quad (1)$$

¹ A. C. McKay, *Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии Genf 1955*, 7 стр. 388.

² S. Cacciari, R. R. DeLeone, C. Fizzotti und M. Gabaglio, *Energia nucl. [Mailand]* 3, No 5, 368 (1957).

wobei D der Verteilungskoeffizient ist; A und B sind Konstanten. *Wdowenko* und *Kowalewa*³ haben festgestellt, daß der Verteilungskoeffizient nicht nur von der Konzentration des aussalzenden Stoffes abhängig ist, sondern auch vom Kationenradius. Da andererseits die Hydratation auch vom Kationenradius abhängt, folgt, daß der Verteilungskoeffizient von der Hydratation des aussalzenden Stoffes abhängig ist. Dies ist eine Schlußfolgerung von *Kusnezov*⁴. In der Veröffentlichung von *Samojlov* und *Tihomirov*⁵ wird der Einfluß von aussalzenden Stoffen mit Veränderung der Aktivierungsenergie der Wassermoleküle, die sich in nächster Nähe zu den zu extrahierenden Ionen befinden, erklärt.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus erklärt sich die Änderung des Verteilungskoeffizienten durch die Konzentrationsänderung der Ionen der sich verteilenden Substanz, wie auch mit der Änderung des Aktivitätskoeffizienten derselben in Anwesenheit von anderen Salzen. *Jenkins* und *McKay*⁶, die die Daten von *Furman*, *Mundy* und *Morrison*⁷ über die Extraktion von Uranylнитрат mittels Diäthyläther, Methyl-isobutylketon und Dibutylcarbitol benutzten, haben die *Harnedsche* Gleichung⁸ für das System $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ —Nitrat—Wasser angewandt, die in diesem Falle folgenderweise geschrieben wird:

$$\frac{1}{2} \left(\lg \gamma_{\pm} - \lg \gamma_{\pm}^{\circ} \right) = -\alpha I_{AS} \quad (2)$$

wo γ_{\pm} der Aktivitätskoeffizient der sich verteilenden Substanz in Anwesenheit des aussalzenden Stoffes ist; γ_{\pm}° der Aktivitätskoeffizient der sich verteilenden Substanz in Abwesenheit eines aussalzenden Stoffes, aber bei derselben Ionenstärke; I_{AS} die Ionenstärke des aussalzenden Stoffes und α der *Harnedsche* Koeffizient. Die von ihnen bestimmten Koeffizienten für Uranylнитрат sind bei den verschiedenen Elektrolyten von der Gesamtionenstärke der Lösung abhängig und bleiben in erster Näherung für $I < 5$ mol/l konstant. In konzentrierteren Lösungen ist die Änderung von α bedeutend komplizierter. Von *Rosen*⁹ ist gezeigt worden, daß der *Harnedsche* Koeffizient von h' , der Zahl der Wassermoleküle, die das Kation des aussalzenden Stoffes hydratisieren, ab-

³ В. М. Вдовенко und Т. В. Ковалева. Сборник работ радиоох. Изд. ЛГУ 1955, стр. 44.

⁴ В. И. Кузнецов, Усп. хим. 23, 654 (1954).

⁵ О. Я. Самойлов und В. И. Тихомиров, Радиохимия 2, 18 (1960).

⁶ I. L. Jenkins und H. A. C. McKay, Trans. Faraday Soc. 50, 107 (1954).

⁷ N. H. Furman, R. Mundy und G. H. Morrison, US. Atomic Energy Comm. Rep. ,AEC-D-2938.

⁸ Г. Харнед und Б. Оуэн, Физич. химия растворов электролит., Москва, И. Л. 1952 г.

⁹ А. М. Розен, Атомная энергия 2, 445 (1957).

hängig ist. Später hat derselbe Autor¹⁰ die *Stokes-* und *Robinsonsche* Gleichung¹¹ zur Berechnung von α angewandt. *A. S. Solovkin*¹² betont, daß ein Zusammenhang zwischen dem *Harnedschen* Koeffizienten (α) und der Hydratationszahl (ρ') existiert.

Auf diese Weise wird der Einfluß der aussalzenden Stoffe quantitativ mittels des *Harnedschen* Koeffizienten charakterisiert, der seinerseits von der Hydratation des aussalzenden Stoffes abhängt.

Solch eine detaillierte Untersuchung liegt aber nur für $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ vor. Der Einfluß der aussalzenden Stoffe bei der Extraktion der übrigen Elemente ist überhaupt nicht untersucht worden, oder es existieren nur einzelne Daten darüber. Das Fehlen von Experimentaldaten über eine größere Anzahl von Elementen hindert aber wesentlich die theoretischen Verallgemeinerungen über diese Frage.

In der vorliegenden Arbeit stellten wir uns die Aufgabe, den Einfluß der verschiedenen aussalzenden Stoffe bei der Extraktion von HNO_3 und $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in breitem Konzentrationsintervall des aussalzenden Stoffes zu untersuchen und auf Grund der erhaltenen Ergebnisse den *Harnedschen* Koeffizienten zu bestimmen, um das experimentelle Material zu erweitern, die Zusammenhänge mit der Extraktion von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ zu überprüfen und eventuell neue Zusammenhänge festzustellen, was letzten Endes zur Aufstellung einer Theorie führen könnte.

Die Extraktion von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ wurde in Anwesenheit von verschiedenen aussalzenden Stoffen von *R. Bock* und *E. Bock* untersucht¹³. Sie führten aber ihre Versuche nur mit gesättigten Lösungen des aussalzenden Stoffes durch, also bei verschiedenen Konzentrationen. Demzufolge kann man aus den Daten dieser Autoren keine Schlüsse auf die Effektivität der verschiedenen aussalzenden Stoffe ziehen. Die Verteilung von HNO_3 in Anwesenheit von verschiedenen Elektrolyten ist von *Wdowenko* und *Kowalewa* untersucht worden³.

Um die Verteilung von HNO_3 und $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ zwischen Wasser und Diäthyläther zu untersuchen, schüttelten wir in gewöhnlichen Scheidetrichtern ein bestimmtes Volumen einer wäßrigen Lösung von bestimmter Zusammensetzung 10 Min. mit dem gleichen Volumen Äther (p. a.) und führten in einen in der Mitte verengten Zylinder über. Nach mindestens 6 Stunden entnahmen wir zur Analyse aus der Ätherschicht 250 ml für die Untersuchung auf $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ und 50 ml für HNO_3 . Die Thoriummenge in der organischen Phase bestimmten wir nach mehrmaliger Extraktion mit wäßriger HNO_3 -Lösung gravimetrisch als ThO_2 ¹⁴. Die

¹⁰ *A. M. Розен*, Об. Экстракция, Москва Атомиздат, 1962, стр. 63.

¹¹ *R. Robinson* und *R. Stokes*, *Electrolyte Solutions*, London 1955.

¹² *A. С. Соловкин*, Журнал Неорг. хим. **5**, 1857 (1960).

¹³ *R. Bock* und *E. Bock*, *Z. anorg. Chem.* **263**, 147 (1950).

¹⁴ Аналитическая химия тория, Изд. Акад. Наук СССР, Москва 1960 г.

HNO₃-Konzentration bestimmen wir nach Re-extraktion durch Titrieren mit 0,05n NaOH-Lösung. Die Ausgangskonzentration des Thoriums in der wäßrigen Phase war 0,1 mol/l HNO₃, während die der HNO₃, 0,2 Äquiv./l war. Zuvor hatten wir die Verteilung von HNO₃ und Th(NO₃)₄ bei verschiedenen Konzentrationen und in Anwesenheit von anderen Salzen untersucht.

Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen sind in Tabellen wiedergegeben wie auch graphisch dargestellt worden.

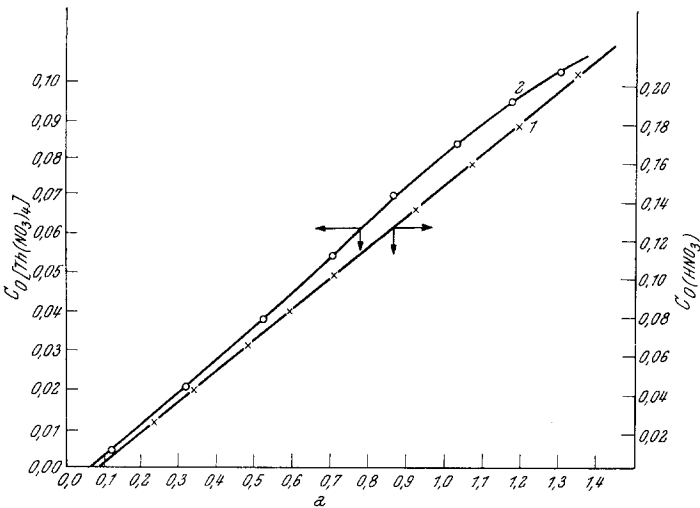


Abb. 1. Verteilung von HNO₃ (1) und Th(NO₃)₄ (2) zwischen Wasser und Äther

In Abb. 1 ist die Verteilung von HNO₃ und Th(NO₃)₄ bei verschiedenen Konzentrationen dargestellt. Auf der Abszisse ist die Aktivität

Tabelle 1. Werte des *Harnedschen* Koeffizienten für Lösungen Nitrat—Salpetersäure bei 20° C

Elektrolyt	LiNO ₃		NaNO ₃		NH ₄ NO ₃		Ca(NO ₃) ₂		
	Ionenstärke	experimentell	nach Gl. (4)	experimentell	nach Gl. (4)	experimentell	nach Gl. (4)	experimentell	nach Gl. (4)
0,5	—	0,010	—	0,038	—	0,049	—	0,035	—
1,5	—	0,013	—	0,037	—	0,046	—	0,038	—
2,0	—	0,013	—	0,037	—	0,046	—	0,034	—
3,0	—	0,013	—	0,037	—	0,046	—	0,034	—

(a) der sich in der wäßrigen Phase verteilenden Substanz und auf der Ordinate die Konzentration in der organischen Phase aufgetragen worden.

Um die Aktivität der HNO₃ oder Th(NO₃)₄ in der wäßrigen Phase in Anwesenheit eines aussalzenden Stoffes bestimmen zu können, be-

stimmten wir ihre Konzentration in der organischen Phase, nachdem wir graphisch mit Hilfe von Abb. 1 ablesen konnten, welcher Aktivität die ermittelte Konzentration C_0 entsprach. Bei bekannter Konzentration der sich verteilenden Substanz berechneten wir den Aktivitätskoeffizienten in Anwesenheit des aussalzenden Stoffes und den *Harnedschen* Koeffizienten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 1 und 2 wiedergegeben und auf Abb. 2 graphisch dargestellt worden.

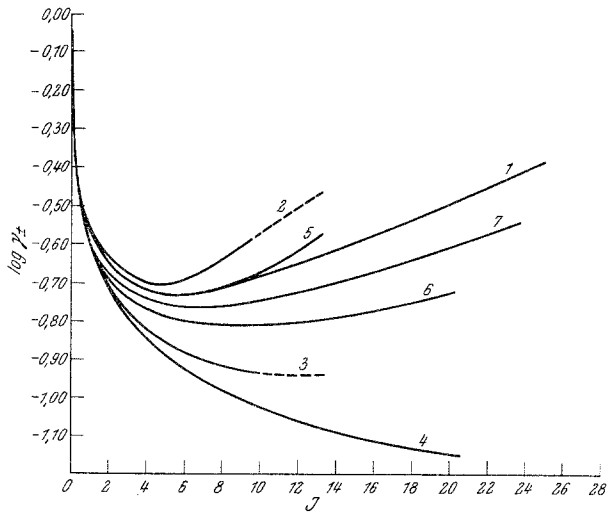


Abb. 2. Aktivitätskoeffizient des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in Anwesenheit von verschiedenen Nitraten

- 1 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$
- 2 LiNO_3
- 3 NaNO_3
- 4 NH_4NO_3
- 5 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
- 6 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- 7 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

In Tab. 1 findet man die *Harnedschen* Koeffizienten für HNO_3 in Anwesenheit von verschiedenen Elektrolyten. Wie ersichtlich, weist α einen negativen Wert für LiNO_3 auf, während er für die übrigen Salze positiv ist. Den schwächsten Aussalzeffekt übt NH_4NO_3 aus. So ordnen sich die verschiedenen aussalzenden Stoffe bei der Extraktion von HNO_3 in einer Reihe an, die mit der für $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ übereinstimmt.

Der Aktivitätskoeffizient der sich verteilenden Substanz in Anwesenheit des aussalzenden Stoffes ist um so größer, also dieser ist um so effektiver, je stärker er hydratisiert wird.

Wie schon *Rosen*⁹ erwähnt hat, besteht zwischen der Hydratationszahl (h') und dem *Harnedschen* Koeffizienten ein linearer Zusammenhang:

$$\alpha = 0,55 - 0,24 h' \quad (3)$$

Tabelle 2. Werte des Aktivitätskoeffizienten (γ_{\pm}) für $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in Anwesenheit anderer Salze bei 20°C

Ionenstärke I	Aktivitäts- koeffizient γ_{\pm}	Harnedscher Koeffizient α	Elektrolyt
4,05	0,200	— 0,001	LiNO ₃
6,2	0,209	— 0,002	
7,8	0,226	— 0,003	
9,3	0,257	— 0,002	NaNO ₃
4,2	0,153	0,005	
5,8	0,138	0,006	
7,6	0,129	0,006	
8,8	0,123	0,006	
10,0	0,123	0,006	
5,6	0,123	0,008	NH ₄ NO ₃
9,9	0,098	0,008	
16,0	0,071	0,009	
19,1	0,062	0,009	Mg(NO ₃) ₂
4,0	0,195	0,000	
6,5	0,195	0,000	
10,0	0,207	0,000	
12,3	0,246	0,000	Ca(NO ₃) ₂
4,0	0,170	0,003	
6,5	0,175	0,002	
24,0	0,182	0,002	
20,0	0,245	0,002	
5,0	0,174	0,002	Zn(NO ₃) ₂
9,4	0,178	0,002	
15,1	0,204	0,002	
21,0	0,257	0,001	

Robinson und *Stokes*¹⁰ haben festgestellt, daß zwischen α und der Hydratationszahl (n) folgende Beziehung gilt:

$$\alpha = 0,0078 (\Phi_1 - \Phi_2) + 0,0078 (n_1 - n_2) \quad (4)$$

Die Werte für α , die nach obigen Gleichungen erhalten werden, stimmen für das System $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ in erster Näherung tatsächlich mit den experimentell erhaltenen Daten überein.

Für $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ beobachtet man aber keine ähnliche Übereinstimmung. Dies spricht dafür, daß, obwohl die Hydratation für die Erklärung der aussalzenden Wirkung und überhaupt für die Änderung des Aktivitätskoeffizienten von wesentlichster Bedeutung ist, sie keineswegs den einzigen Faktor darstellt. Wie aus dem Aktivitätskoeffizienten des Thoriums ersichtlich, ändert sich letzterer unbedeutend in Anwesenheit von aussalzenden Stoffen, verglichen mit dem Aktivitätskoeffizienten in Abwesenheit von aussalzendem Stoff, aber bei derselben Ionenstärke.

Die aussalzenden Stoffe beeinflussen die Verteilung, indem sie die Aktivität der sich in der wäßrigen Phase verteilenden Substanz ändern. Da sich in diesem Falle der Aktivitätskoeffizient wenig ändert, besteht die Wirkung der aussalzenden Stoffe darin, die Anionenkonzentration zu erhöhen. Dabei ist die Aktivität des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ von der 4. Potenz der Konzentration der Nitrationen abhängig. Wenn unsere Experimentaldaten für $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ mit denen für $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ verglichen werden, ist zu ersehen, daß die verschiedenen aussalzenden Stoffe den Aktivitätskoeffizienten des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ stärker ändern, als den des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$.

Diese Tatsache könnte erklärt werden, wenn man den Zustand des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ und den des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ in wäßrigen Lösungen in Betracht zieht: Uranylinitrat ist in verhältnismäßig niedrigen Konzentrationen fast vollkommen dissoziiert. Eine Assoziation wird bei ihm meßbar bei höheren Konzentrationen beobachtet ($I > 5$). Thoriumnitrat dagegen ist noch in verdünnten Lösungen stark assoziiert. Die Änderung des Aktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen ist der Ionenhydratation zu verdanken und auch ihrer Assoziation.

Da für $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ bei $I < 5$ die Assoziation vernachlässigt werden kann, wird die Änderung von γ_{\pm} einzig von der Ionenhydratation abhängen. Die Wirkung der aussalzenden Stoffe wird sich durch die Änderung der Ionenhydratation des $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ äußern. In diesem Falle nämlich werden wir die oben geschriebenen Gleichungen anwenden.

In konzentrierteren Lösungen wird die Änderung des Aktivitätskoeffizienten von der Änderung der Assoziation im System unter Wirkung des aussalzenden Stoffes abhängen. Wie schon erwähnt, ist Thoriumnitrat noch in verdünnten Lösungen stark assoziiert. Der Zusatz von Nitraten als aussalzende Substanzen wird selbstverständlich den Assoziationsgrad erhöhen. Man soll aber nicht erwarten, daß diese Erhöhung groß sein wird, da das Salz noch in der Ausgangslösung stark assoziiert ist. Überhaupt wird der Assoziationsgrad unter Einwirkung des aussalzenden Stoffes in umgekehrter Abhängigkeit zu dem Ausgangsassoziationsgrad stehen. Andererseits wird, bei Anwesenheit von Ionen in der Lösung, der Aktivitätskoeffizient bei Zugabe von aussalzenden Stoffen von der Hydratation des aussalzenden Stoffes abhängen. Dies wird aber nicht sehr wirksam sein, denn die Konzentration der Ionen, erhalten bei der Stufendissoziation von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, ist klein. So kommt es, daß die Änderung des Aktivitätskoeffizienten des $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ mit der Änderung der Ionenstärke der Lösung von denselben Faktoren abhängig sein wird, wie dies bei $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ der Fall ist, aber in konzentrierten Lösungen.

Wenn man aber die schon erwähnten Betrachtungen berücksichtigt, ist zu ersehen, daß diese Änderung sich in viel kleinerem Maße äußern wird. Die erhaltenen Experimentaldaten sprechen selbstverständlich dafür. Die Daten für HNO_3 sind auch in Übereinstimmung mit einer

solchen Annahme. Aus Tab. 1 ist zu ersehen, daß die Werte für den *Harnedschen* Koeffizienten, ber. nach Gl. 2, und die experimentell erhaltenen Daten mit gewisser Näherung in Übereinstimmung sind. Zugleich werden wie bei HCl im gegebenen Falle Abweichungen beobachtet. Letztere bestehen darin, daß die berechneten Werte für die sich schwach hydratisierenden Ionen (z. B. NH_4^+) niedriger sind als die experimentell erhaltenen Daten, während für die sich stark hydratisierenden Ionen (z. B. des LiNO_3) umgekehrt die berechneten Werte höher sind. Dies bedeutet, daß Gl. (4) nur für diejenigen Fälle gültig ist, bei denen die Hydratation die Rolle eines Grundfaktors für die Änderung des Aktivitätskoeffizienten spielt, und daß die berechneten Werte nach oben erwähnter Gleichung nur in erster Näherung stimmen.