

## Die Extraktion von Thorium(IV) mit einem Gemisch von 2-Thenoyltrifluoraceton und Tributylphosphat

Von

L. Genov und G. Kassabov

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

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Dezember 1968)

Es wird die Verteilung von  $\text{Th}^{4+}$  behandelt zwischen der salpetersauren wäßr. Phase mit Ionenstärke  $1m$  und der organischen Phase (Benzol), welche 2-Thenoyltrifluoraceton (*HTTA*) und Tributylphosphat (*TBP*) enthält, deren Summenkonzentration  $0,1m$  nicht übertrifft. Es wurde festgestellt, daß Thorium in Form eines Komplexes der Zusammensetzung  $\text{Th}(\text{TTA})_3\text{NO}_3\text{TBP}$  extrahiert wird. Die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung ist  $3,7 \cdot 10^3$ .

### *Extraction of Tetravalent Thorium with Solvent Mixtures: 2-Thenoyltrifluoroacetone and Tributylphosphate*

The distribution of  $\text{Th}^{4+}$  between diluted aqueous nitric acid of ion strength  $1m$  and a benzene phase containing 2-thenoyltrifluoroacetone (*HTTA*) and tributylphosphate (*TBP*) of an overall concentration not exceeding  $0.1m$  was studied. Thorium was found to be extracted as a complex having the composition  $\text{Th}(\text{TTA})_3\text{NO}_3\text{TBP}$  and a formation constant  $3.7 \cdot 10^3$ .

### Einleitung

Der Mechanismus der bei der Extraktion von  $\text{Th}^{4+}$  mittels 2-Thenoyltrifluoraceton (*HTTA*) und Tributylphosphat (*TBP*) ablaufenden Prozesse ist schon Gegenstand einiger interessanter Untersuchungen<sup>1-5</sup>

<sup>1</sup> T. V. Healy, J. Inorg. Nucl. Chem. **19**, 314 (1961).

<sup>2</sup> T. V. Healy, J. Inorg. Nucl. Chem. **19**, 328 (1961).

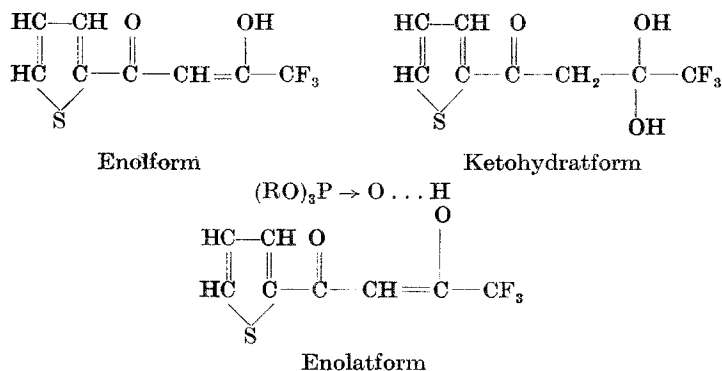
<sup>3</sup> T. V. Healy, Nucl. Sci. Engng. **16**, 413 (1962).

<sup>4</sup> H. Irving und D. Edgington, J. Inorg. Nucl. Chem. **20**, 321 (1961).

<sup>5</sup> T. Sekine und D. Dyrssen, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 1457 (1967).

gewesen. So kam z. B. *Healy* zu der Ansicht, daß  $\text{Th}^{4+}$  in Form eines Komplexes des Typs  $\text{Th}(\text{TTA})_4\text{TBP}$  extrahiert wird, wobei der Logarithmus der Komplexbildungskonstante in Benzol 8,87<sup>1</sup> und in  $\text{CCl}_4$  6,28<sup>3</sup> ist. Andererseits haben *Irving* und *Edgington*<sup>4</sup> angenommen, daß es sich um verschiedene Verbindungen des Typs  $\text{Th}(\text{TTA})_x(\text{NO}_3)_{4-x}(\text{TBP})_n$  handelt, während die Ansichten von *Sekine* und *Dyrssen*<sup>5</sup> eher mit denjenigen von *Healy* im Einklang sind. Aus den zitierten Daten geht hervor, daß die Zusammensetzung des extrahierten Komplexes nicht konstant ist und von den Extraktionsbedingungen sowie von der Natur des benutzten organischen Lösungsmittels und der Konzentration der verwendeten Hilfsstoffe (*HTTA* und *TBP*) abhängt.

Die Absorptionsspektren von *HTTA*-Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigten<sup>3</sup> die Anwesenheit von Enol-, Ketohydrat- und Enolatformen:



Bei Zugabe von *TBP* in Konzentrationen bis  $5 \cdot 10^{-1}m$  ändert sich das *HTTA*-Spektrum nicht. Über diese Konzentration hinaus tritt die Ketohydratform (in Anwesenheit vom Wasser) oder die Enolatform (in Abwesenheit vom Wasser) auf und bei einer *TBP*-Konzentration von etwa  $1m$  überwiegen diese zwei Formen.

Es war also von Interesse, die Verteilung von  $\text{Th}^{4+}$  in einem System zu untersuchen, wo ausschließlich Enolform vorhanden ist, d. h., wenn die *TBP*-Konzentration in der organischen Phase  $1 \cdot 10^{-1}m$  nicht übertrifft. Um Komplikationen, welche der gegenseitigen Löslichkeit der organischen und wäßrigen Phasen zuzuschreiben sind, zu vermeiden, muß man dabei ein organisches Lösungsmittel wählen, das kleine Mengen Wasser zu lösen vermag, z. B. Benzol (0,6 g  $\text{H}_2\text{O}/l$ ). Das Problem wird dadurch vereinfacht, daß die Extraktion von  $\text{Th}^{4+}$  in stark saurem Medium vor sich geht, womit die Gefahr von Hydrolyse der Metallionen in der wäßrigen Phase vermieden wird.

In der organischen Phase existieren prinzipiell Verbindungen des Typs  $\text{Th}(\text{TTA})_x(\text{NO}_3)_{4-x}(\text{TBP})_n$ ; daher ist die Gesamtkonzentration des

Thoriums eine Funktion der Summenkonzentration der in der organischen Phase vertretenen Komplexe:

$$c_{org} = \sum_{x=4}^{x=0} \sum_{n=0}^n [\text{Th}(\text{TTA})_x(\text{NO}_3)_{4-x}(\text{TBP})_n]_{org}.$$

Wenn die Gleichgewichtskonstanten  $\alpha_x$  der einzelnen Komplexbildungsprozesse eingeführt werden, so ist  $c_{org}$  gleich:

$$c_{org} = \sum_{x=4}^{x=0} \sum_{n=0}^n \alpha_x [\text{Th}^{4+}] [\text{HTTA}]^x [\text{NO}_3^-]^{4-x} [\text{TBP}]^n [\text{H}^+]^{-x}$$

In der wäßrigen Phase ist Thorium in Form von  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)^{3+}$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_2^+$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_3^+$ , und  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  vertreten. Danach gelten die Abhängigkeiten:

$$[\text{Th}(\text{NO}_3)^{3+}] = \beta^I [\text{NO}_3^-] [\text{Th}^{4+}]$$

$$[\text{Th}(\text{NO}_3)_2^+] = \beta^{II} [\text{NO}_3^-] [\text{Th}(\text{NO}_3)^{3+}] = \beta^I \beta^{II} [\text{NO}_3^-]^2 [\text{Th}^{4+}]$$

$$[\text{Th}(\text{NO}_3)_3^+] = \beta^{III} [\text{NO}_3^-] [\text{Th}(\text{NO}_3)_2^+] + \beta^I \beta^{II} \beta^{III} [\text{NO}_3^-]^3 [\text{Th}^{4+}]$$

$$[\text{Th}(\text{NO}_3)_4] = \beta^{IV} [\text{NO}_3^-] [\text{Th}(\text{NO}_3)_3^+] = \beta^I \beta^{II} \beta^{III} \beta^{IV} [\text{NO}_3^-]^4 [\text{Th}^{4+}]$$

Die Summenkonzentration  $c_{was}$  des Thoriums in der wäßrigen Phase ist gleich der Summe der Konzentrationen derjenigen Formen, in denen es in dieser Phase vertreten ist:

$$c_{was} = \sum_{x=4}^{x=0} [\text{Th}(\text{NO}_3)_{4-x}^{x+}] = [\text{Th}^{4+}] (1 + \beta^I [\text{NO}_3^-] + \beta^I \beta^{II} [\text{NO}_3^-]^2 + \\ + \beta^I \beta^{II} \beta^{III} [\text{NO}_3^-]^3 + \beta^I \beta^{II} \beta^{III} \beta^{IV} [\text{NO}_3^-]^4) = [\text{Th}^{4+}] \left( 1 + \sum_{i=1}^{i=4} \beta_i [\text{NO}_3^-]^i \right),$$

wobei

$$\beta_1 = \beta^I; \beta_2 = \beta^I \beta^{II}; \beta_3 = \beta^I \beta^{II} \beta^{III}; \beta_4 = \beta^I \beta^{II} \beta^{III} \beta^{IV}.$$

In diesem Fall ist der Verteilungskoeffizient des Thoriums zwischen den beiden Phasen:

$$D = \frac{c_{org}}{c_{was}} = \frac{\sum_{x=4}^{x=0} \sum_{n=0}^n \alpha_x [\text{Th}^{4+}] [\text{HTTA}]^x [\text{NO}_3^-]^{4-x} [\text{TBP}]^n [\text{H}^+]^{-x}}{[\text{Th}^{4+}] \left( 1 + \sum_{i=1}^{i=4} \beta_i [\text{NO}_3^-]^i \right)} = \\ = \frac{\sum_{x=4}^{x=0} \sum_{n=0}^n \alpha_x [\text{HTTA}]^x [\text{NO}_3^-]^{4-x} [\text{TBP}]^n [\text{H}^+]^{-x}}{1 + \sum_{i=1}^{i=4} \beta_i [\text{NO}_3^-]^i} \quad (1)$$

Der Wert des Verteilungskoeffizienten  $D$  ist also eine Komplexfunktion der Werte der Koeffizienten  $\alpha_x$ ,  $n$ ,  $\beta_i$  und  $x$ . Unabhängig davon ist es bei bestimmten Arbeitsbedingungen möglich, die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe zu bestimmen, um so mehr, als nicht alle der angegebenen Komplexe zur gleichen Zeit in reellen Extraktionssystemen vertreten sind.

### Experimentelles

Die Untersuchung wurde mit dem  $\beta$ - $\gamma$ -Isotop  $^{234}\text{Th}$  ( $\text{UX}_1$  mit einer Halbwertszeit von 24,1 Tagen) durchgeführt. Letzteres wurde aus  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  durch Extrahieren des darin enthaltenen  $\text{UX}_1$  als Cupferronat mit  $\text{CHCl}_3$  erhalten<sup>6</sup>.

Die Konzentration des  $^{234}\text{Th}$  in unseren Lösungen war von der Größenordnung  $10^{-10}m$ . In dieser Weise ist der Aktivitätskoeffizient der  $\text{Th}^{4+}$ -Ionen in der Lösung annähernd konstant, während die  $\text{H}^+$ -Konzentration in der wäßrigen Phase, die extrahiert werden soll, praktisch den Gleichgewichtswert des pH bestimmt.

Die Radioaktivität wurde gemessen, nachdem sich ein Gleichgewicht zwischen  $^{234}\text{Th}$  und seinem Zerfallsprodukt  $^{234}\text{Pa}$  eingestellt hatte (Halbwertszeit 1,17 min).

Das Tributylphosphat wurde nach der *Peppardschen* Methode<sup>7</sup> gereinigt; das 2-Thenoyltrifluoracetone (Fluka) wurde ohne weitere Reinigung verwendet, das Benzol destilliert.

Die Ionenstärke der wäßrigen Phasen wurde mittels  $\text{NaNO}_3$  auf  $1m$  gehalten. (In den Fällen, wo es notwendig war die  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration zu ändern, benutzten wir  $\text{NaClO}_4$ .)

Die Wasserstoffionen wurden durch Titrieren mit  $\text{NaOH}$  (gegen Methylorange) bestimmt, wobei der Einfluß von Fremdionen in der Lösung ( $\text{NO}_3^-$ ) unter Benutzung der *Harnedschen* Koeffizienten<sup>8</sup> berücksichtigt wurde.

Die Extraktion wurde durch mechanische Homogenisierung gleicher Volumina der beiden Phasen während 2 Stdn. vorgenommen; die Trennung der Phasen war nach einer Stunde beendet. Den Verteilungskoeffizienten bestimmte man durch Messung in aliquoten, aber gleichen Volumina der beiden Phasen mit einem Geiger-Zählrohr für Flüssigkeiten (in diesem Fall wurde die organische Phase wiederextrahiert); oder aber man verdampfte gleiche Volumina (präzise Mikropipette) der beiden Phasen auf Polystyrolplättchen, worauf letztere mittels Zähler mit 2  $\Pi$ -Geometrie gemessen wurden.

Es wurden folgende Versuchserien vorgenommen:

a) Ein konstanter Wert der Wasserstoffionenkonzentration (pH) des *HTTA* in der organischen Phase und des  $\text{NO}_3^-$  in der wäßrigen Phase wurde eingehalten. Den Verteilungskoeffizienten  $D$  bestimmte man als Funktion der *TBP*-Konzentration in der organischen Phase.

b) Bei konstanter Ionenstärke wird die Abhängigkeit  $\lg D = f(\text{pH})$  für Systeme verfolgt, bei denen die Summenkonzentration von *TBP* und *HTTA* in der organischen Phase konstant bleibt, während ihr Verhältnis (Isomolarsysteme) geändert wird.

<sup>6</sup> Collected Radiochem. Procedures — Los Alamos Scientific Laboratory Report LA — 1721, 1958.

<sup>7</sup> D. Peppard, W. Driscoll, R. Sironen und S. McCarty, J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 334 (1957).

<sup>8</sup> L. Genow, Mh. Chem. **95**, 1121 (1964).

c) Die Abhängigkeit zwischen  $\lg D$  und der  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration in der wäßrigen Phase wurde untersucht. Die Ionenstärke, pH und die *HTTA*- und *TBP*-Konzentrationen bleiben konstant.

### Diskussion der Ergebnisse

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit zwischen  $\lg D$  und der *TBP*-Konzentration in der organischen Phase bei  $\text{pH} = 0,7$ , Ionenstärke  $1m$  und konstanter *HTTA*-Konzentration in der organischen Phase ( $0,1m$ ). Die *TBP*-Konzentration wird innerhalb der Grenzen  $0,1m$  bis  $0,02m$  variiert, d. h. es werden Bedingungen eingehalten, bei denen nur die Enolform des *HTTA* vorhanden ist. Man benutzte keine Pufferlösungen, um nicht Fremdionen in die wäßrige Phase einzuführen. (Auch existieren keine für den gewählten pH-Wert geeigneten Puffer.) Diese Tatsache verursachte gewisse experimentelle Schwierigkeiten und es erwies sich als notwendig, aus einigen Dutzenden von Experimenten nur die Ergebnisse zu benutzen, für welche der pH-Wert gleich  $0,7$  war. Die Steilheit der Geraden  $\lg D =$

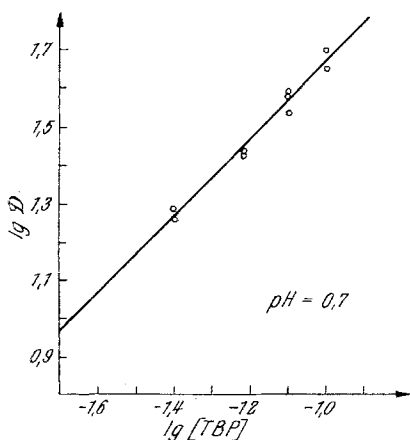


Abb. 1

$= f(\lg [TBP]_{org})$  ist gleich 1, d. h. es werden Komplexe extrahiert mit einer Zusammensetzung, an der nur ein *TBP*-Molekül teilnimmt. [Der Wert für  $n$  in (1) ist eins.]

Die Abhängigkeiten  $\lg D = f(\text{pH})$  bei der Extraktion des  $\text{Th}^{4+}$  mit  $0,1m$ -*HTTA* und Isomolargemischen von *HTTA* und *TBP* ( $[HTTA] + [TBP] = \text{const.} = 0,1m$ ), sind in Abb. 2 wiedergegeben. Die Ionenstärke der wäßrigen Phase ist  $1m$ . Die Steilheit der Geraden, welche die Extraktion des  $\text{Th}^{4+}$  mit reinem *HTTA* darstellt, ist gleich 4, also handelt es sich um das Gleichgewicht:



Der mittlere Wert der Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{Th}(\text{TTA})_4}$  wurde aus den Werten der Verteilungskoeffizienten zu 15,85 berechnet.

Die Steilheit der Isomolargeraden ist 3, es werden also Komplexe extrahiert, die je 3 Moleküle *HTTA* enthalten. [Der Wert für  $x$  in Gleichung (1) ist drei.] Wenn dies mit den Ergebnissen der Abb. 1 kombiniert wird, kommt man zur Schlußfolgerung, daß tatsächlich eine Extraktion des Komplexes der Zusammensetzung  $\text{Th}(\text{TTA})_3\text{NO}_3\text{TBP}$  vorliegt.

Diese Zusammensetzung wird auch in folgender Weise bestätigt. Die Gleichgewichtskonstante der betrachteten Komplexverbindung ist

$$K = \frac{[\text{Th}(\text{TТА})_3 \text{NO}_3 (\text{TBP})_n] [\text{H}^+]^3}{[\text{Th}^{4+}] [\text{HTТА}]^3 [\text{NO}_3^-] [\text{TBR}]^n} = D \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{HTТА}]^3 [\text{NO}_3^-] [\text{TBP}]^n}$$

oder

$$\lg K = \lg D - 3 \text{pH} - 3 \lg [\text{HTТА}] - \lg [\text{NO}_3^-] - n \lg [\text{TBP}].$$

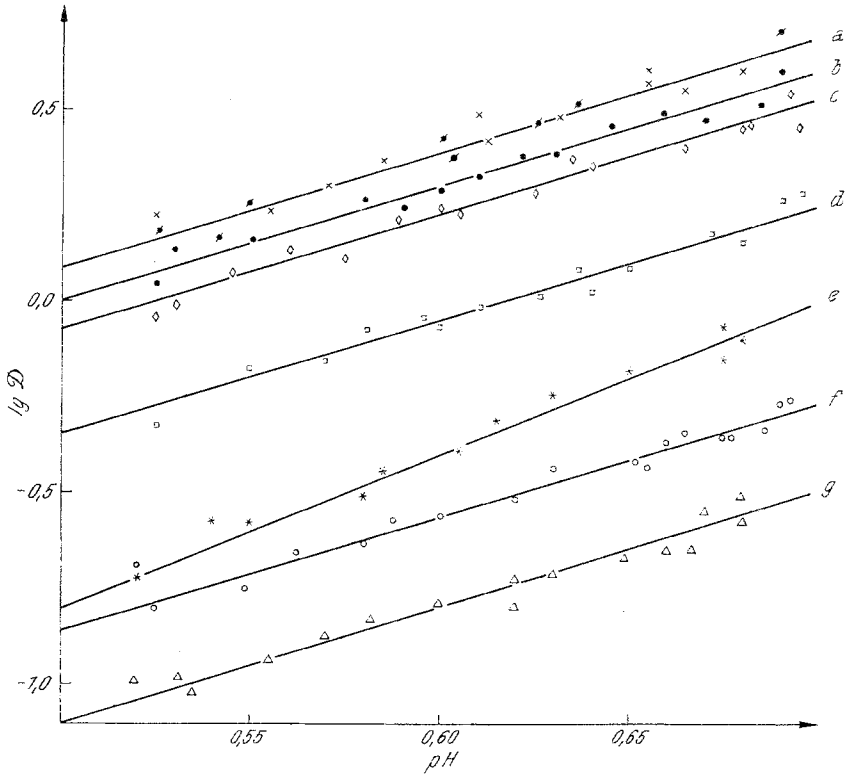


Abb. 2. (a) 0,08 m HTТА + 0,02 m TBP ( $\bullet$ ); 0,075 m HTТА + 0,025 m TBP ( $\times$ ); (b) 0,06 m HTТА + 0,04 m TBP; (c) 0,09 m HTТА + 0,01 m TBP; (d) 0,04 m HTТА + 0,06 m TBP; (e) 0,1 m HTТА; (f) 0,025 m HTТА + 0,075 m TBP; (g) 0,02 m HTТА + 0,08 m TBP

Es gilt also für je zwei willkürlich gewählte Serien (willkürlich gewählte Gerade aus Abb. 2) die Gleichung:

$$\begin{aligned} \lg D' - 3 \text{pH}' - 3 \lg [\text{HTТА}]' - n \lg [\text{TBP}]' &= \\ = \lg D'' - 3 \text{pH}'' - 3 \lg [\text{HTТА}]'' - n \lg [\text{TBP}]'' & \end{aligned}$$

Die einzige unbekannte Größe in dieser Gleichung ist  $n$ , d. h. die Anzahl der  $TBP$ -Moleküle im Komplex. (Die Indizes ' und '' beziehen sich auf jede der gewählten Serien.) Der Wert für  $n$  — berechnet aus den auf Abb. 2 wiedergegebenen Geraden — ist gleich 1, was vollkommen mit den Ergebnissen aus Abb. 1 übereinstimmt und ein Beweis dafür ist, daß sich tatsächlich der Komplex  $\text{Th}(\text{TTA})_3\text{NO}_3\text{TBP}$  bildet.

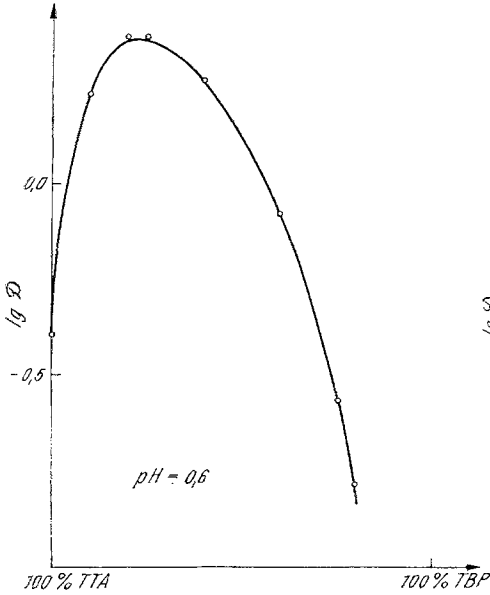


Abb. 3

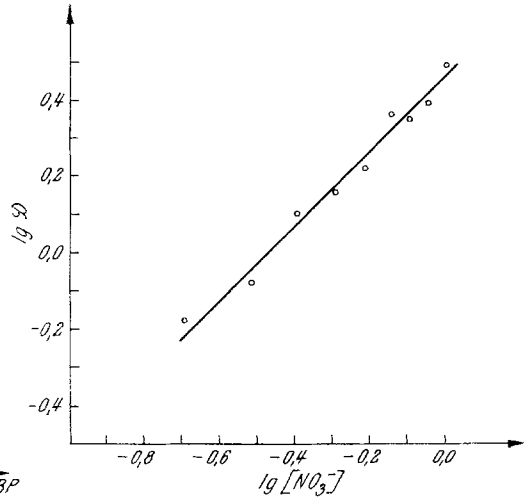
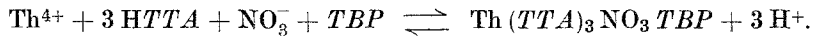


Abb. 4

In Abb. 3 ist die Abhängigkeit zwischen  $\lg D$  und dem prozentuellen Verhältnis von  $\text{HTTA}$  und  $\text{TBP}$  in der organischen Phase, beim fixierten  $\text{pH}$ -Wert (in unserem Fall  $\text{pH} = 0,6$ ) wiedergegeben. Es ist ersichtlich, daß das optimale Verhältnis zwischen beiden Extrahenten etwa um 75%  $\text{HTTA}$  und 25%  $\text{TBP}$  liegt.

Die funktionelle Abhängigkeit zwischen  $\lg D$  und der  $\text{NO}_3^-$ -Ionenkonzentration in der wäßrigen Phase, bei konstanter Ionenstärke ( $1m$ ),  $\text{pH} = 0,7$  und konstanter  $\text{HTTA}$ - und  $\text{TBP}$ -Konzentration ( $[\text{HTTA}] = [\text{TBP}] = 0,05$ ) ist in Abb. 4 dargestellt. Die gezeichnete Gerade ist nicht die einzig mögliche, welche durch die angegebenen Punkte definiert wird. Man muß aber in Betracht ziehen, daß in diesem Fall die konstante Ionenstärke durch Einführung eines neuen Elektrolyten ( $\text{NaClO}_4$ ) eingehalten wird, was die Bedingungen im Extraktionssystem ändert. Dementsprechend müssen die auf Abb. 4 wiedergegebenen Daten nicht isoliert betrachtet, sondern mit den übrigen zusammengestellt werden. Demnach ist hier die Gerade mit Steilheit gleich 1 die Richtige.

Die Zusammenstellung aller erhaltenen Ergebnisse führt zur Schlußfolgerung, daß bei der Extraktion des  $\text{Th}^{4+}$  mit einem Gemisch von *HTTA* und *TBP*, unter der Bedingung, daß die Summenkonzentration dieser, in der organischen Phase, 0,1*m* nicht übertrifft, folgender Gleichgewichtsprozeß abläuft:



Der mittlere Wert der Gleichgewichtskonstante dieses Prozesses ist  $3,7 \cdot 10^3$ .