

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 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 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 Th^{4+} mittels 2-Thenoyltrifluoraceton (*HTTA*) und Tributylphosphat (*TBP*) ablaufenden Prozesse ist schon Gegenstand einiger interessanter Untersuchungen¹⁻⁵

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

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

³ T. V. Healy, Nucl. Sci. Engng. **16**, 413 (1962).

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

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

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 α_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 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 α_x , n , β_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 β - γ -Isotop ^{234}Th (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 UX_1 als Cupferronat mit CHCl_3 erhalten⁶.

Die Konzentration des ^{234}Th in unseren Lösungen war von der Größenordnung $10^{-10}m$. In dieser Weise ist der Aktivitätskoeffizient der Th^{4+} -Ionen in der Lösung annähernd konstant, während die 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}Th und seinem Zerfallsprodukt ^{234}Pa eingestellt hatte (Halbwertszeit 1,17 min).

Das Tributylphosphat wurde nach der *Peppardschen* Methode⁷ gereinigt; das 2-Thenoyltrifluoracetone (Fluka) wurde ohne weitere Reinigung verwendet, das Benzol destilliert.

Die Ionenstärke der wäßrigen Phasen wurde mittels NaNO_3 auf $1m$ gehalten. (In den Fällen, wo es notwendig war die NO_3^- -Konzentration zu ändern, benutzten wir NaClO_4 .)

Die Wasserstoffionen wurden durch Titrieren mit NaOH (gegen Methylorange) bestimmt, wobei der Einfluß von Fremdionen in der Lösung (NO_3^-) unter Benutzung der *Harnedschen* Koeffizienten⁸ 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 Π -Geometrie gemessen wurden.

Es wurden folgende Versuchserien vorgenommen:

a) Ein konstanter Wert der Wasserstoffionenkonzentration (pH) des *HTTA* in der organischen Phase und des 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.

⁶ Collected Radiochem. Procedures — Los Alamos Scientific Laboratory Report LA — 1721, 1958.

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

⁸ L. Genow, Mh. Chem. **95**, 1121 (1964).

c) Die Abhängigkeit zwischen $\lg D$ und der 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 $\lg D =$

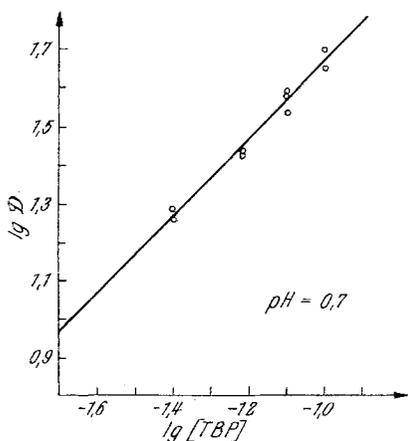


Abb. 1

$= f(\lg [TBP]_{org})$ 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 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 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

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

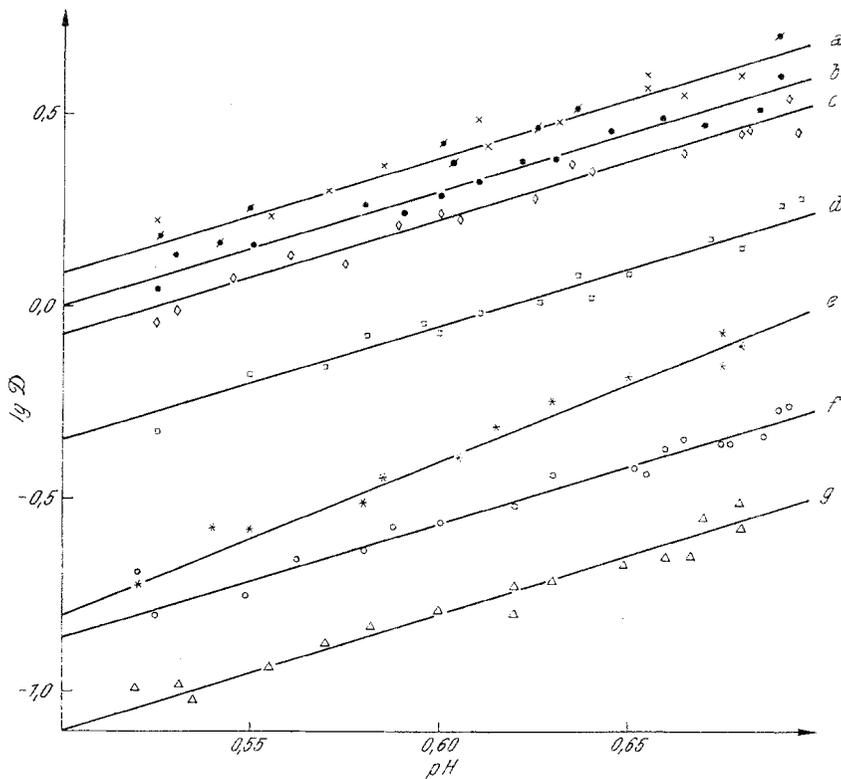


Abb. 2. (a) 0,08 m HTТА + 0,02 m TBP (\bullet); 0,075 m HTТА + 0,025 m TBP (\times); (b) 0,06 m HTТА + 0,04 m TBP; (c) 0,09 m HTТА + 0,01 m TBP; (d) 0,04 m HTТА + 0,06 m TBP; (e) 0,1 m HTТА; (f) 0,025 m HTТА + 0,075 m TBP; (g) 0,02 m HTТА + 0,08 m TBP

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.

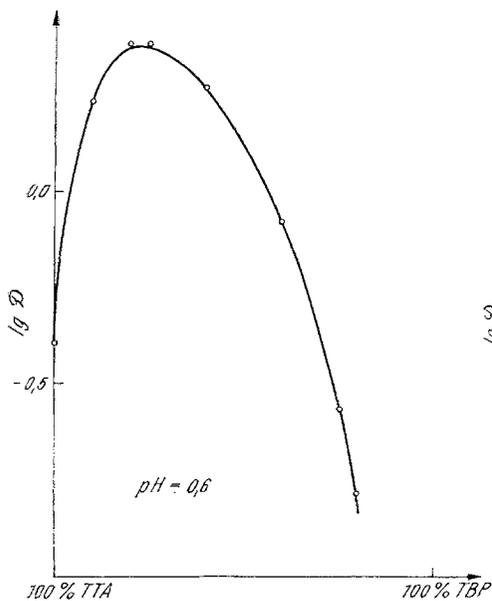


Abb. 3

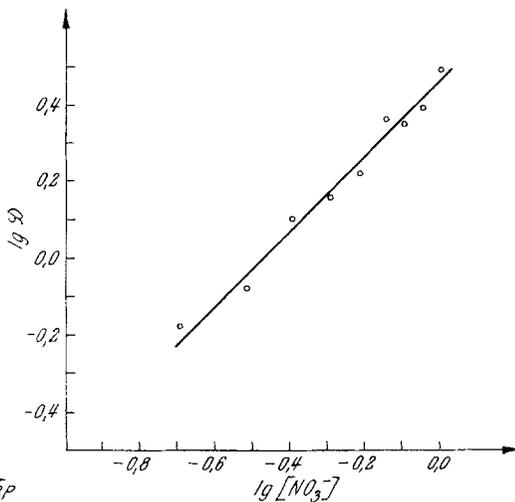


Abb. 4

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

Die funktionelle Abhängigkeit zwischen $\lg D$ und der NO_3^- -Ionenkonzentration in der wäßrigen Phase, bei konstanter Ionenstärke ($1m$), $\text{pH} = 0,7$ und konstanter HTTA - und 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 (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 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 $3,7 \cdot 10^3$.