

Die Verteilung von Uran(IV) zwischen unverdünntem Tri-n-butylphosphat und wäßrigen Salpetersäurelösungen*

Von

Erich R. Schmid

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 29. April 1970)

Die Verteilungsverhältnisse von Uran(IV) in kleinen Konzentrationen zwischen wäßr. HNO_3 und unverdünnten Tri-n-butylphosphatphasen wurden bestimmt. Uran(IV) ist aus wäßr. Salpetersäurelösungen gut extrahierbar. Das Verteilungsverhältnis steigt bis zu Salpetersäurekonzentrationen von $8n$ in der wäßrigen Gleichgewichtsphase an, durchläuft zwischen $8n$ und $9n$ ein Maximum und fällt dann wieder ab. Einige Faktoren, die für den Kurvenverlauf von Bedeutung sein könnten, werden kurz besprochen.

Distribution of U(IV) between Tri-n-butylphosphate and Aqueous Nitric Acid

The distribution ratios of U(IV) in small concentrations between aqueous nitric acid and undiluted tri-n-butylphosphate phases were determined. U(IV) can well be extracted from aqueous nitric acid solutions. The ratio of distribution increases up to nitric acid concentrations $8n$ in the aqueous equilibrium phase, passes through a maximum between $8n$ to $9n$ and decreases again. Some factors of possible importance for the shape of the curve are being discussed briefly.

Einleitung

Die Verteilung des Uran(IV) zwischen wäßrigen Salpetersäure- und organischen Tri-n-butylphosphatphasen (TBP) wurde von McKay und Streeton¹ und von Smirnov-Averin und Mitarb.² untersucht. Des weiteren

* Herrn Prof. Dr. E. Broda zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ H. A. C. McKay und R. J. W. Streeton, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 879 (1965).

² A. P. Smirnov-Averin, G. S. Kovalenko und N. N. Krot, Russ. J. Inorg. Chem. **8**, 1257 (1963) (Engl. Übersetzung).

sind Verteilungsverhältnisse des Uran(IV) für dieses System in Arbeiten von *Durham*³, *Jenkins* und *Streeton*⁴ und *Schlea* und Mitarb.⁵ enthalten. In all diesen Arbeiten wurde *TBP* verwendet, das mit organischen Lösungsmitteln verdünnt war. Die höchste *TBP*-Konzentration, die von *McKay* und *Streeton*¹ eingesetzt wurde, betrug 23,5%, bei *Smirnov-Averin*² 30%. Unverdünntes *TBP* als Extraktionsmittel für Uran(IV) wurde von *Watanabe*⁶ und *Irving* und *Edington*⁷ verwendet; allerdings extrahierten sie aus salzsauren, nicht aus salpetersauren, wäßrigen Lösungen. Eine Lücke besteht auch dahingehend, daß für die Verteilung des Thorium(IV)⁸⁻¹⁰, Neptunium(IV)^{10, 11} und Plutonium(IV)^{10, 12} zwischen wäßriger Salpetersäure und unverdünntem *TBP* Werte vorliegen, nicht jedoch für Uran(IV). In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Verteilung des Uran(IV) zwischen unverdünntem *TBP* und salpetersauren, wäßrigen Lösungen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Kurvenform wiedergegeben, in der das Uran(IV)verteilungsverhältnis als eine Funktion der Gleichgewichtskonzentration der Salpetersäure in der wäßrigen Phase dargestellt ist.

Experimenteller Teil

2.1. Chemikalien

2.1.1. Tri-n-butylphosphat (*TBP*) „purissimum“ (Fa. Fluka) wurde ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

2.1.2. Salpetersäurelösungen wurden durch Verdünnen frischer, konz. Säure (p. A.) hergestellt. Alle Lösungen, die U(IV) enthielten, waren zusätzlich noch 0,1molar an Hydrazin (Hydrazinhydrat, Fluka, purum).

2.1.3. Polytrifluorochloroäthylen diente als Trägermaterial für das *TBP* in Kolonnen zur Reinigung des Urans von Tochterprodukten und zur Trennung des U(IV) von U(VI). Es wurde unter dem Handelsnamen „Volutef 300 Micro PL“ von der Fa. Plastugil (5, rue du Général Foy, Paris VIIIème, Frankreich) gekauft. Es ist ein feines, weißes Pulver.

2.1.4. Alle anderen Chemikalien besaßen p. A.-Qualität.

³ R. Durham, Report CEI-78 (1955).

⁴ E. N. Jenkins und R. J. W. Streeton, Report AERE-R 3158 (1959).

⁵ C. S. Schlea, M. R. Caverly, H. E. Henry und W. J. Jenkins, Report DP-808 (1963).

⁶ K. Watanabe, Report JAERI-1132 (1967).

⁷ H. Irving und D. N. Edington, J. Inorg. Nucl. Chem. **10**, 306 (1959).

⁸ D. F. Peppard, W. J. Driscoll, R. J. Sironen und S. McCarty, J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 36 (1957).

⁹ B. Bernström und J. Rydberg, Acta Chem. Scand. **11**, 1173 (1957).

¹⁰ T. Ishimori und K. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jap. **33**, 1443 (1960).

¹¹ H. Eschrich, Z. anal. Chem. **226**, 100 (1967).

¹² V. I. Zemlyanukhin, G. P. Savoskina und M. F. Pushlenkov, Radiochimiya **6**, 714 (1964).

2.2 Uran(IV)stammlösungen

Sowohl Natururan als auch ^{233}U wurden bei den Versuchen eingesetzt.

2.2.1. Natururan(IV)lösung.

Die Natururan(IV)lösung wurde durch elektrolytische Reduktion einer Uranylнитratlösung mit 309,6 g/l U(VI) nach der von *Lopez-Menchero* und Mitarb.¹³ angegebenen Methode erhalten. Zur Stabilisierung des gebildeten U(IV) wurde bereits vor Beginn der Elektrolyse die Lösung 0,1m an Hydrazin gemacht. Am Ende der Elektrolyse lagen mehr als 99% des Gesamturans in der vierwertigen Oxydationsstufe vor. In braunen Flaschen abseits des Lichtes war die Abnahme des U(IV)gehalts geringer als 1% pro Monat. Die Lösung hatte folgende Konzentrationen:

Gesamturan: 269 g/l; Uran(IV): 268,5 g/l; Hydrazin: 0,1m; freie Säure: 1,1m.

2.2.2. ^{233}U uran(IV)lösung.

Das ^{233}U stand als U_3O_8 von der U.S. Atomic Energy Commission zur Verfügung. Es enthielt auch das (relativ zu ^{233}U) kurzlebige ^{232}U und dessen Tochterprodukte, die einen großen Beitrag zur Gesamt-alphaaktivität beisteuerten. Um nicht verfälschte Verteilungsverhältnisse zu erhalten, wurde das ^{233}U unmittelbar vor den Extraktionsversuchen auf folgende Weise gereinigt:

Rund 10 mg U_3O_8 wurden genau eingewogen, mit HNO_3 gelöst und mit HCl abgeraucht. Der Rückstand wurde in möglichst wenig 5*n*-HCl aufgenommen und auf eine chromatographische Kolonne gebracht, die folgende Daten besaß:

Innendurchmesser: 5,1 mm; Trägermaterial der stationären Phase: 0,5 g Polytrifluorochloroäthylenpulver; stationäre Phase: 0,25 g unverdünntes *TBP*; Füllhöhe der Kolonne: 65 mm; freies Kolonnenvolumen: 0,6 ml; Tropfgeschwindigkeit: 0,25 ml/Min.

Die Tochterprodukte des Urans wurden mit 3 ml 5*m*-HCl aus der Kolonne gewaschen. Mit 3 ml 3*m*- HNO_3 wurde das Chlorid entfernt und dann das Uran mit 3 ml Wasser in einen Platintiegel eluiert. Die Lösung wurde 0,1m an Hydrazin gemacht und dann, wie bei¹³ beschrieben, das Uran elektrolytisch reduziert. Leider konnten bei diesen niederen Urankonzentrationen nicht 99% oder mehr des Gesamturans in die vierwertige Oxydationsstufe übergeführt werden. Das verbliebene U(VI) mußte daher abgetrennt werden, wobei eine bereits beschriebene Trennmethode¹⁴ verwendet wurde. Nach der Trennung wurde die ^{233}U (IV)fraktion in einem Meßkolben aufgefüllt. Die U(IV)konzentration betrug 0,42 g/l.

2.3. Ausführung der Extraktionen

2.3.1. Vorsättigen des *TBP* und der Salpetersäure. 20 ml *TBP* wurden mit der gleichen Menge HNO_3 bekannter Konzentration versetzt, 1 Min. kräftig geschüttelt, die Phasen durch Zentrifugieren getrennt und die wäbr. Phase verworfen. Die *TBP*-Phase wurde mit frischer HNO_3 derselben Konzentration versetzt und dieser Vorgang zweimal wiederholt. Nach dem letzten Zentrifugieren wurden die so vorgesättigte *TBP*- und wäbr. Phase für die Extraktionsversuche aufbewahrt.

¹³ E. Lopez-Menchero, L. Gehem, H. Eschrich, P. Hansen, J. Centeno und R. Aerts, Eurochemic Technical Report ETR-180 (1966).

¹⁴ E. R. Schmid, Mikrochim. Acta [Wien] 1970, 301—312.

2.3.2. Extraktion.

Genau 9,9 ml der voräquilierten HNO_3 wurden in einen Scheidetrichter pipettiert, 0,1 ml U(IV)stammlösung zugesetzt und 10,0 ml voräquiliertes *TBP* zugefügt. 3 Min. wurde bei $21 \pm 2^\circ \text{C}$ kräftig geschüttelt und die Phasen durch Zentrifugieren voneinander getrennt. Von der mit U(IV) beladenen organischen *TBP*-Phase wurden 5,0 ml in einen Scheidetrichter pipettiert, mit 5,0 ml voräquiliertes HNO_3 versetzt, 3 Min. geschüttelt, zentrifugiert und so eine Rückextraktion ausgeführt.

Aliquote der organischen und wäßr. Phasen sowohl der Vorwärts- als auch der Rückextraktion wurden analysiert:

Der Gehalt an Natururan(IV) in den organischen Phasen wurde durch potentiometrische Titration mit Cer(IV) in einem Medium, das 15% Schwefelsäure und 5% Phosphorsäure enthielt, bestimmt. Der Übergang des U(IV) aus der org. *TBP*-Phase in dieses wäßr. Medium verläuft so rasch, daß eine direkte potentiometrische Titration möglich ist. Alle potentiometrischen Titrations wurden mit einem Potentiographen E-436 der Fa. Metrohm ausgeführt.

Wenn der Gehalt an U(IV) in den wäßr. Phasen zu klein für eine potentiometrische Bestimmung mit Ce(IV) war, wurde das U(IV) nach Autoxydation mit 0,01*m*- H_2O_2 und Zersetzen des überschüss. Peroxids mit 0,1*m*- $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ spektralphotometrisch als U(VI)-Dibenzoylmethan-Komplex^{15, 16} bestimmt.

²³³U wurde durch Eindampfen aliquoter Teile der org. und wäßr. Phasen auf säurebeständigen Edelstahlschälchen und anschließende Auszählung der Alphaaktivität mit Hilfe eines Argon/Methan-Durchflußzählers bestimmt. Die Reinheit des ²³³U in Beziehung auf α -aktive Verunreinigungen wurde alphaspektrometrisch überprüft (400-Kanal-Analysator der Fa. Inter-technique).

Alle Säurebestimmungen wurden potentiometrisch mit Standard-NaOH mit einem Potentiographen der Fa. Metrohm, Type E 436, ausgeführt. Der Gehalt an freier Säure in Lösungen, die auch hydrolysierbares U(IV) in größerer Konzentration enthielten, wurde nach der von *Bähr* und *Thiele* für Plutonium(IV) beschriebenen Methode¹⁷ bestimmt.

Das Verteilungsverhältnis des Uran(IV) $D_{\text{U(IV)}}$ ist folgendermaßen definiert:

$$D_{\text{U(IV)}} = \frac{\text{Uran(IV)konzentration in der org. Phase}}{\text{Uran(IV)konzentration in der wäßr. Phase}}$$

Die Verteilungsverhältnisse wurden aus den exper. ermittelten Konzentrationen für Salpetersäurekonzentrationen zwischen 0,8*m* und 9,7*m* berechnet.

Resultate und Diskussion

Abb. 1 zeigt das U(IV)verteilungsverhältnis in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration der Salpetersäure in der wäßr. Phase. Es sind die Werte, die mit Natururan und mit ²³³U erhalten wurden,

¹⁵ Y. Umezaki, Bull. Chem. Soc. Jap. **36**, 769 (1963).

¹⁶ J. H. Yoe, F. Will und R. A. Black, Anal. Chem. **25**, 1200 (1953).

¹⁷ W. Bähr und D. Thiele, Report KFK-499 (1966).

wiedergegeben. Die Anfangskonzentration betrug bei Natururan 2,69 g/l und bei ^{233}U 4,2 mg/l U(IV). Zwischen den Verteilungsverhältnissen, die mit Natururan und ^{233}U erhalten wurden, konnte kein Unterschied festgestellt werden, der signifikant über die durch die Analysengenauigkeit bedingte Streuung hinausging.

Die Kurve steigt von 0,7*n*- bis etwa 4*n*- HNO_3 geradlinig an. Oberhalb 4*n*- HNO_3 wird der Anstieg steiler. Bei 8,7*n*- HNO_3 liegt ein Maxi-

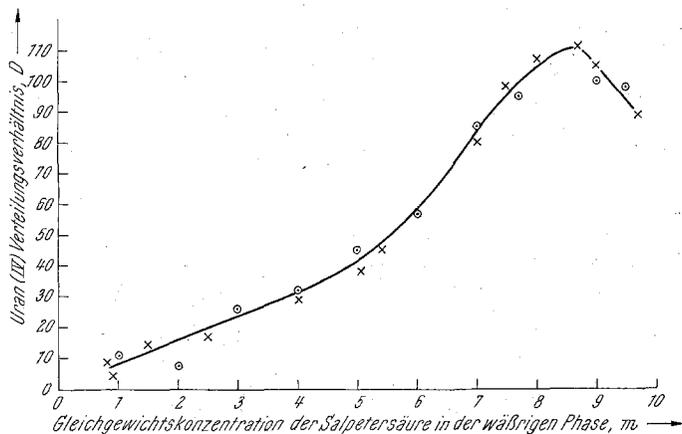


Abb. 1. Uran(IV)verteilungsverhältnis D für das System wässrige Salpetersäure und unverdünntes TBP . ○ ^{233}U uran, × Natururan

um, bei höheren Salpetersäurekonzentrationen fällt das Verteilungsverhältnis wieder ab.

Vierwertiges Neptunium zeigt in diesem Säurebereich einen ähnlichen Verlauf seines Verteilungsverhältnisses wie U(IV), nur ist die Kurve etwas nach oben, zu höheren Werten verschoben.

Dasselbe gilt für Pu(IV), soweit Verteilungsdaten vorhanden sind. In Abb. 2 ist dies veranschaulicht. Zusätzlich wurden dort auch die Kurven für Th(IV) aufgenommen, die bis etwa 8*n*- HNO_3 ebenfalls ähnlich verlaufen. Bei höheren Salpetersäurekonzentrationen steigt aber das Verteilungsverhältnis des Thoriums weiter an und weist nicht so wie die Kurven des U(IV) und Np(IV) ein Maximum auf.

McKay und Streecon¹ diskutierten das Aussehen solcher Kurven auf Grund früherer, von Woodhead¹⁸ und Woodhead und McKay¹⁹ ausgeführter spektrophotometrischer Untersuchungen über die U(IV)nitratkomplexbildung in TBP -Lösungen. Neben dem neutralen Komplex

¹⁸ J. L. Woodhead, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 1472 (1964).

¹⁹ J. L. Woodhead und H. A. C. McKay, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 2247 (1965).

$U(NO_3)_4(TBP)_2$, der im Bereich von 0,2*m*- bis 1,5*m*- HNO_3 in *TBP*-Lösungen gefunden wurde und der die wichtigste Species für die Extraktion des U(IV) in diesem Säurebereich ist, wurden auch mit *TBP* solvatisierte U(IV)ionen nachgewiesen, die alle Nitratliganden aus der innersten

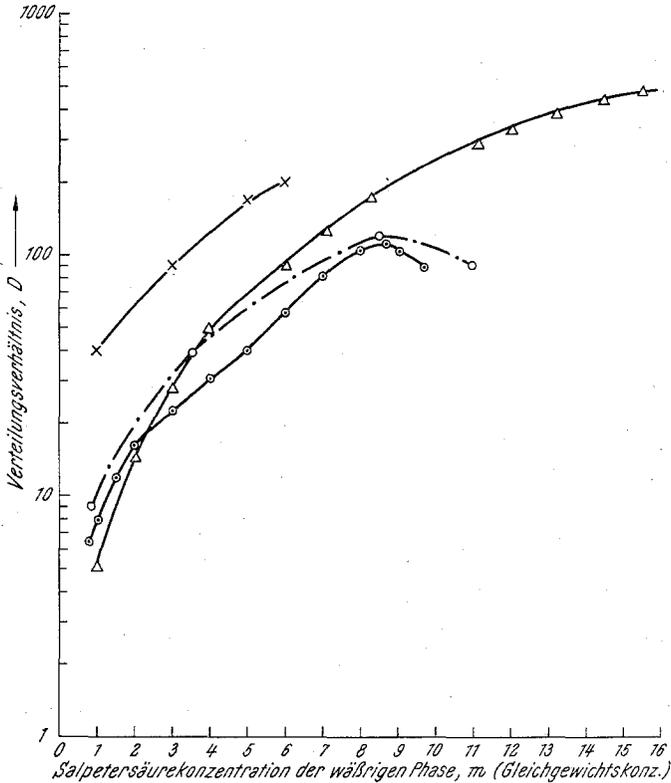


Abb. 2. Verteilungsverhältnisse der vierwertigen Aktinidenelemente für das System wäßr. HNO_3 und unverdünntes *TBP*. × Pu(IV) Bernström, Rydberg⁹, ○ Np(IV) Ishimori, Watanabe¹⁰, Δ Th(IV) Peppard und Mitarb.²⁰, ○ U(IV) diese Arbeit

Koordinationsphäre verloren haben und die wahrscheinlich nur elektrostatisch mit Nitrationen assoziiert sind. U^{4+} -Ionen sind in *TBP*-Lösungen mit einem Salpetersäuregehalt von über 1,5*m* enthalten und bei 4,6*m*- HNO_3 liegen 44% des U(IV) in dieser Form vor.

Im Gegensatz zu Smirnov-Averin und Mitarb.² nehmen McKay und Streeton¹ an, daß dem Hexanitratkomplex $[U(NO_3)_6]^{2-}$ in der *TBP*-

²⁰ D. F. Peppard, G. W. Mason und J. L. Maier, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 215 (1957).

Phase keine große Bedeutung zukomme, ja, daß der bei höheren Säurekonzentrationen in beachtlichen Mengen in der wäßrigen Phase vorliegende Hexanitratokomplex nur wenig extrahierbar sei und so das Durchlaufen des Maximums und den Abfall des Verteilungsverhältnisses bei hohen Salpetersäurekonzentrationen bedinge. Sie vermuten weiterhin, daß der stetige Anstieg des Thoriumverteilungsverhältnisses auch bei Salpetersäurekonzentrationen oberhalb $9m$ durch die wesentlich geringere Neigung des Thoriums zur Bildung eines schlecht extrahierbaren Hexanitratokomplexes bedingt sei.

Ermolaev und *Krot*²¹ studierten spektralphotometrisch in ähnlicher Weise wie *McKay* und *Woodhead*²² die U(IV)nitratkomplexbildung in wäßrigen Salpetersäurelösungen. Species folgender Zusammensetzung wurden auf Grund der Untersuchungen wahrscheinlich gemacht: U^{4+} , $U(NO_3)^{3+}$, $U(NO_3)_2^{2+}$, $U(NO_3)_3^+$, $U(NO_3)_4$ und $U(NO_3)_6^{2-}$, wobei der Bildungsgrad der einzelnen Komplexe in der angegebenen Reihenfolge mit der Salpetersäurekonzentration zunimmt. *Ermolaev* und *Krot*²¹ zeigten durch elektrophoretische Versuche, daß U(IV) bei Salpetersäurekonzentrationen bis zu rund $5m$ überwiegend zur Kathode wandert und daß zwischen $5m$ - und $10m$ -HNO₃ die Wanderung zur Anode rasch zunimmt, so daß die Bildung anionischer Nitratkomplexe bestätigt erscheint. Hingegen geben *Lahr* und *Knoch*²³ für $8n$ -HNO₃ keine anionischen U(IV)-nitratkomplexe an. Deren Arbeit bietet aber möglicherweise eine Erklärung für den stärkeren Anstieg des Verteilungsverhältnisses bei Salpetersäurekonzentrationen über $4n$. Sie zeigten, daß ab einer Nitrationenkonzentration von rund $3m$ zum überwiegenden Teil der neutrale Komplex $U(NO_3)_4$ vorliegt, während bei kleineren Nitrationenkonzentrationen zu einem geringen Teil der einfach positiv geladene $U(NO_3)_3^+$ - und vor allem der zweifach positiv geladene $U(NO_3)_2^{2+}$ -Komplex vorhanden sind. Die Extrahierbarkeit der beiden positiv geladenen Komplexe in *TBP*-Phasen ist aber mit Sicherheit geringer als die des neutralen U(IV)-nitratkomplexes, so daß das eine mögliche Erklärung für den Kurvenknick in Abb. 1 nach oben ist.

Der Einfluß der Nitrationenkonzentration auf das U(IV)-verteilungsverhältnis wird in Abb. 3 besonders herausgestellt: Salpetersäure dissoziiert in wäßrigen Lösungen höherer Konzentration nicht vollständig. Der Säuredissoziationsgrad wurde von *Krawetz* — zitiert in²⁴ — bestimmt. In Abb. 3 ist das U(IV)verteilungsverhältnis in Abhängigkeit von der Nitrationenkonzentration in der wäßrigen Gleichgewichtsphase aufgetragen. Das Maximum des Verteilungsverhältnisses liegt in un-

²¹ N. P. *Ermolaev* und N. N. *Krot*, Radiokhimiya **6**, 678 (1962).

²² H. A. C. *McKay* und J. L. *Woodhead*, J. Chem. Soc. **1964**, 717.

²³ H. *Lahr* und W. *Knoch*, Radiochim. Acta **13**, 1 (1970).

²⁴ E. *Hesford* und H. A. C. *McKay*, Trans. Faraday Soc. **54**, 573 (1958).

mittelbarer Nähe der größten Nitrationskonzentration. Diese erreicht ihr Maximum von $5,3n$ bei einer Gesamtsalpetersäurekonzentration von $8,6n$. Bei weiterer Erhöhung der Salpetersäurekonzentrationen sinkt die Nitrationskonzentration wieder ab, während der Anteil der undissoziierten Salpetersäure stark zunimmt. Wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, geht mit der Erhöhung der Nitrationskonzentration eine Vergrößerung des U(IV)verteilungsverhältnisses einher, während es durch

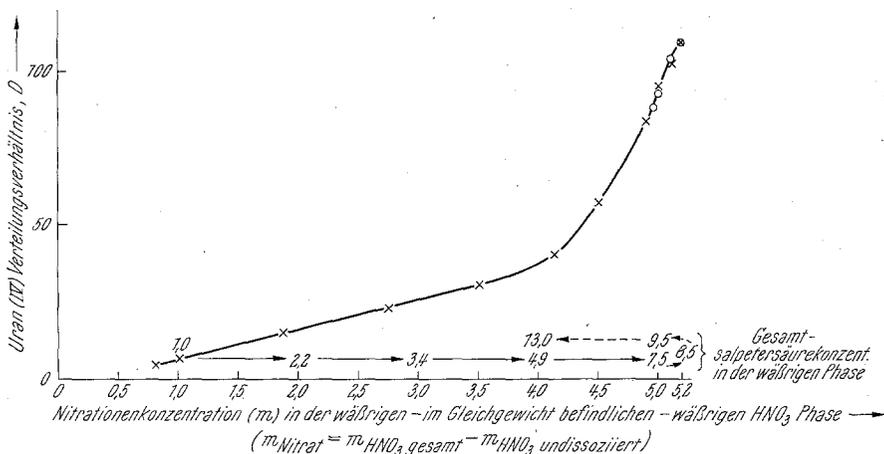


Abb. 3. Abhängigkeit des Uran(IV)verteilungsverhältnisses D von der Nitrationskonzentration in der wäßrigen Phase. \times 0,8 bis 8,5m-HNO₃ in der wäßrigen Phase, \circ 8,5 bis 9,7m-HNO₃ in der wäßrigen Phase

große Konzentrationen an undissoziierter Salpetersäure erniedrigt wird. Erklärlich sind diese beiden entgegengesetzt wirkenden Effekte, da durch eine Vergrößerung der Nitrationskonzentration auf Grund des Massenwirkungsgesetzes die Bildung des neutralen und daher sicherlich besser extrahierbaren Komplexes $U(NO_3)_4$ auf Kosten der kationischen Komplexe $U(NO_3)_3^+$, $U(NO_3)_2^{2+}$ und $U(NO_3)_3^+$ gefördert wird. Andererseits konkurriert die undissoziierte Salpetersäure mit dem U(IV) um die verfügbaren *TBP*-Moleküle und bewirkt so bei Vorliegen in großer Konzentration eine Erniedrigung der U(IV)verteilung.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß im gegenwärtigen Zeitpunkt der genaue Mechanismus der Uran(IV)extraktion mit *TBP* aus salpetersauren, wäßrigen Lösungen noch nicht angegeben werden kann, sondern nur qualitative Aussagen über den Einfluß einiger Parameter auf das U(IV)verteilungsverhältnis möglich sind. Dessen Anstieg mit der Zunahme der Salpetersäurekonzentration zu Beginn ist durch die Zunahme der Nitrationskonzentration bedingt. Das Durchlaufen eines Maxi-

mums und der Abfall bei hohen Salpetersäurekonzentrationen findet möglicherweise durch die Bildung eines nur schlecht extrahierbaren U(IV)-hexanitratokomplexes und durch die Konkurrenzierung des Metalls durch undissoziierte Salpetersäure um die Bindung an die verfügbaren Extraktionsmittelmoleküle eine Erklärung.