

## Herstellung und Charakterisierung von Komplexen des Uran(IV) mit Di-n-butylphosphorsäure in Kontakt mit Perchlor-, Schwefel- und Salpetersäurelösungen

Von

E. R. Schmid\* und V. Satrawaha

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien,  
Währinger Straße 38, A-1090 Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. Juli 1971)

*The Preparation and Characterization of Solid Complexes of Uranium(IV) with Di-n-butyl Phosphoric Acid in Contact with Perchloric, Sulfuric and Nitric Acid Solutions*

The preparation of solid complexes of uranium(IV) with di-n-butyl phosphoric acid in contact with aqueous perchloric, sulfuric and nitric acid solutions is described. The formula was found to be  $U(DBP)_4$  for the complexes prepared in contact with the two first mentioned acids, and  $U(NO_3)(DBP)_3$  for the complex prepared in contact with  $HNO_3$  (*DBP* stands for the anion of the di-n-butyl phosphoric acid). Absorption spectra were registered in the infrared region from 4000—700  $cm^{-1}$ . Due to the absorption bands at 1520 and 1275  $cm^{-1}$  it seems, that the nitrate group is bound mainly covalent in the  $U(NO_3)(DBP)$  complex.

Die Herstellung von festen Komplexen des Uran(IV) mit Di-n-butylphosphorsäure in Kontakt mit Perchlor-, Schwefel- und Salpetersäure wird beschrieben. Es ergab sich für die beiden ersten Fälle eine Zusammensetzung  $U(DBP)_4$  und für den letzten  $U(NO_3)(DBP)_3$ , wobei *DBP* für das Anion der Di-n-butylphosphorsäure steht. Auf Grund der Infrarotspektren im Bereich von 4000 bis 700  $cm^{-1}$  wurde versucht, Anhaltspunkte über die Bindungsverhältnisse in den Komplexen zu erhalten. Die Absorptionsbanden des  $U(NO_3)(DBP)_3$ -Komplexes bei 1520 und 1275  $cm^{-1}$  weisen darauf hin, daß das Nitrat im wesentlichen kovalent an das Uran(IV) gebunden ist.

### Einleitung

Uran(IV) bildet mit Di-n-butylphosphorsäure (Abkürzung für die Säure *HDBP*, für das Anion *DBP*) feste Komplexe. Diese Beobachtung

\* Herrn Prof. Dr. O. Kratky zum 70. Geburtstag gewidmet.

machten wir bei Versuchen, Natururan(IV) mit *HDBP* aus mineral-sauren, wäßrigen Lösungen ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HClO}_4$ ) zu extrahieren. Bei *Dyrssen* und *Liem*<sup>1</sup> fiel bei der Extraktion des Thorium(IV) (0,6 bis 12,5 Millimol) aus 1*m*-wäßr. Säurelösungen mit  $5,38 \cdot 10^{-3}m$  *HDBP* in der organischen Phase ebenfalls ein Niederschlag aus. *Peppard* und *Ferraro*<sup>2</sup> untersuchten die festen Komplexe der Ionen Zirkonium(IV), Hafnium(IV), Cer(IV) und Thorium(IV) und *Schmid* und *Pfannhauser*<sup>3</sup> die des Uran(IV) mit Di-(2-äthylhexyl)-orthophosphorsäure, einer der *HDBP* ähnlichen Verbindung. Da nun einerseits Uran(IV) als Reduktionsmittel vorgeschlagen wurde, um bei der Aufarbeitung bestrahlter Reaktorbrennelemente nach dem Purex-Prozeß mit Tri-*n*-butylphosphat (*TBP*) Plutonium in die nichtextrahierbare, dreiwertige Oxydationsstufe überzuführen, und andererseits *TBP* bei längerer Verwendung teilweise zersetzt wird — u. a. auch zu *HDBP* —, ist das Verhalten des Uran(IV) gegen *HDBP* in Gegenwart von Mineralsäuren von Interesse. Wir haben daher die Uran(IV)-*HDBP*-Komplexe in Kontakt mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HClO}_4$  hergestellt, die Zusammensetzung der Komplexe analytisch ermittelt und ihre Infrarotabsorptionsspektren aufgenommen, um etwas über die Bindungsverhältnisse aussagen zu können.

Zu Vergleichszwecken wurden auch Uran(VI)-*HDBP*-Komplexe in Kontakt mit  $\text{HClO}_4$  hergestellt.

### Experimenteller Teil

*HDBP* (Fluka) wurde als technisches Gemisch des Mono- und Di-*n*-butylesters der Phosphorsäure (rund 45 : 55) bezogen und nach der von *Hardy* und *Scargill*<sup>4</sup> angegebenen Methode gereinigt. Der Gehalt an *HDBP* im gereinigten Produkt betrug 98,8 Prozent. Alle anderen Chemikalien und Lösungen besaßen dieselben Spezifikationen und wurden genauso hergestellt und analysiert, wie dies in einer früheren Arbeit<sup>3</sup> beschrieben ist.

Die Uranstandardlösungen besaßen folgende Zusammensetzung:

Uran(VI)-perchloratlösung: U(VI) = 198 g/l; freie Säure = 4,7*m*  
 Uran(IV)-perchloratlösung: U(IV) = 227,6 g/l; freie Säure = 4,45*m*  
 Uran(IV)-sulfatlösung: U(IV) = 37 g/l; freie Säure = 3,4*m*  
 Uran(IV)-nitratlösung: U(IV) = 267 g/l; freie Säure = 4,0*m*.

Tabelle 1. Molverhältnis U : *DBP* der U—*DBP*-Komplexe

Komplex hergestellt durch Kontakt von <i>HDBP</i> mit	Molverhältnis U : <i>DBP</i>
U(VI) in $\text{HClO}_4$	1 : 2,12
U(IV) in $\text{HClO}_4$	1 : 4,14
U(IV) in $\text{H}_2\text{SO}_4$	1 : 4,06
U(IV) in $\text{HNO}_3$	1 : 2,96

Tabelle 2. Zusammensetzung der U—DBP-Komplexe

Komplex hergestellt durch Kontakt der HDBP mit	Elementaranalyse						Komplex-zusammensetzung		
	berechnet (%)			gefunden (%)					
	C	H	N	U	C	H	N	U	
U(VI) in HClO <sub>4</sub>	27,91	5,28	—	34,59	28,34	5,30	—	33,93	UO <sub>2</sub> (DBP) <sub>2</sub>
U(IV) in HClO <sub>4</sub>	35,75	6,70	—	22,13	36,38	6,78	—	21,64	U(DBP) <sub>4</sub>
U(IV) in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	35,75	6,70	—	22,13	35,30	6,70	—	21,89	U(DBP) <sub>4</sub>
U(IV) in HNO <sub>3</sub>	31,07	5,82	1,51	26,67	30,38	5,71	1,57	25,88	U(NO <sub>3</sub> )(DBP) <sub>3</sub>

Zur Herstellung der Urankomplexe wurden 2 ml der unverdünnten HDBP mit 1 ml der entsprechenden U(IV)- oder U(VI)-standardlösung in einem Zentrifugenglas geschüttelt. Die U-DBP-Komplexe schieden sich als feste, wachsartige Substanzen in der org. Phase ab, wobei der U(VI)-Komplex

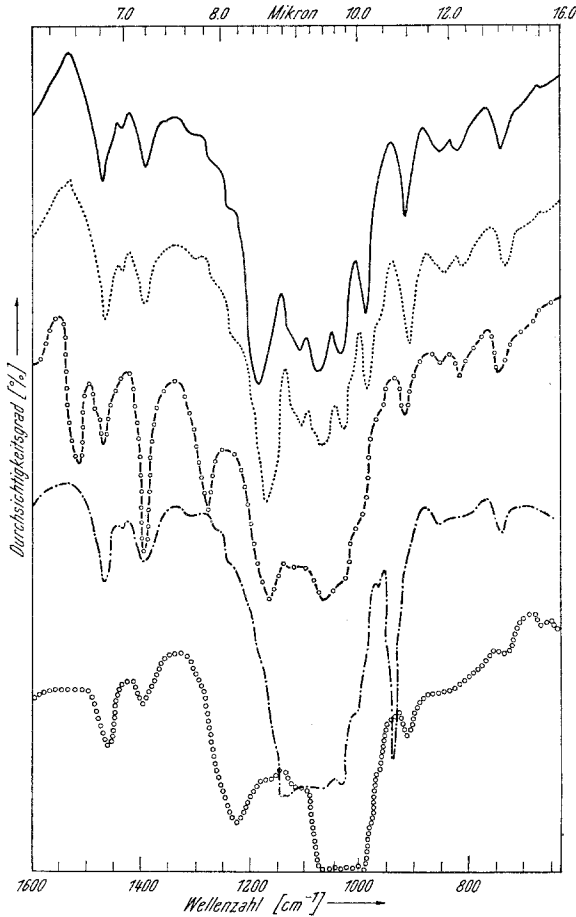


Abb. 1. Infrarotspektren von Uran(VI)- und Uran(IV)-Komplexen; —  $U(DBP)_4$  (hergestellt in Kontakt mit  $HClO_4$ ), .....  $U(DBP)_4$  (hergestellt in Kontakt mit  $H_2SO_4$ ), —○—  $U(NO_3)(DBP)_3$  (hergestellt in Kontakt mit  $HNO_3$ ), —·—  $UO_2(DBP)_2$  (hergestellt in Kontakt mit  $HClO_4$ ), ○○○ reines HDBP

gelb und die U(IV)-Komplexe grün gefärbt waren. Durch Zentrifugieren wurden die Phasen getrennt, die wäβr. Phase verworfen und die org. Phasen mit 1 ml frischer UranstammLösung versetzt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die Zusammensetzung der wäβr. Phase nach dem Schütteln unverändert blieb. Die festen Komplexe wurden auf einer Glasnutsche abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Ein Teil des Produkts wurde

im Exsikkator über  $P_4O_{10}$  getrocknet, ein anderer Teil zur Entfernung gegebenenfalls nicht umgesetzter *HDBP* mit Aceton auf der Nutsche gewaschen und trocken gesaugt. Die Komplexe wurden lichtgeschützt im Exsikkator über  $P_4O_{10}$  im Kühlschrank (knapp über  $0^\circ C$ ) aufbewahrt. So wurde innerhalb von drei Monaten keine Zersetzung der Substanzen beobachtet. Bei erhöhter Temperatur und intensiver Lichteinwirkung sind die  $U(IV)$ -verbindungen nicht stabil, sondern zersetzen sich unter Oxydation des  $U(IV)$  zu  $U(VI)$ . Der in Kontakt mit  $HNO_3$  hergestellte Komplex ist weniger stabil als der in Kontakt mit  $HClO_4$  oder  $H_2SO_4$  bereitete.

Die Bestimmung von U, C, H und N und die Charakterisierung der Komplexe auf Grund der IR-Absorptionsspektren ( $4000-625\text{ cm}^{-1}$ ) wurden wie früher beschrieben<sup>3</sup> ausgeführt.

### Ergebnisse

In Tab. 1 sind die Molverhältnisse  $U:DBP$  wiedergegeben. Gestützt durch die in Tab. 2 wiedergegebenen Ergebnisse der C-, H- und N-Analysen ergeben sich die in der letzten Spalte der Tab. 2 angegebenen Komplexzusammensetzungen.

Tabelle 3. Absorptionsbanden von unverdünntem *HDBP* und  $U-DBP$ -Komplexen im IR [ $\text{cm}^{-1}$ ]. Aufnahmetechnik: KBr-Pillen

Unverdünntes <i>HDBP</i>	$UO_2(DBP)_2$ hergest. in Kontakt mit $HClO_4$	$U(DBP)$ hergest. in Kontakt mit $HClO_4$ oder $H_2SO_4$	$U(NO_3)(DBP)_3$ hergest. in Kontakt mit $HNO_3$
—	—	—	1520 (s)
1470 (m)	1470 (m)	1470 (m)	1465 (m)
1380 (m)	1380 (m)	1385 (m)	1385 (s)
—	—	—	1275 (s)
1220 (s)	—	—	—
—	—	1175 (ss)	1150 (ss)
1110 (sh)	1130 (ss)	—	—
—	—	1100 (sh)	—
1070 (ss)	1070 (ss)	1060 (ss)	1060 (ss)
breit	breit	—	breit
—	1030 (ss)	1030 (sh)	1030 (sh)
980 (sh)	980 (sh)	980 (s)	980 (sh)
—	930 (ss)	—	—
910 (m)	910 (sh)	910 (m)	910 (m)
—	—	805 (schw)	—
730 (m)	730 (m)	730 (m)	730 (m)

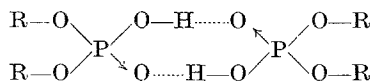
In Abb. 1 sind die IR-Absorptionsspektren der Urankomplexe und der unverdünnten *HDBP* von  $2000-700\text{ cm}^{-1}$  dargestellt. Die Zuordnung der einzelnen Banden erfolgte nach<sup>2, 5-10</sup> (Tab. 3).

### Diskussion

Für die in Kontakt mit Perchlor- und Schwefelsäure hergestellten  $U(IV)$ -komplexe ergab sich auf Grund der Elementaranalyse die gleiche

Bruttozusammensetzung  $U(DBP)_4$ . Auch die innerhalb der Registriergenauigkeit gleichartigen IR-Spektren deuten auf eine Identität oder zumindest sehr große Ähnlichkeit dieser Verbindungen hin.

Gegenüber *HDBP* zeigt das IR-Spektrum des  $U(DBP)_4$  im wesentlichen zwei deutliche Verschiedenheiten. Die breite Absorptionsbande der O—H-Gruppe des *HDBP* bei  $2650\text{ cm}^{-1}$  tritt bei den Urankomplexen nicht auf, weil der acide Wasserstoff der *HDBP* durch Uran ersetzt ist. Zweitens besitzt das *HDBP* eine intensive Absorptionsbande bei  $1220\text{ cm}^{-1}$ , die der gebundenen P—O-Gruppe zugeschrieben werden kann<sup>11, 12</sup>. Die O—H- und P—O-Gruppen der einbasischen Phosphorsäureester können durch intermolekulare Wasserstoffbrücken in Wechselwirkung treten. In verdünnten, benzol. Lösungen liegen Dimere mit achtliedrigen Ringen vor,



bei höheren Konzentrationen kann eine weitere Aggregation zu Polymeren mit höherem Molekulargewicht stattfinden. Bei neutralen Phosphorsäureestern ist das nicht möglich und die Absorptionsbande der P—O-Gruppe<sup>2</sup> liegt als Dublett bei  $1283$  und  $1267\text{ cm}^{-1}$ .

Wenn nun *HDBP* mit U(IV) unter Salzbildung zu  $U(DBP)_4$  reagiert, entsteht eine POO-Gruppe, die im IR auf Grund der asymm. Streck-schwingung bei  $1170\text{ cm}^{-1}$  absorbiert. Das stünde mit Resultaten von *Maarsen* und *Smit*<sup>13</sup> für die Frequenz dieser Schwingung bei den Salzen verschiedener Alkylphosphorsäuren und denen von *Bellamy*<sup>9</sup> für Silber- und Bleisalze von Organophosphorsäuren in Übereinstimmung.

Bei den  $U(NO_3)(DBP)_3$ - und  $UO_2(DBP)_2$ -Komplexen scheint diese Absorptionsbande bei  $1150$  bzw.  $1125\text{ cm}^{-1}$  zu liegen. Eine eindeutige Entscheidung ist schwierig, da nahe diesem Bereich auch andere Absorptionsbanden liegen, wie z. B. die asymmetrische Streck-schwingung der C—C—C-Gruppe ( $1155\text{ cm}^{-1}$ ), die asymmetrische C—O-Streck-schwingung ( $1115\text{ cm}^{-1}$ ) und vor allem die breite und intensive asymmetrische P—O-Streck-schwingung der P—O—C-Gruppe.

Die Verschiebung der Bande wäre durch die verschiedenartige Bindung des Urans an das Phosphat im Vergleich zum  $U(DBP)_4$  zu erklären. Wenn das Uran kovalent und gleichartig an beide Sauerstoffe der POO-Gruppe gebunden ist, verleihe dies der P—O-Bindung den Charakter einer Einfachbindung und bewirkte eine Verschiebung zu niedrigeren Schwingungsfrequenzen, wie dies tatsächlich beobachtet wird. Eine andere Erklärung für die Verschiebung der Absorptionsbande wäre die polymere Struktur dieser Verbindungen, wie sie u. a. von *Baes* und Mitarb.<sup>14</sup> nachgewiesen wurde.

Auf die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren des  $\text{UO}_2(\text{DBP})_2$  und  $\text{U}(\text{NO}_3)(\text{DBP})_3$  im Bereich von  $1100\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$  wurde schon in früheren Arbeiten hingewiesen<sup>2, 3</sup>. Sie könnte durch die gleichartige Umgebung von acht Sauerstoffatomen bedingt sein, in der sich das Uran befindet. Von *Baes* und Mitarb.<sup>14</sup> wurde eine entsprechende Struktur vorgeschlagen.

Der  $\text{UO}_2(\text{DBP})_2$ -Komplex besitzt als einziger — und zum Unterschied von allen anderen — eine intensive Absorptionsbande bei  $930\text{ cm}^{-1}$ , die durch die Uranylgruppe  $\text{UO}_2^{2+}$  bedingt ist<sup>6</sup>. Die völlige Abwesenheit dieser Bande in allen anderen von uns untersuchten Komplexen beweist, daß das U(IV) stabil war und daß keine nachweisbaren Mengen zu U(VI) oxidiert wurden.

Der  $\text{U}(\text{NO}_3)(\text{DBP})_3$ -Komplex weist einige charakteristische Absorptionsbanden im infraroten Bereich auf. Sie sind durch die Anwesenheit des Nitrats bedingt und in den anderen Komplexen nicht beobachtbar. Dies stellt einen weiteren Beweis für die zwar analytisch nachgewiesene, aber etwas unerwartete Anwesenheit von Nitrat in der organischen Phase dar. Die Nitratbanden liegen bei  $1520$  und  $1275\text{ cm}^{-1}$ .

*Gatehouse* und Mitarb.<sup>15</sup> verglichen die IR-Absorptionsspektren von ionischem und kovalent gebundenem Nitrat, das zweite an Hand des Methylnitrats. Ionisches Nitrat gehört in die Symmetriegruppe  $D_{3h}$ , kovalent gebundenes in die Gruppe  $C_{2v}$ , so daß die Infrarotspektren verschieden sind und eine Aussage über die Bindungsart des Nitrats erlauben. Nach *Gatehouse*<sup>15</sup> kann die Absorptionsbande bei  $1520\text{ cm}^{-1}$  der antisymmetrischen und die bei  $1275\text{ cm}^{-1}$  der symmetrischen Streckschwingung des  $\text{ONO}_2$  zugeordnet werden, die charakteristisch für kovalent gebundenes Nitrat sind. Das Nitrat im  $\text{U}(\text{NO}_3)(\text{DBP})$ -Komplex ist daher überwiegend kovalent an das U(IV) gebunden.

Eine Reihe von Absorptionsbanden sind in den Spektren aller untersuchten Komplexe bei gleichen Wellenzahlen beobachtbar, so z. B. bei  $2980$ ,  $2930$  und  $2875\text{ cm}^{-1}$  die antisymmetrischen und symmetrischen C—H-Streckschwingungen, bei  $1470$  und  $1385\text{ cm}^{-1}$  die antisymmetrischen und symmetrischen C—H-Deformationsschwingungen.

### Literatur

- <sup>1</sup> *D. Dyrssen* und *D. H. Liem*, Acta Chem. Scand. **18**, 224 (1964).
- <sup>2</sup> *D. F. Peppard* und *J. R. Ferraro*, J. Inorg. Nucl. Chem. **10**, 275 (1959).
- <sup>3</sup> *E. R. Schmid* und *W. Pfannhauser*, Mh. Chem. **102**, 1317 (1971).
- <sup>4</sup> *C. J. Hardy* und *D. Scargill*, J. Inorg. Nucl. Chem. **10**, 323 (1959).
- <sup>5</sup> *B. M. Gatehouse* und *A. E. Comyns*, J. Chem. Soc. **1958**, 3965.
- <sup>6</sup> *J. Derkosch*, Absorptionsspektralanalyse im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Gebiet. Frankfurt: Akadem. Verlagsges. 1967.
- <sup>7</sup> *R. M. Silverstein* und *G. C. Bassler*, Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York: Wiley. 1967.

<sup>8</sup> *Koji Nakanishi*, Infrared Absorption Spectroscopy — Practical. San Francisco: Holden-Day. 1962.

<sup>9</sup> *L. J. Bellamy*, The Infra-red Spectra of Complex Molecules. New York: Wiley. 1954.

<sup>10</sup> *D. H. Williams* und *I. Fleming*, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Stuttgart: Thieme. 1968.

<sup>11</sup> *D. F. Peppard*, *J. R. Ferraro* und *G. W. Mason*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 371 (1957).

<sup>12</sup> *D. F. Peppard*, *J. R. Ferraro* und *G. W. Mason*, *ibid.* **7**, 231 (1958).

<sup>13</sup> *J. W. Maarsen* und *M. C. Smit*, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **76**, 724 (1957).

<sup>14</sup> *C. F. Baes*, *R. A. Zingaro* und *C. F. Coleman*, *J. Physic. Chem.* **62**, 129 (1958).

<sup>15</sup> *B. M. Gatehouse*, *S. E. Livingstone* und *R. S. Nyholm*, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4222.