

## Die Uran(IV)-extraktion aus wäßrig-organischen Salpetersäurelösungen mit Trioctylmethylammoniumnitrat (Aliquat-336)\*

Von

E. Jünger und E. R. Schmid

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 15. November 1973)

*The Extraction of Uranium(IV) from Mixed Aqueous-Organic Solutions of Nitric Acid with Trioctylmethylammoniumnitrate (Aliquat 336)*

The extraction of uranium(IV) from methanolic and ethanolic nitric acid solutions was investigated. The results are discussed with regard to the complex equilibrium in the mixed aqueous-organic phase and the extraction of acid into the organic phase.

### 1. Einleitung

Die Aminextraktion des Uran(IV) aus salpetersauren Lösungen wurde von *Wilson* und *Keder*<sup>1</sup>, *Koch* und *Schwind*<sup>2</sup> und *Schmid* und *Jünger*<sup>3, 4</sup> untersucht. Die Extrahierbarkeit des Uran(IV) nimmt in der Reihenfolge primäres < sekundäres < tertiäres < quartäres Ammoniumsalz zu. Dabei ist für das Extraktionsverhalten vierwertiger Ionen vor allem die Konkurrenz zwischen Metallkomplexen und Säuremolekülen um die Extraktionsmittelmoleküle ausschlaggebend<sup>5</sup>. Diese Konkurrenz wird durch den Zusatz organischer Lösungsmittel zur wäßr. Phase stark beeinflusst.

Einerseits wird im Falle des Uran(IV) die Lage des Komplexgleichgewichtes dadurch von der Seite der kationischen (nicht extrahierbaren) zur Seite der neutralen und anionischen (extrahierbaren) Species verschoben<sup>6</sup>, andererseits kommt es zu einer vermehrten Säureextraktion in die org. Phase<sup>7</sup>. Meist ergibt dies eine beträchtliche Änderung der

---

\* Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der uns die Durchführung dieser Arbeit (Projekt Nr. 1590) ermöglichte und der uns das Spektralphotometer zur Verfügung stellte (Projekt Nr. 1121).

Verteilungsverhältnisse der Metallspecies bei gleichzeitiger Verbesserung der Selektivität<sup>7, 8</sup>.

Im Falle des Uran(IV) bewirkt der org. Lösungsmittelzusatz bei Verwendung eines sekundären Amins (Amberlite LA-1)<sup>7</sup> als Extraktionsmittel eine Zunahme der Verteilungsverhältnisse bei niederen und mittleren Salpetersäurekonzentrationen.

Auf Grund der guten Extraktionseigenschaften quartärer Ammoniumsalze für Uran(IV) war es von besonderem Interesse, den Einfluß organischer Lösungsmittelzusätze zur wäßrigen Phase auf diese Extraktionssysteme zu untersuchen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war daher, die Uran(IV)-extraktion mit Aliquat-336 in Abhängigkeit von der Salpetersäure- und Alkoholkonzentration und der Lage des Komplexgleichgewichtes in der *wäßrig-organischen* Phase und der Säurekonzentration und Komplexzusammensetzung in der *organischen* Phase zu untersuchen.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Aliquat-336

(Trioctylmethylammoniumchlorid bzw. Tricaprylmethylammoniumchlorid, von der Fa. Serva, Heidelberg, BRD) wurde durch mehrmaliges Schütteln mit  $\text{NaNO}_3$ -Lösungen<sup>9</sup> in die Nitratform übergeführt und als 0,01*m*-Lösung in Benzol verwendet.

### 2.2. Uran(IV)-nitratlösungen

wurden nach einer von Lopez-Mencheró et al.<sup>10</sup> angegebenen Methode hergestellt. Sie waren 0,1*m* an Hydraziniumnitrat.

### 2.3. Die alkoholhaltigen Salpetersäurelösungen

wurden unter Eiskühlung aus p. a.-Reagentien bei Bedarf jeweils frisch hergestellt. Sie waren 0,1*m* an Hydraziniumnitrat. Dadurch war die Stabilität dieser Lösungen und auch die des Uran(IV) gewährleistet.

### 2.4. Analysenmethoden

#### 2.4.1. Die Aliquat-336-konzentration

in der org. Phase wurde durch potentiometrische Titration mit  $\text{HClO}_4/\text{Ac}_2\text{O}$  unter Verwendung des Potentiographen E 406 und der kombinierten Glas-Kalomelektrode EA 121 UX der Fa. Metrohm (Herisau, Schweiz) in  $\text{Ac}_2\text{O}$  als Titrationsmedium bestimmt.

#### 2.4.2. Der Säuregehalt der org. Phase

wurde durch Titration mit 0,01*m*-NaOH bestimmt. Als Titrationsmedium diente ein Gemisch aus 80 Vol% Aceton und 20 Vol% Wasser.

#### 2.4.3. Die Löslichkeit des Extraktionsmittels

in der wäßr.-org. Phase wurde aus der Differenz der Extraktionsmittelkonzentration in der org. Phase vor und nach der Extraktion bestimmt.

#### 2.4.4. Die Uran(IV)-verteilungsverhältnisse

wurden aus dem Quotienten

$$\frac{C_{\text{U(IV)org}}}{C_{\text{U(IV)w/o}}} = \frac{C_{\text{U(IV)gesamt}} - C_{\text{U(IV)w/o}}}{C_{\text{U(IV)w/o}}} = D_{\text{U(IV)}}$$

errechnet, wobei die Uran(IV)-konzentration in der wäßr.-org. Phase durch spektralphotometrische Auswertung des Komplexes mit Arsenazo III<sup>11</sup> bestimmt wurde. Die Extinktionen wurden mit dem Spektralphotometer Modell B der Fa. Beckman bestimmt.

#### 2.4.5. Die Absorptionsspektren

des Uran(IV) in der wäßr.-org. und org. Phase wurden mit dem registrierenden Spektralphotometer, Modell Acta V der Fa. Beckman aufgenommen. Der Bereich zwischen 400 und 700 nm wurde untersucht.

#### 2.4.6. Die Durchführung der Extraktion

erfolgte in gleicher Weise wie in <sup>4</sup> und <sup>7</sup> beschrieben. Es wurden solche Extraktionsbedingungen gewählt, bei denen die Stabilität des Uran(IV) gewährleistet war und die Löslichkeit des Extraktionsmittels in der wäßr.-org. Phase und die Volumsänderungen beider Phasen kleiner als 2% waren.

### 3. Ergebnisse

In Abb. 1 und 2 sind die Uran(IV)-extraktionskurven für jeweils konstanten Methanol- bzw. Äthanolgehalt der wäßrig-organischen Phase dargestellt.

In Tab. 1 und 2 ist der Säuregehalt der organischen Phase, der Uran(IV)-hexanitratokomplexgehalt ( $f_{\text{H}}$ ) in der wäßrig-organischen Phase und das Uran(IV)-verteilungsverhältnis in Abhängigkeit von der Salpetersäure- und Methanol- (bzw. Äthanol-)konzentration in der wäßrig-organischen Phase wiedergegeben.  $f_{\text{H}}$  bedeutet dabei jenen Anteil des Uran(IV), der als Hexanitratokomplex (=  $\Sigma[\text{U}(\text{NO}_3)_6^{2-} + \text{H}_2\text{U}(\text{NO}_3)_6]$ ) vorliegt.  $f_{\text{H}}$  kann Werte zwischen Null und Eins annehmen.  $f_{\text{H}}$  ist Null, wenn kein Uran(IV) als Hexanitratokomplex vorliegt und Eins, wenn das gesamte Uran(IV) als Hexanitratospecies vorhanden ist. Auf Grund der stufenweisen Komplexbildung ist  $f_{\text{H}}$  ein Maß für die Verschiebung des Komplexgleichgewichtes von der Seite der kationischen zu jener der neutralen und anionischen Species<sup>6</sup>.

Aus Tab. 3 geht der Einfluß der Art des organischen Lösungsmittelzusatzes auf das Uran(IV)-verteilungsverhältnis und den Säuregehalt der organischen Phase hervor.

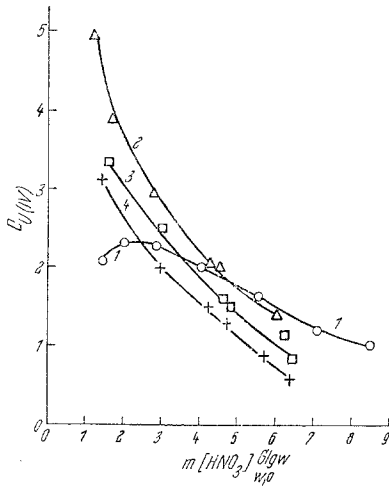


Abb. 1. Uran(IV)-verteilung in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration bei konstantem Methanolgehalt der wäßr.-org. Phase. Wäßr.-org. Phase:  $[\text{U(IV)-anfangskonzentration}] = 4,62 \times 10^{-3}m$ ,  $[\text{CH}_3\text{OH}] = \text{konst.}$  = Kurve 1:  $0m$ , Kurve 2:  $2,5m$ , Kurve 3:  $5m$ , Kurve 4:  $7,5m$ . Org. Phase:  $[\text{Aliquat-336}] = 0,01m$ ; Verdünner: Benzol,  $t = 24^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$

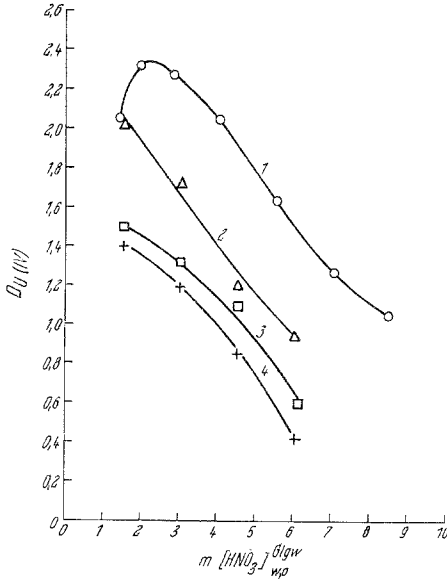


Abb. 2. Uran(IV)-verteilung in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration bei konstantem Äthanolgehalt der wäßr.-org. Phase. Wäßr.-org. Phase:  $[\text{U(IV)-anfangskonzentration}] = 4,62 \times 10^{-3}m$ ,  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = \text{konst.}$  = Kurve 1:  $0m$ , Kurve 2:  $1,7m$ , Kurve 3:  $3,4m$ , Kurve 4:  $5,2m$ . Org. Phase:  $[\text{Aliquat-336}] = 0,01m$ ; Verdünner: Benzol,  $t = 24^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$

## 4. Diskussion

Charakteristisch für die Uran(IV)-extraktion aus wäßrig-organischen Salpetersäurelösungen mit LA-1 (sekundäres Amin)<sup>7</sup> ist, daß mit zunehmendem Ersatz des Wassers durch organische Lösungsmittel die Maxima der Extraktionskurven zu niedrigeren Salpetersäure-

Tabelle 1. *Abhängigkeit des Uran(IV)-verteilungsverhältnisses ( $D_{U(IV)}$ ) vom Uran(IV)-hexanitratokomplexgehalt ( $f_H$ ) der wäßr.-org. und dem Säuregehalt der org. Phase.*

Wäßr.-org. Phase: U(IV)-anfangskonzentration =  $4,62 \times 10^{-3}m$ . Org. Phase: [Aliquat-336] = 0,01m; Verdünner: Benzol.  $t = 24^\circ C \pm 2^\circ C$

wäßr.-org. Phase			org. Phase		$D_{U(IV)}$
$m[HNO_3]^{Glgw}$	$m[CH_3OH]^{Glgw}$	$f_H$	$m[HNO_3]^{Glgw}$	$f_H$	
1,5	0	<0,03	$6 \times 10^{-3}$	1	2,05
	2,5	<0,03	$6 \times 10^{-3}$	1	4,4
	5	—	$7 \times 10^{-3}$	1	3,4
	7,5	0,11	$8 \times 10^{-3}$	1	2,95
2	0	<0,03	$8,7 \times 10^{-3}$	1	2,3
	2,5	<0,03	$9 \times 10^{-3}$	1	3,65
	5	0,06	$1 \times 10^{-2}$	1	3,05
	7,5	0,15	$1,2 \times 10^{-2}$	1	2,6
3	0	<0,03	$1,1 \times 10^{-2}$	1	2,25
	2,5	0,05	$1,3 \times 10^{-2}$	1	2,8
	5	0,11	$1,7 \times 10^{-2}$	1	2,4
	7,5	0,18	$2,4 \times 10^{-2}$	1	2
5	0	0,03	$1,9 \times 10^{-2}$	1	1,75
	2,5	0,12	$2,7 \times 10^{-2}$	1	1,7
	5	0,23	$4,4 \times 10^{-2}$	1	1,4
	7,5	0,37	$6,5 \times 10^{-2}$	1	1,1
6	0	0,09	$2,2 \times 10^{-2}$	1	1,5
	2,5	0,26	$3,7 \times 10^{-2}$	1	1,4
	5	0,46	$7,5 \times 10^{-2}$	1	1
	7,5	0,64	$1 \times 10^{-1}$	1	0,7

konzentrationen hin verschoben werden. Dies dürfte auf die vermehrte Säureextraktion aus der wäßrig-organischen Phase zurückzuführen sein, da es dadurch, entsprechend der Extraktion aus wäßrigen Phasen, zu einer Abnahme der freien Extraktionsmittelkonzentration<sup>12</sup> kommen dürfte.

Die Säureextraktion aus wäßrigen Phasen nimmt in der Reihenfolge primäres < sekundäres < tertiäres < quartäres Ammoniumsalz zu<sup>5</sup>.

Dementsprechend sollte sich für die Uran(IV)-extraktion aus wäßrig-organischen Salpetersäurelösungen ergeben, daß die Extraktionsmaxima im Aliquat-336-system (quartäres Ammoniumsalz) bei niedrigeren Salpetersäurekonzentrationen liegen als im LA-1-system (sekundäres Amin bzw. dessen Nitratsalz).

Tabelle 2. *Abhängigkeit des Uran(IV)-verteilungsverhältnisses ( $D_{U(IV)}$ ) vom Uran(IV)-hexanitratkomplexgehalt ( $f_H$ ) der wäßr.-org. und dem Säuregehalt der org. Phase.*

Wäßr.-org. Phase: U(IV)-anfangskonzentration =  $4,62 \times 10^{-3}m$ . Org. Phase: [Aliquat-336] =  $0,01m$ ; Verdünner: Benzol.  $t = 24^\circ C \pm 2^\circ C$

$m[HNO_3]^{Glgw}$	wäßr.-org. Phase		org. Phase		$D_{U(IV)}$
	$m[C_2H_5OH]^{Glgw}$	$f_H$	$m[HNO_3]$	$f_H$	
1,5	0	<0,03	$6 \times 10^{-3}$	1	2,05
	1,7	<0,03	$6 \times 10^{-3}$	1	2
	3,4	<0,03	$9 \times 10^{-3}$	1	1,45
	5,1	<0,03	$1,6 \times 10^{-2}$	1	1,36
2	0	<0,03	$8,7 \times 10^{-3}$	1	2,3
	1,7	<0,03	$1 \times 10^{-2}$	1	1,9
	3,4	<0,03	$1,5 \times 10^{-2}$	1	1,4
	5,1	0,05	$2,2 \times 10^{-2}$	1	1,3
3	0	<0,03	$1,2 \times 10^{-2}$	1	2,25
	1,7	<0,03	$1,8 \times 10^{-2}$	1	1,64
	3,4	0,05	$2,8 \times 10^{-2}$	1	1,28
	5,1	0,1	$4,7 \times 10^{-2}$	1	1,18
5	0	0,03	$1,9 \times 10^{-2}$	1	1,75
	1,7	0,14	$4,6 \times 10^{-2}$	1	1,1
	3,4	0,2	$6,8 \times 10^{-2}$	1	0,9
	5,1	0,39	$1,4 \times 10^{-1}$	1	0,7
6	0	0,09	$2,2 \times 10^{-2}$	1	1,5
	1,7	0,26	$7 \times 10^{-2}$	1	0,92
	3,4	0,34	$1,3 \times 10^{-2}$	1	0,6
	5,1	0,74	$2,1 \times 10^{-2}$	1	0,4

Aus Abb. 1 und 2 geht hervor, daß für das Aliquat-336-system im bezüglich der Stabilität des Uran(IV) realisierbaren Säurebereichs keine Extraktionsmaxima auftreten. Die Kurven verlaufen abfallend.

Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei Verwendung quartärer Ammoniumsalze als Extraktionsmittel die Konkurrenz zwischen Metallkomplexen und Säuremolekülen um die Extraktionsmittelmoleküle besonders ausgeprägt ist. Aus Abb. 1 und 2 ist auch ersichtlich, daß bei Extraktion aus wäßr. Salpetersäurelösungen das Extraktionsmaximum bei einer niedrigen ( $\sim 2m$ ) Säurekonzentration liegt.

Aus Tab. 1 und 2 ist ersichtlich, daß mit zunehmendem Methanol- bzw. Äthanolgehalt der wäßrig-organischen Phase der Säuregehalt der organischen Phase zunimmt. Somit nimmt die freie Extraktionsmittelkonzentration ab. Dies wirkt sich im Falle des Äthanolzusatzes durchwegs negativ auf die Extrahierbarkeit des Uran(IV) aus. Der sich auf die Uran(IV)-extraktion förderlich auswirkende Effekt des Äthanolzusatzes, nämlich die Verschiebung der Lage des Komplex-

Tabelle 3. *Einfluß der Art des org. Lösungsmittelzusatzes auf das Uran(IV)-verteilungsverhältnis ( $D_{U(IV)}$ ) und den Säuregehalt der org. Phase*

$m[\text{HNO}_3]^{\text{Glgw}}$	wäßr.-org. Phase		org. Phase	$D_{U(IV)}$
		$m[\text{Lösungsmittelzusatz}]$	$m[\text{HNO}_3]$	
1,5	1m	CH <sub>3</sub> OH	$5 \times 10^{-3}$	4,4
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$6 \times 10^{-3}$	2,3
	3m	CH <sub>3</sub> OH	$6 \times 10^{-3}$	4,7
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$1 \times 10^{-2}$	1,64
	5m	CH <sub>3</sub> OH	$7 \times 10^{-3}$	3,4
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$1,5 \times 10^{-2}$	1,35
3	1m	CH <sub>3</sub> OH	$1,2 \times 10^{-2}$	2,5
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$1,3 \times 10^{-2}$	1,92
	3m	CH <sub>3</sub> OH	$1,4 \times 10^{-2}$	2,75
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$2,4 \times 10^{-2}$	1,36
	5m	CH <sub>3</sub> OH	$1,7 \times 10^{-2}$	2,5
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$4,3 \times 10^{-2}$	1,18
6	1m	CH <sub>3</sub> OH	$3,2 \times 10^{-2}$	1,45
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$4,5 \times 10^{-2}$	1,16
	3m	CH <sub>3</sub> OH	$4,6 \times 10^{-2}$	1,3
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$1,2 \times 10^{-1}$	0,66
	5m	CH <sub>3</sub> OH	$7 \times 10^{-2}$	1
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$1,9 \times 10^{-1}$	0,4

gleichgewichtes auf die Seite der extrahierbaren Species (zunehmende  $f_{\text{H}}$ -Werte), kommt nicht zum Durchbruch. Dagegen kommt dieser Effekt im Falle des Methanolzusatzes zum Tragen, weil in diesem System die Säureextraktion geringer ist (Tab. 3). Bei niedrigen Salpetersäurekonzentrationen bewirkt der Methanolzusatz eine Zunahme der Uran(IV)-verteilungsverhältnisse. Allerdings ist auch hier der dominierende Einfluß der Säureextraktion festzustellen, denn die Uran(IV)-verteilungsverhältnisse nehmen mit zunehmendem Methanolgehalt der wäßrig-organischen Phase ab, obwohl die  $f_{\text{H}}$ -Werte zunehmen.

Bei vergleichbarer Molarität des organischen Lösungsmittelzusatzes verschiebt Äthanol das Komplexgleichgewicht des Uran(IV)

etwas stärker auf die Seite der neutralen und anionischen Species (größere  $f_H$ -Werte) als Methanol<sup>6</sup>. Trotzdem sind die Uran(IV)-verteilungsverhältnisse bei Äthanolzusatz kleiner als bei Methanolzusatz, da die Säureextraktion in die organische Phase im ersteren Fall größer ist als im letzteren (Tab. 3).

Auf die Komplexzusammensetzung des Uran(IV) in der *organischen* Phase hat die Art und Molarität des organischen Lösungsmittelzusatzes keinen Einfluß. Das Absorptionsspektrum der organischen Phase entspricht immer jenem, das man auch bei Extraktion aus wäßrigen Salpetersäurelösungen erhält und dem Hexanitratokomplex zugeschrieben wird<sup>13</sup>. Berücksichtigt man noch die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die Uran(IV)-extraktion<sup>1-3</sup>, kann angenommen werden, daß das Uran(IV) in der organischen Phase als Bis(alkylammonium)-hexanitrat-uran(IV)-komplex  $(R_4N)_2U(NO_3)_6$  vorliegt.

### Literatur

- <sup>1</sup> A. S. Wilson und W. E. Keder, J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 259 (1961).
- <sup>2</sup> G. Koch und E. Schwind, J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 571 (1966).
- <sup>3</sup> E. R. Schmid und E. Jünger, J. Radioanal. Chem. **13**, 349 (1973); J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 1617 (1973); Radiochim. Acta **17**, 153 (1972).
- <sup>4</sup> E. R. Schmid und E. Jünger, Radioanal. Chem. **11**, 35 (1972).
- <sup>5</sup> W. Müller, Actinides Rev. **1**, 71 (1967).
- <sup>6</sup> E. Jünger und E. R. Schmid, Radiochim. Acta, im Druck (1973).
- <sup>7</sup> E. R. Schmid, E. Jünger und E. Kennidler, Mh. Chem. **104**, 1560 (1973).
- <sup>8</sup> H. Lehner, Dissertation, Universität Wien (1965); A. Alian und W. Sanad, Talanta **14**, 665 (1967); A. Alian, H.-J. Born und H. Stärk, Radiochim. Acta **17**, 49 (1972); A. Alian, W. Sanad und H. Khalifa, Talanta **15**, 249 (1968); A. Alian, W. Sanad, R. Shabana und A. Haggag, Microchem. J. **16**, 515 (1971); A. Alian, W. Sanad und R. Shabana, Talanta **15**, 639 (1968).
- <sup>9</sup> G. Koch, Radiochim. Acta **4**, 128 (1965).
- <sup>10</sup> E. Lopez-Mencheró, L. Gehem, H. Eschrich, P. Hansen, J. Centeno und R. Aerts, Eurochem. Technical Report ETR-180 (1966).
- <sup>11</sup> J. Korkisch und F. Hecht, in: Handbuch der Analytischen Chemie, 3. Teil, Band VI b/β, Uran (W. Fresenius, Hrsg.), S. 174. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1972.
- <sup>12</sup> G. Koehly und R. Berger, in: Solvent Extraction Research (A. S. Kertes und Y. Marcus, Hrsg.), S. 249. London: Wiley. 1969.
- <sup>13</sup> H. A. C. McKay und J. L. Woodhead, J. Chem. Soc. [London] **1964**, 717.

Doz. Dr. E. R. Schmid  
Analytisches Institut  
Universität Wien  
Währinger Straße 38  
A-1090 Wien  
Österreich