

KFK-380

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

August 1965

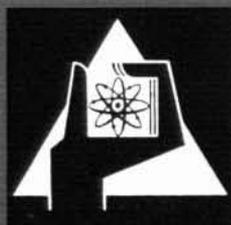


KFK 380

Institut für Heiße Chemie

Extraktion von Uran(VI) durch Tricaprylmethylammoniumnitrat

G. Koch



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Extraktion von Uran(VI) durch Tricaprylmethylammoniumnitrat

Von GÜNTER KOCH, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Heiße Chemie*

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1965)

Zusammenfassung Lösungen von Tricaprylmethylammoniumnitrat in organischen Lösungsmitteln extrahieren Uran(VI) aus salpetersaurer wäßriger Lösung. Der Verteilungskoeffizient besitzt bei einer wäßrigen HNO_3 -Konzentration von etwa 6 bis 7 M ein Maximum. Aus der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Nitrationen-Aktivität der wäßrigen Phase und von der Tricaprylmethylammoniumnitrat-Konzentration in der organischen Phase, aus der maximalen Beladbarkeit der organischen Phase und aus dem Elektronenspektrum folgt, daß das Uran in der organischen Phase als Tricaprylmethylammonium-trinitratodioxouranat(VI), $\text{R}_3(\text{CH}_2)_7\text{N}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$, vorliegt. Die Verbindung wurde in reiner Form isoliert. Die Uran-Nitrat-Bindung in diesem Komplex besitzt nach Ausweis des IR-Spektrums einen erheblichen kovalenten Bindungsanteil. Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen deuten darauf hin, daß die Verbindung bereits in sehr verdünnter Benzol-Lösung zu Ionenpaaren und höheren Ionenaggregaten assoziiert ist.

Summary Uranium(VI) is easily extracted from aqueous nitric acid by solutions of tricaprylmethylammonium nitrate in organic solvents. At about 6–7 M aqueous HNO_3 , the distribution coefficient shows a maximum. From the dependence of the distribution coefficient on the aqueous nitrate activity and on the organic tricaprylmethylammonium nitrate concentration, from the maximum loading of the organic phase, and from the electron spectrum, it is concluded that the organic phase contains tricaprylmethylammonium trinitratodioxouranate(VI), $\text{R}_3(\text{CH}_2)_7\text{N}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$. The pure compound has been isolated. As is shown by the IR spectrum, the bond between uranium and nitrate in this complex has a rather high degree of covalency. Measurements of molecular weights and of electric conductances in very dilute benzene solution may be tentatively interpreted by the assumption that the compound is associated into ion pairs and higher ion associates.

Résumé U(VI) est facilement extrait des solutions aqueuses d'acide nitrique par le nitrate de tricapryl-méthyl ammonium dilué dans un solvant organique. Le coefficient de distribution passe par un maximum vers 6–7 M HNO_3 . La dépendance du coefficient de distribution de l'activité des ions nitrates en phase aqueuse et de la concentration du nitrate de tricapryl-méthyl-ammonium en phase organique, la valeur de la concentration maximale dans la phase organique et les spectres électroniques prouvent que la phase organique contient l'uranium sous forme de trinitratodioxouranate (VI) de tricapryl-méthylammonium, $\text{R}_3(\text{CH}_2)_7\text{N}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$. Ce composé a été isolé à l'état pur. La liaison uranium-nitrate y possède, d'après les spectres infrarouges, un assez haut degré de covalence. La mesure du poids moléculaire et de la conductance électronique en solutions benzéniques fortement diluées indiquent la formation de paires et d'associations supérieures d'ions.

I. Einleitung

Die Extraktion des sechswertigen Urans aus Nitratmedium durch langkettige Amine, die die Eigenschaften flüssiger Ionenaustauscher haben, wurde bisher vor allem an tertiären Aminen (bzw. den von ihnen abgeleiteten Nitraten) studiert [1–7]. Diese Untersuchungen haben indessen nicht zu einer einheitlichen Meinung über die Art der in der organischen Phase vorliegenden Uran-Spezies geführt.

KEDER et al. [1, 2] fanden bei der Extraktion mit Trioctylamin in Xylol, daß der Uran-Verteilungskoeffizient mit der Amin-Konzentration nach einer nicht-ganzzahligen Potenz (1,3 bis 1,6) variiert. Trotzdem schlossen sie auf Grund spektroskopischer Befunde, daß das Uran in der organischen Phase als Trinitratodioxo-uranat(VI)-Anion $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ vorliegt. KNOCH [3] untersuchte die Extraktion mit Triisooctylamin/Xylol und schloß aus der Abhängigkeit des Uran-Verteilungskoeffizienten von der HNO_3 -Aktivität der wäßrigen Phase gleichfalls auf das Anion $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$. VDOVENKO et al. [4a] fanden bei der Extraktion mit Trioctylamin in verschiedenen Verdünnungsmitteln, daß die Abhängigkeit des Uran-Verteilungskoeffizienten von der Amin-Konzentration für verschiedene Verdünnungsmittel verschieden ist. Die Steigungen der bei doppeltlogarithmischer Auftragung erhaltenen Geraden liegen zwischen 1 (Dichloräthan, Nitrobenzol) und 1,5

(Benzol, Chloroform). Als extrahierte Uran-Spezies nahmen sie gleichfalls das Anion $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ an.

Etwas anders deuteten BARONCELLI et al. [5] die Extraktion von Uran mit Tri-n-dodecylamin/Xylol aus salpetersaurer Lösung. Auf Grund der Abhängigkeit des Uran-Verteilungskoeffizienten von der Amin-Konzentration (Potenz 1,4) nahmen sie die Extraktion von einem oder mehreren Uran-Komplexen $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_n]^{(n-2)-}$ der mittleren Ladung $-1,4$ an. SATO [6] postulierte für die Extraktion mit Trioctylamin/Benzol das Tetranitratodioxo-uranat(VI)-Anion, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, als extrahierte Spezies. VERSTEGEN [7]

* Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung m. b. H., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren ausgeführt.

1. W. E. KEDER, J. C. SHEPPARD und A. S. WILSON, J. inorg. nucl. Chem. **12**, 327 (1960).
2. W. E. KEDER, J. L. RYAN und A. S. WILSON, J. inorg. nucl. Chem. **20**, 131 (1961).
3. W. KNOCH, Z. Naturforsch. **16a**, 525 (1961).
- 4(a). V. M. VDOVENKO, A. A. LIPOVSKIĬ u. M. G. KUZINA, Radiokhimiya **3**, 555 (1961); vgl. Radiochemistry **3**, 197 (1963).
- 4(b). V. B. SHEVCHENKO, V. S. SHMIDT und E. A. NENAROKOMOV, Russ. J. inorg. Chem. **5**, 1140 (1960).
5. F. BARONCELLI, G. SCIBONA und M. ZIFFERERO, J. inorg. nucl. Chem. **24**, 547 (1962).
6. T. SATO, J. inorg. nucl. Chem. **26**, 1295 (1964).
7. J. M. P. J. VERSTEGEN, J. inorg. nucl. Chem. **26**, 1589 (1964).

schließlich zog die Existenz mehrkerniger Komplexe neben $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ in der organischen Phase in Betracht.

Wir untersuchten die Extraktion von Uranyl nitrat mit einem langkettigen quartären Ammoniumnitrat. Ein wesentlicher Unterschied zwischen quartären und tertiären Ammoniumverbindungen besteht darin, daß die ersteren stark basische, die letzteren schwach basische Anionenaustauscher sind.

II. Experimentelles

1. Reagentien

Aliquat-336® (Tricaprylmethylammoniumchlorid) ist ein technisches Produkt der Fa. General Mills, Kankakee, Ill., USA. Es besitzt die Formel $\text{R}_3(\text{CH}_2)_8\text{NCl}$, wobei R hauptsächlich C_8H_{17} und $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ist und die Zahl der C_8 -Ketten überwiegt. Das mittlere Molekulargewicht beträgt 442, entsprechend einer mittleren Zusammensetzung von etwa $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{NCl}$, der Gehalt an aktiver Substanz mindestens 88%.

Solvesso-100® ist ein hochsiedendes technisches aromatisches Lösungsmittel der Fa. Esso AG., Karlsruhe. Es besteht zur Hauptsache aus C_8 -Benzolen (z. B. den Trimethylbenzol-Isomeren usw.). Der Aromatengehalt beträgt etwa 96%, der Siedebeginn liegt bei etwa 161 °C, das Siedende bei etwa 178 °C. Vor der Verwendung wurde das Produkt mit 1 M H_2SO_4 , dann mit 1 M NaOH und schließlich mit Wasser gewaschen.

40 Vol.-% Lösung von Tricaprylmethylammoniumnitrat in Solvesso-100. 400 ml Aliquat-336 werden in 600 ml Solvesso-100 gelöst, einmal mit 500 ml 2 M NaNO_3 -Lösung und dreimal mit je 500 ml 1 M NaNO_3 -Lösung je 20 min kräftig gerührt. Die wäßrigen Phasen werden verworfen. In einer Probe der letzten wäßrigen Phase läßt sich mit AgNO_3 kein Chlorid mehr nachweisen. Man rührt nochmals mit 500 ml 0,5 M NaNO_3 (Chloridprobe negativ) und schließlich vorsichtig (um eine Emulsionsbildung zu vermeiden) mit 500 ml dest. Wasser (auf diesen letzten Schritt kann verzichtet werden).

Verdünnere Lösungen wurden aus der 40 Vol.-%-Lösung durch Mischen mit der berechneten Menge Solvesso-100 erhalten.

Lösungen von Tricaprylmethylammoniumnitrat in anderen Lösungsmitteln (z. B. Benzol, Diäthylbenzol o. ä.) wurden analog hergestellt.

Zur Gehaltsbestimmung titriert man einen aliquoten Teil der Lösung nach Zugabe von 30 ml Eisessig mit 0,1 M Perchlorsäure in Eisessig [8]. Der Umschlagspunkt wird potentiometrisch bestimmt (Einstabmeßkette Ingold Typ 402-5, Knick-Millivoltmeter Typ 35). Eine 40 Vol.-%-Lösung von Tricaprylmethylammoniumnitrat in Solvesso-100 ist ca. 0,67 M an quartärem Ammoniumnitrat.

Uranyl nitrat. Verwendet wurde Uranyl nitrat-hexahydrat, nuklearrein, der Fa. Nukem, Hanau a. M.

Uranyl nitrat- ^{235}U ($\sim 90\%$ angereichert). 54,66 mg U_3O_8 (89,93% an ^{235}U angereichert) wurden mit 0,5 ml siedender konz. Salpetersäure gelöst und mit bidest. Wasser auf 5 ml aufgefüllt. Die Stammlösung war ca. $3,9 \cdot 10^{-2}$ M an Uran und ca. 0,5 M an HNO_3 .

2. Methoden und Geräte

Verteilungskoeffizienten. Zur Bestimmung der Uran-Verteilungskoeffizienten bei höheren Konzentrationen ($\geq 10^{-2}$ M) wurde die natururanhaltige wäßrige Phase (10 bis 20 ml) mit dem gleichen Volumen organische Phase, die mit Salpetersäure entsprechender Konzentration voräquiliert war, im geschlossenen thermostatisierten Gefäß mittels eines Mischrührers 30 bis 60 min kräftig gerührt. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die Urankonzentration in beiden Phasen photometrisch mit Dibenzoylmethan bestimmt [9]. Die wäßrigen Phasen wurden direkt analysiert, während aus den organischen Phasen Uran durch viermaliges Strippen mit 0,1 M Salpetersäure rückextrahiert und danach bestimmt wurde.

Uran-Verteilungskoeffizienten bei sehr kleiner Konzentration wurden mit Hilfe von hochangereichertem Uran-235 (Anreicherungsgrad 90%) bestimmt, indem je 6 ml wäßrige und (mit HNO_3 voräquilierte) organische Phase wie oben äquiliert wurden. Die Urankonzentration in beiden Phasen wurde durch Messung der 0,19 MeV- γ -Strahlung des Uran-235 mittels eines RIDL-Vierhundertkanal-Analysators bestimmt [10].

Isolierung von Tricaprylmethylammonium-trinitratodioxouranat(VI). 30 ml 12 Vol.-% Tricaprylmethylammoniumnitrat in Benzol wurden mit 20 ml einer wäßrigen Lösung, die 1 M an Uranyl nitrat, 0,1 M an HNO_3 und 5 M an NaNO_3 war, im Scheidetrichter 5 min lang geschüttelt. Neben der wäßrigen Phase bildeten sich zwei uranhaltige organische Phasen, eine schwere, an Tricaprylmethylammonium-trinitratodioxouranat(VI) hochkonzentrierte Phase und eine leichte, nur geringe Mengen dieser Verbindung enthaltende Phase. Die schwere organische Phase wurde von der wäßrigen und von der leichten organischen Phase getrennt, zentrifugiert und in feine kleine Destillationsapparatur übergeführt. Benzol wurde bei 15 Torr und 50 bis 60 °C Badtemperatur unter Durchleiten von geringen Mengen trockener Luft abdestilliert. Nach 1 Std. wurde der Druck auf 2 Torr erniedrigt und die Badtemperatur auf 80 °C erhöht, worauf noch geringe Mengen einer höher siedenden Flüssigkeit (vermutlich im Aliquat-336 vorhandene Verunreinigungen) abdestillierten. Tricaprylmethylammoniumtrinitratodioxouranat(VI) hinterließ in Form eines intensiv gelben, zähen Öls, die Ausbeute betrug 5,44 g.

Analyse: Uran wurde nach Fällung mit H_2O_2 durch Titration mit 0,1 N NaOH in Anlehnung an die Methode von МОТОЈИМА et al. [11] bestimmt. Hierzu wurde die Einwaage (ca. 300 mg) in 5 ml Benzol gelöst. Uran wurde entweder mit 4mal je 10 ml 0,1 M NaNO_3 gestript und dann bestimmt (in der vom Uran befreiten organischen Phase konnte Trialkylmethylammoniumnitrat bestimmt werden), oder die Benzollösung wurde direkt titriert. Lösungen von Uran (und freier Säure) in organischen Lösungen quartärer Ammoniumnitrate lassen sich ohne Schwierigkeiten direkt titrieren [12], ähnlich wie dies МОТОЈИМА et al. [11] für uran- und säurehaltige TBP-Phasen beschrieben haben.

Trialkylmethylammonium-Ionen wurden nach Auflösung der Einwaage in 5 ml Benzol und Strippen des Urans (s. o.) durch Titration mit 0,1 N Perchlorsäure in Eisessig bestimmt [8]. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden nach den üblichen Mikro-Verbrennungsmethoden bestimmt.

$\text{R}_3(\text{CH}_2)_8\text{N}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$, mittlere Zusammensetzung ca. $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{O}_{11}\text{N}_4\text{U}$, MW = ca. 863 [unter Zugrundelegung eines Molekulargewichtes von 442 für $\text{R}_3(\text{CH}_2)_8\text{NCl}$].

U, ber. 27,6% (1,16 m Mol/g); gef. 28,6% (1,20 m Mol/g)

$\text{R}_3(\text{CH}_2)_8\text{N}^+$, ber. 47,1% (1,16 m Mol/g); gef. 48,0% (1,18 m Mol/g)

U: $\text{R}_3(\text{CH}_2)_8\text{N}^+$, ber. 1,00; gef. 1,02

C, ber. 38,8%; gef. 38,72%

H, ber. 6,98%; gef. 7,07%

N, ber. 6,46%; gef. 6,77%

Spektren. Spektren im UV- und sichtbaren Gebiet wurden mit einem registrierenden Spektralphotometer Unicam SP-700 aufgenommen. IR-Spektren wurden mit einem registrierenden Spektralphotometer Perkin-Elmer Modell 21 erhalten, wobei zwischen 2 und 14 μ die Probe zwischen Irtran-2-Fenstern (Eastman-Kodak; Fensterdicke ~ 1 mm) gemessen wurde, während oberhalb 14 μ NaCl-Fenster verwendet wurden.

8. C. W. PIFER und E. G. WOLLISH, *Analytic. Chem.* **24**, 300 (1952).

9. E. B. SANDELL, *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience, New York-London 1959, S. 918.

10. H. VOGG, Veröffentlichung in Vorbereitung.

11. K. МОТОЈИМА und K. IZAWA, *Analytic. Chem.* **36**, 733 (1964).

12. G. KOCH, *Z. analyt. Chem.*, im Druck.

Dabei ist jedoch zu beachten, daß die uranhaltigen organischen Tricaprylmethylammoniumnitrat-Lösungen mit den NaCl-Fenstern reagieren.

Molekulargewicht. Die Messungen wurden in benzolischer Lösung nach der thermoelektrischen Mikromethode [13] mittels eines Knauer-Dampfdruck-Osmometers ausgeführt. Als Eichsubstanzen dienten 1.2.3.4-Tetraphenylbutadien (MW = 358,5) und 9.10-Dibromanthracen (MW = 336).

Elektrische Leitfähigkeiten wurden in einer thermostatisierten Leitfähigkeitsmeßzelle unter Verwendung einer Meßbrücke Typ LBR/B (WTW, Weilheim) gemessen.

III. Ergebnisse und Diskussion

1. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Salpetersäure-Konzentration

In Abb. 1 ist die Abhängigkeit des Uran-Verteilungskoeffizienten E_a^o bei Uran-Tracerkonzentrationen

$$E_a^o(\text{U}) = \frac{[\text{U}]_o}{[\text{U}]_a} \quad (1)$$

(Index o = organische Phase, a = wäßrige Phase)

($8 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ M) und bei Makrokonzentrationen (0,1 M) von der Salpetersäurekonzentration aufgetragen. Wie man sieht, stimmen die Verteilungskoeffizienten für 0,1 M Uran und für Tracerkonzentrationen bei mittleren Salpetersäurekonzentrationen

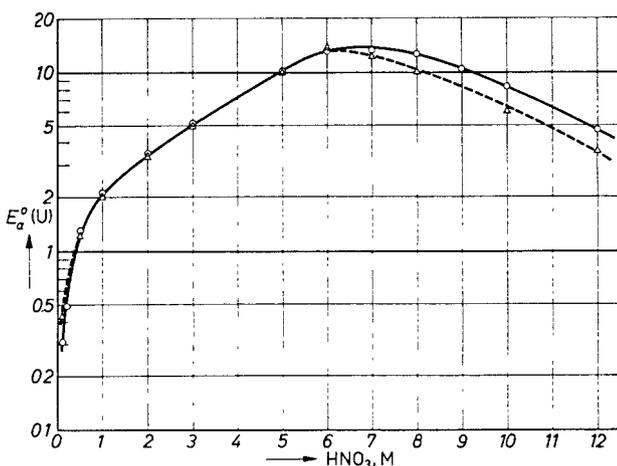


Abb. 1. Abhängigkeit der Uran-Verteilungskoeffizienten von der Salpetersäurekonzentration bei Extraktion mit 40 Vol. % (0,67 M) Tricaprylmethylammoniumnitrat/Solvesso. Anfängliche Urankonzentration der wäßrigen Phase: Δ = 0,1 M; \circ = Tracer ($\leq 2 \cdot 10^{-3}$ M). T = 25 °C, Phasenverhältnis 1 : 1

gut überein, während bei niedrigen und bei hohen Säurekonzentrationen Abweichungen auftreten. Dies ist auch zu erwarten, denn bei kleiner HNO_3 -Konzentration wird die Gesamt-Nitrationen-Konzentration durch die Konzentration an Uranyl nitrat wesentlich mit bestimmt. Bei sehr hohen HNO_3 -Konzentrationen hingegen extrahiert die organische Phase recht erhebliche Mengen an Salpetersäure, die offenbar mit dem Uran um das Extraktionsmittel konkurriert.

KNOCH [3] hat die für feste Ionenaustauscher geltenden Beziehungen auf die Extraktion mit Aminen übertragen und die Beziehung (2) abgeleitet. Dabei ist vor-

$$\frac{d \log E_a^o}{d \log a(A^-)} = \nu - n \quad (2)$$

$a(A^-)$ = Aktivität des Anions A^- in der wäßrigen Phase
 ν = Zahl der Anionen A^- , die im Neutralkomplex $[MA_\nu]^0$ mit dem Metallion M verbunden sind (für $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ist also $\nu = 2$)

n = Zahl der Anionen A^- , die in dem in der wäßrigen Lösung vorherrschenden Komplex $[MA_n]^{v-n}$ mit M verbunden sind

ausgesetzt, daß in der wäßrigen Phase jeweils nur ein Metallkomplex $[MA]^{v-n}$ eine Rolle spielt, daß das Metallion in Tracerkonzentration vorliegt und daß die Aktivität des Anions A^- in der organischen Phase praktisch konstant ist. Bei Erfüllung dieser Voraussetzungen kann man daher aus der Abnahme des Verteilungskoeffizienten bei sehr hoher Anionenaktivität auf die Ladung des extrahierten anionischen Komplexes schließen.

In Abb. 2 ist der Uran-Verteilungskoeffizient bei Uran-Tracerkonzentrationen als Funktion der Nitrationen-Aktivität aufgetragen. Diese wurde aus der HNO_3 -Konzentration mittels der Werte von DAVIS und DE BRUIN [14] berechnet. In doppelt-logarithmischer Auftragung fällt der Verteilungskoeffizient bei hoher Nitrationen-Aktivität annähernd linear.

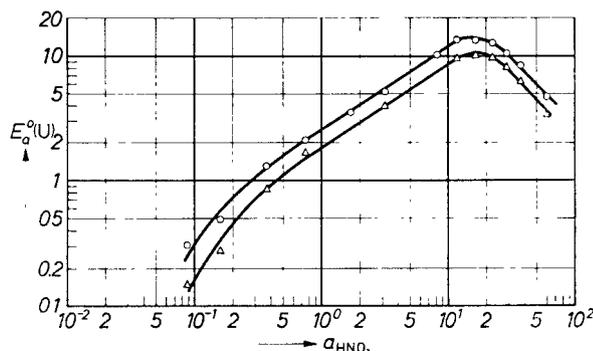


Abb. 2. Abhängigkeit des Uran-Verteilungskoeffizienten bei Tracerkonzentrationen ($\leq 2 \cdot 10^{-3}$ M) von der Salpetersäure-Aktivität. \circ 40 Vol. %, Δ 30 Vol. % Tricaprylmethylammoniumnitrat/Solvesso

$d \log a(\text{NO}_3^-)$ ergibt sich für 40 und für 30 Vol. % Tricaprylmethylammoniumnitrat/Solvesso zu ungefähr $-1,1$. Da $\nu = 2$, folgt aus Gl. (2) $n \approx 3$, was auf das Trinitrato-dioxo-uranat(VI)-Anion, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$, als extrahierten Komplex schließen läßt. Es sei jedoch angemerkt, daß wegen der erheblichen Extraktion von Salpetersäure bei hohen HNO_3 -Konzentrationen die für die Gültigkeit von Gl. (2) erforderliche Bedingung $a_o(\text{NO}_3^-) = \text{konst.}$ nicht mehr mit Sicherheit gewährleistet ist, so daß wir dieser Methode der Ermittlung der Komplexzusammensetzung allein keine übermäßige Bedeutung beimessen.

13. Vgl. z. B. W. SIMON und C. TOMLINSON, *Chimia* **14**, 301 (1960); C. TOMLINSON, *Microchim. Acta* **1961**, 457; A. WILSON, L. BINI und R. HOFSTADER, *Analytic. Chem.* **33**, 135 (1961).
 14. W. DAVIS, JR. und H. J. DE BRUIN, *J. inorg. nucl. Chem.* **26**, 1069 (1964).

2. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Uran-Konzentration; maximale Beladbarkeit der organischen Phase

Abb. 3 zeigt das Gleichgewichtsdiagramm für die Extraktion von Uran mit 40 Vol. % (0,67 M) Tricaprylmethylammoniumnitrat/Solvesso-100 aus 2 M HNO₃. Bei kleinen Urankonzentrationen, bis herauf zu einer wäßrigen Gleichgewichtskonzentration von etwa 5 g/l (ca. 0,02 M), ist die Gleichgewichtslinie eine Gerade mit der Steigung 1, d. h. in diesem Bereich gilt $E_a^o(U) = \text{konst.}$ Bei höheren Uran-Gleichgewichtskonzentrationen weicht die Gleichgewichtslinie zunehmend stärker nach unten ab, d. h. $E_a^o(U)$ wird kleiner. Die organische Gleichgewichtskonzentration nähert sich schließlich einem Grenzwert, der maximalen Beladbarkeit $[U]_{o, \text{max}}$. Wie man aus Abb. 3 erkennt, liegt $[U]_{o, \text{max}}$ bei dem für die Extraktion einer 1:1-Verbindung zwischen Uran und R₃(CH₃)NNO₃ zu fordernden Wert von rd. 160 g/l (= 0,67 M).

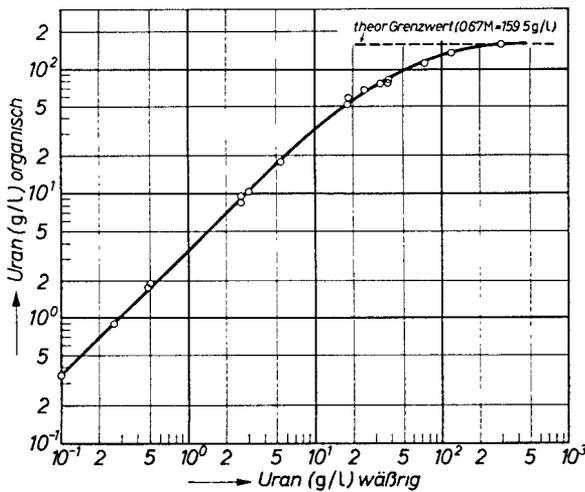


Abb. 3. Gleichgewichtsdiagramm für die Extraktion von Uran mit 40 Vol. % (0,67 M) Tricaprylmethylammoniumnitrat/Solvesso-100 aus 2 M HNO₃

Die maximale Beladbarkeit läßt sich auch leicht ermitteln, wenn man den Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Uran-Gleichgewichtskonzentration in der organischen Phase aufträgt (Abb. 4). Bei hoher Sättigung der organischen Phase nimmt der Ver-

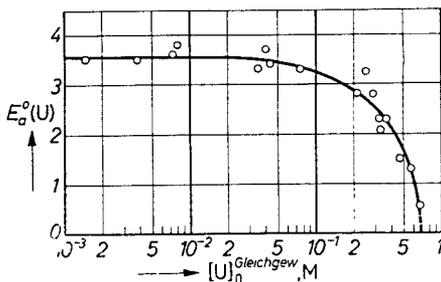


Abb. 4. Abhängigkeit des Uran-Verteilungskoeffizienten von der Uran-Gleichgewichtskonzentration in der organischen Phase bei Extraktion mit 40 Vol. % (0,67 M) Tricaprylmethylammoniumnitrat/Solvesso-100 aus 2 M HNO₃

teilungskoeffizient rasch ab. Durch Extrapolation auf $E_a^o = 0$ ergibt sich $[U]_{o, \text{max}}$ für die 0,67 M R₃(CH₃)NNO₃-Lösung zu etwa 0,67 M, was wiederum die Bildung einer 1:1-Verbindung zwischen Uran und R₃(CH₃)NNO₃ beweist.

Damit $E_a^o(U) = 0$ wird, muß die wäßrige Uran-Konzentration $[U]_a$ unendlich groß werden. Dies ist nicht möglich, so daß $E_a^o(U)$ in Wahrheit nur bis zu einem kleinen, aber endlichen Wert abnehmen kann (im Falle einer 0,67 M Tricaprylmethylammoniumnitrat-Lösung und bei einer maximal erreichbaren wäßrigen Uranylнитrat-Konzentration von etwa 2 M ergibt sich z. B. $E_a^o(U)_{\text{min}}$ zu etwa 0,34). Wie man jedoch aus Abb. 4 ersieht, fällt $E_a^o(U)$ bei wachsender Uran-Gleichgewichtskonzentration am Schluß so stark ab, daß es unerheblich ist, ob man bis zu einem kleinen, aber endlichen $E_a^o(U)$ -Wert oder bis zu $E_a^o(U) = 0$ extrapoliert.

3. Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Tricaprylmethylammoniumnitrat-Konzentration

Wie WHITE und Mitarb. [15] gezeigt haben, läßt sich die Zusammensetzung des extrahierten Anions aus der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Konzentration desamins (bzw. Ammoniumsalzes) in der organischen Phase ermitteln (Gl. 3). Für die Extraktion von Uranylнитrat mit tertiären Aminen hatte diese Methode jedoch nicht-ganzzahlige Werte von $d \log E_a^o(U) / d \log [\text{Amin}]$ ergeben [1, 4a, 5, 6], die sich nicht eindeutig interpretieren lassen.

$$\frac{d \log E_a^o}{d \log [\text{Amin}]_o} = n \quad (3)$$

n = Zahl der negativen Ladungen des in der organischen Phase vorliegenden komplexen Anions

Abb. 5 zeigt die Ergebnisse, die wir bei der Extraktion von 10⁻² M Uran mit Tricaprylmethylammoniumnitrat/Solvesso-100 aus 5 M, 2 M und 0,5 M HNO₃ erhielten. Es ergeben sich Geraden, deren Steigungen

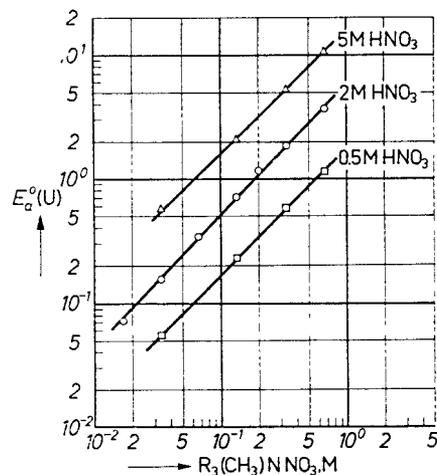


Abb. 5. Abhängigkeit des Uran-Verteilungskoeffizienten von der Tricaprylmethylammoniumnitrat-Konzentration. Anfangsbedingungen: Organische Phase, Tricaprylmethylammoniumnitrat/Solvesso-100, mit HNO₃ entsprechender Konzentration voräquiliibriert. Wäßrige Phase, 10⁻² M Uranylнитrat in 0,5 M HNO₃ (□), 2 M HNO₃ (○) bzw. 5 M HNO₃ (△)

15. J. M. WHITE, P. KELLY und N. C. LI, J. inorg. nucl. Chem. 16, 337 (1961).

(Tab. 1) innerhalb der Fehlergrenzen gleich 1,0 sind. Auch dieses Ergebnis spricht somit für die Bildung von $R_3(CH_3)N[UO_2(NO_3)_3]$ in der organischen Phase.

Tabelle 1. Werte von $d \log E_a^o(U)/d \log [Amin]_0$ für die Extraktion von 10^{-2} M Uranylнитrat mit Tricaprylmethylammoniumnitrat/Solvesso-100

HNO ₃ , M	$d \log E_a^o(U)/d \log [R_3(CH_3)N NO_3]_0$
0,5	1,01
2	1,05
5	0,99

4. Isolierung von Tricaprylmethylammonium-trinitratdioxouranat(VI)

Zur Isolierung der Verbindung $R_3(CH_3)N[UO_2(NO_3)_3]$ wurde eine an Uran gesättigte Lösung von Tricaprylmethylammoniumnitrat in Benzol im Vakuum eingedampft. Um die Gegenwart von Salpetersäure weitgehend zu vermeiden, stellten wir die Ausgangslösung durch Extraktion des Urans aus konzentrierter Natriumnitrat-Lösung her. Salzartige Nitrate besitzen eine sehr starke Aussalzwirkung, ähnlich wie dies z. B. BARONCELLI et al. [5] für die Extraktion von Uranyl-nitrat mit tertiären Aminen gefunden haben.

Die isolierte Verbindung, die nach Ausweis des IR-Spektrums keine nachweisbaren Lösungsmittelmengen mehr enthält, ist eine intensiv gelbe, ölige Flüssigkeit mit wenig charakteristischen Eigenschaften. Sie erstarrt beim Eintauchen in flüssigen Stickstoff glasartig und erweicht beim langsamen Aufwärmen wieder. Daß es sich in der Tat um eine echte Verbindung und nicht um ein Gemisch von $UO_2(NO_3)_2$ und $R_3(CH_3)NNO_3$ handelt, geht aus dem IR- und dem Elektronenspektrum (s. u.) eindeutig hervor.

Die Verbindung löst sich beispielsweise in Benzol und Solvesso-100. Bei sehr niedrigen und bei hohen Konzentrationen bildet sich eine einheitliche Lösung, während bei mittleren Konzentrationen zwei Phasen entstehen, eine schwere, an $R_3(CH_3)N[UO_2(NO_3)_3]$ reiche Phase und eine leichte, an $R_3(CH_3)N[UO_2(NO_3)_3]$ arme Phase. Ebenso bilden sich bei der Extraktion von Uran mit Tricaprylmethylammoniumnitrat-Lösungen mittlerer Konzentration zwei organische Phasen (neben der wäßrigen Phase), wenn man mit der Uran-Konzentration in der organischen Phase nahe an die maximale Beladbarkeit herankommt. Diese Erscheinung ist auch von anderen Amin-Systemen her wohl bekannt [16]. Offenbar besteht zwischen der Verbindung $R_3(CH_3)N[UO_2(NO_3)_3]$ und zahlreichen organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Diäthylbenzol oder Solvesso-100, nur beschränkte Mischbarkeit mit einer relativ breiten Mischungslücke. Die Breite der Mischungslücke ist, wie zu erwarten, von der Temperatur und von der Art des Lösungsmittels abhängig.

Die Bildung von drei Phasen (zwei organischen und einer wäßrigen) ist für praktische Extraktionen höchst unerwünscht. Wie man schon lange weiß, läßt sich diese Erscheinung durch Zusatz höherer Alkohole (Octanol, Tridecanol usw.) beseitigen [17]. Man kann andererseits die Bildung einer zweiten organischen

Phase auch vermeiden, wenn man die Amin-Konzentration so hoch wählt, daß man selbst bei Sättigung der organischen Phase mit Uran jenseits der Mischungslücke ist. So haben wir bei 25 °C mit 30 Vol.-%igen (0,5 M) und konzentrierteren Lösungen von Tricaprylmethylammoniumnitrat in Solvesso-100 selbst bei Sättigung der organischen Phase mit Uran keine Dreiphasenbildung beobachtet, während mit einer 30 Vol.-%igen Lösung in Diäthylbenzol oder Benzol bei hoher Uran-Sättigung eine dritte Phase entstand.

5. Spektroskopische Untersuchungen

a) Elektronenspektrum

Wie zahlreiche Untersuchungen an Lösungen [18, 19] und der Vergleich mit festem Cäsiumuranyl-nitrat [19, 20] gezeigt haben, besitzt das Trinitrato-dioxouranat(VI)-Anion in Lösung vier charakteristische scharfe Absorptionsmaxima bei etwa 426, 440, 455 und 470 m μ und daneben mehrere schwächere Absorptionsmaxima bei kleineren Wellenlängen. Wir finden bei uranhaltigen Lösungen von Tricaprylmethylammoniumnitrat in Benzol oder Solvesso-100 gleichfalls vier starke Absorptionsmaxima bei 427, 440, 454 und 469 m μ (Abb. 6). Auch dies beweist, daß in den organischen Phasen das $[UO_2(NO_3)_3]^-$ -Anion vorhanden ist. Je nach der Art der Lösungsherstellung weisen die Spektren jedoch bemerkenswerte Unterschiede auf.

Die Abb. 6a–e zeigen Spektren zwischen 340 und 500 m μ von Lösungen, die durch Auflösen von reinem Tricaprylmethylammoniumtrinitratdioxouranat er-

Tabelle 2. Molare Extinktionskoeffizienten der in den Spektren der Abb. 6a bis c auftretenden Absorptionsmaxima

λ_{max} (m μ)	ϵ für Spektrum in		
	Abb. 6a	Abb. 6b	Abb. 6c
469	18,0	16,7	13,4
454	28,7	29,7	32,2
440	26,0	31,1	42,7
427	19,0	24,9	39,0
415	13,0	17,7	*
409	12,0	15,1**	*
398	8,7	10,6**	*
386	6,8	8,5	*
371	9,4	12,6	*
362	12,7	21,4**	*
352	16,2	*	*
345	41,9	80 **	*

* Absorptionsmaximum im Untergrund verschwunden

** Schulter

16. Vgl. z. B. I. L. JENKINS und A. G. WAIN, AERE-M-537 (1959); J. M. P. J. VERSTEGEN, l. c. [7].

17. Vgl. z. B. A. S. WILSON, 2nd UN Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, Bd. 17, S. 348.

18. Zusammenfassung bei E. RABINOWITZ und R. L. BELFORD, Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds, Pergamon Press, Oxford 1964.

19. Vgl. besonders L. KAPLAN, R. A. HILDEBRANDT und M. ADER, J. inorg. nucl. Chem. **2**, 153 (1956); ANL-4520 und 4521 (1950).

20. G. H. DIEKE und A. B. F. DUNCAN, Spectroscopic Properties of Uranium Compounds, National Nuclear Energy Series, Div. III, Vol. 2, McGraw-Hill, New York 1949.

halten wurden. Die Lösung in reinem Benzol (Abb. 6a) besitzt neben den vier starken Absorptionsmaxima bei

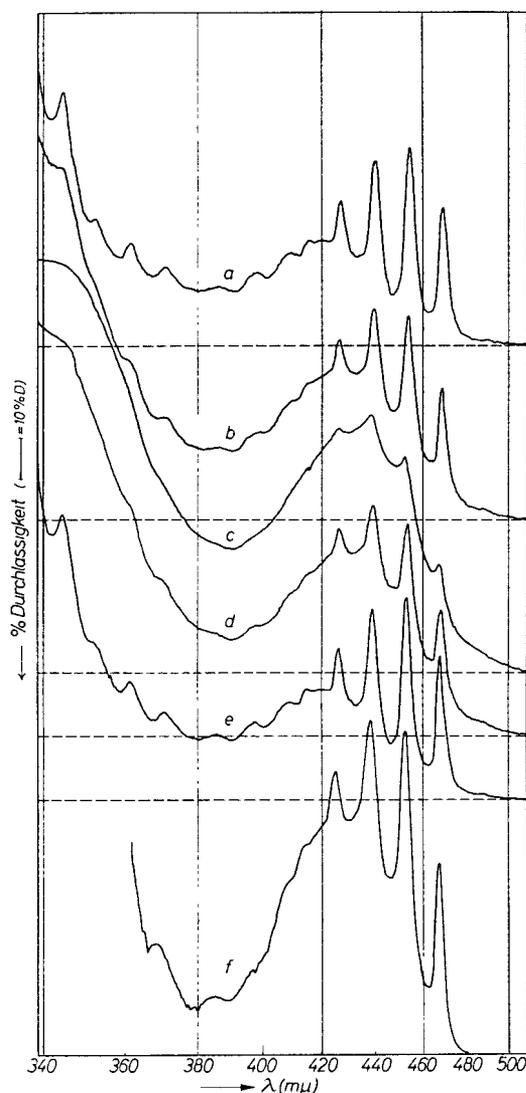


Abb. 6. Elektronenspektren uranhaltiger Lösungen von Tricaprylmethylammoniumnitrat in aromatischen Lösungsmitteln. a) $0,98 \cdot 10^{-2}$ M Tricaprylmethylammonium-trinitratodioxouranat(VI) in Benzol.

b) $0,98 \cdot 10^{-2}$ M Tricaprylmethylammonium-trinitratodioxouranat(VI) + $0,35 \cdot 10^{-2}$ M Tricaprylmethylammoniumnitrat in Benzol.

c) $0,98 \cdot 10^{-2}$ M Tricaprylmethylammonium-trinitratodioxouranat(VI) + $3,5 \cdot 10^{-2}$ M Tricaprylmethylammoniumnitrat in Benzol.

d) Lösung c) nach Schütteln von 5 ml Lösung mit 1 Tropfen 10 M HNO_3 .

e) Lösung c) nach Schütteln von 5 ml Lösung mit ca. 0,2 ml 10 M HNO_3 .

f) $1,8 \cdot 10^{-2}$ M Uran in 12 Vol. % Tricaprylmethylammoniumnitrat/Solvesso.

Die Lösungen a) bis e) wurden durch Lösen von reinem Tricaprylmethylammonium-trinitratodioxouranat(VI) in Benzol oder Tricaprylmethylammoniumnitrat/Benzol hergestellt und gegen reines Benzol gemessen. Lösung f) wurde durch Extraktion mit 12 Vol. % Tricaprylmethylammoniumnitrat-Solvesso aus $0,07$ M Uran/ 2 M HNO_3 (Phasenverh. 1:1) und Verdünnen der organischen Phase mit 12 Vol. % Tricaprylmethylammoniumnitrat/Solvesso hergestellt und gegen 12 Vol. % Tricaprylmethylammoniumnitrat/Solvesso gemessen. Die Null-Linien (100% Durchlässigkeit) der einzelnen Spektren sind gestrichelt eingezeichnet

469, 454, 440 und $427 \text{ m}\mu$ eine Reihe schwächerer Absorptionsmaxima bei kürzeren Wellen sowie ein starkes Absorptionsmaximum bei $345 \text{ m}\mu$ (Tab. 2).

Bei Zugabe von wenig Tricaprylmethylammoniumnitrat (ca. 36 Mol. %, Abb. 6b) wird das Spektrum besonders im kurzwelligen Teil verwaschener. Die Extinktion bei $469 \text{ m}\mu$ nimmt ab, die bei 440 und $427 \text{ m}\mu$ sowie im kurzwelligen Teil nimmt zu, während die bei $454 \text{ m}\mu$ nur geringfügig zunimmt. Besonders auffällig ist die Umkehrung des Intensitätsverhältnisses der beiden starken Absorptionsmaxima bei 454 und $440 \text{ m}\mu$. Diese Erscheinungen verstärken sich ganz erheblich, wenn man einen großen Überschuss an Tricaprylmethylammoniumnitrat zusetzt (ca. 360 Mol. %, Abb. 6c). Das Spektrum ist nun sehr verwaschen, und besonders im kurzwelligen Teil ist überhaupt keine Strukturierung mehr zu finden.

Merkwürdigerweise werden diese Veränderungen des Spektrums durch Zugabe von etwas wässriger Salpetersäure wieder rückgängig gemacht (Abb. 6d und e). Das Spektrum 6d, das nach Zugabe von sehr wenig 10 M HNO_3 zur Lösung der Abb. 6c aufgenommen wurde, ähnelt dem Spektrum der Abb. 6b, während nach Zugabe einer größeren Menge 10 M HNO_3 (Abb. 6e) ein Spektrum resultiert, das dem des Tricaprylmethylammonium-trinitratodioxouranat(VI) in reinem Benzol (Abb. 6a) praktisch völlig gleicht. Spektren von Lösungen, die durch Extraktion des Urans aus Salpetersäure gewonnen wurden (Abb. 6f), zeigen daher stets scharf ausgeprägte Absorptionsmaxima.

Eine Deutung der Veränderungen, die im Spektrum der organischen Lösung bei Zugabe wachsender Mengen an quartärem Ammoniumnitrat auftreten, erscheint auf Grund der Ergebnisse von RYAN [20a] möglich. Danach reagiert das Trinitratodioxouranat(VI) in der organischen Phase mit überschüssigem quartärem Ammoniumnitrat teilweise zum Tetranitrat-Komplex. Bei Zugabe von Salpetersäure wird der Trinitrat-Komplex zurückgebildet, offenbar weil sich die Säure an das quartäre Ammoniumnitrat anlagert, wodurch die Konzentration an freiem quartärem Ammoniumnitrat verringert und das Gleichgewicht auf die Seite des Trinitrat-Komplexes verschoben wird.

b) IR-Spektrum

GATEHOUSE et al. [21] untersuchten die IR-Spektren von Nitratokomplexen und fanden charakteristische Änderungen im Vergleich zu ionischen Nitraten. Beim Übergang vom freien Nitrat-Ion (Symmetriegruppe D_{3h}) zur kovalent gebundenen Nitratogruppe (Symmetriegruppe C_{2v}) wird die Symmetrie erniedrigt. Infolgedessen spaltet die ν_3 -Frequenz des Nitrat-Ions

20a. J. L. RYAN, J. physic. Chem. **65**, 1099 (1961).

21. B. M. GATEHOUSE, S. E. LIVINGSTONE und R. S. NYHOLM, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4222.

in die Frequenzen ν_4 und ν_1 der Nitratogruppe auf*. Außerdem erscheinen die beim Nitrat-Ion IR-inaktiven Schwingungen, wenn man zur kovalent gebundenen Nitratogruppe übergeht.

Auf Grund dieser Ergebnisse haben GATEHOUSE und COMYNS [22] gezeigt, daß in den kristallinen Verbindungen $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ Nitratgruppen mit erheblichem kovalentem Bindungsanteil vorliegen müssen. FERRARO [23 a], KATZIN [23 b], VERSTEGEN [23 c] und SATO [6] finden das Gleiche für Lösungen von Uranylнитrat in Tributylphosphat bzw. in Trioctylamin/Benzol.

bunden sind. Die starke Bande bei 940 cm^{-1} ist die Uranyl-B-Schwingung. Bei der sehr schwachen Bande bei 862 cm^{-1} handelt es sich vielleicht um die Uranyl-A-Schwingung, die gewöhnlich IR-inaktiv ist. Die Uranyl-C-Schwingung (bei etwa 210 cm^{-1}) liegt außerhalb des gemessenen Bereichs. Einige schwache Banden bei höheren Frequenzen lassen sich als Kombinations-schwingungen deuten; ihre Zuordnung auf Grund der Zuordnung von GATEHOUSE und COMYNS [22] ist – mit allem Vorbehalt – in Tab. 3 angegeben.

Die in den Abb. 8 b bis d wiedergegebenen Spektren von uranhaltigen Tricaprylmethylammoniumnitrat/Benzol-

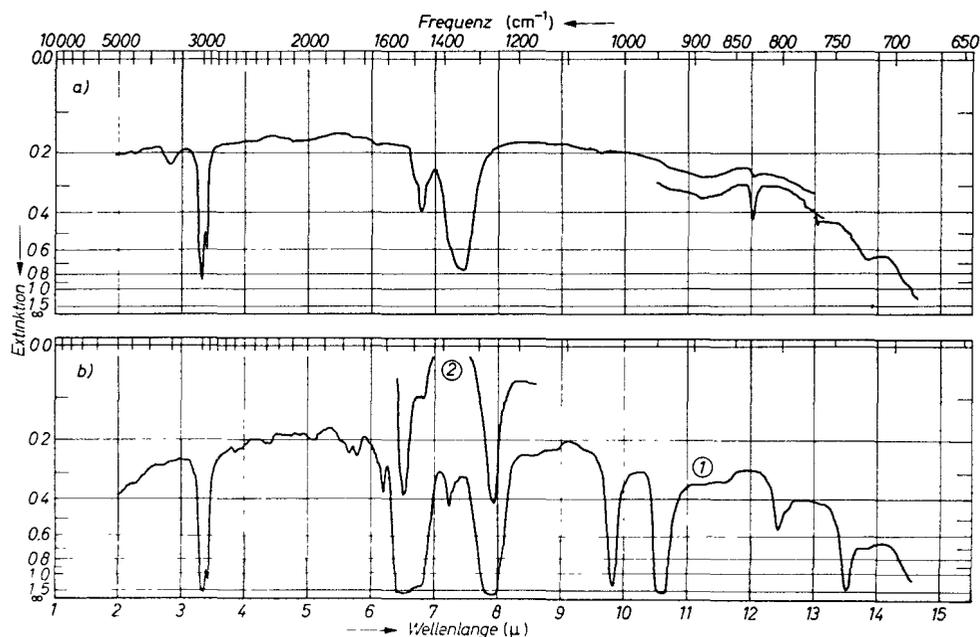


Abb. 7. IR-Spektren von (a) Tricaprylmethylammoniumnitrat (Schichtdicke ca. 10 bis 15 μ) und (b) Tricaprylmethylammoniumtrinitratdioxouranat(VI); Kurve 1 = Schichtdicke 15 μ , Kurve 2 = Schichtdicke < 15 μ und Vergleichsstrahlengang durch Irtran-Fenster kompensiert

Wir untersuchten die IR-Spektren von reinem Tricaprylmethylammoniumnitrat und Tricaprylmethylammonium-trinitratdioxouranat(VI) (Abb. 7) sowie von Lösungen dieser Substanzen in Benzol (Abb. 8). Das quartäre Ammoniumnitrat (Abb. 7a) zeigt nur eine NO_2 -Valenzschwingung bei etwa 1340 cm^{-1} , was das Vorliegen von Nitrat-Ionen beweist. Die schwache Bande bei 830 cm^{-1} ist die ν_2 -Schwingung des Nitrat-Ions. In benzolischer Lösung (Abb. 8a) zeigen sich gleichfalls nur solche NO-Frequenzen, die dem Nitrat-Ion zuzuordnen sind, nämlich die Banden bei etwa 1340 cm^{-1} (ν_3) und 830 cm^{-1} (ν_2). Die Verbindung besteht demnach aus $\text{R}_3(\text{CH}_3)\text{N}^+$ - und NO_3^- -Ionen, die in organischer Lösung wahrscheinlich weitgehend zu Ionenpaaren oder höheren Ionenaggregaten assoziiert sind.

Das Trinitratdioxouranat(VI) (Abb. 7b) zeigt im Gegensatz zum Nitrat zwei NO_2 -Valenzschwingungen bei 1529 und 1259 cm^{-1} (ν_4 bzw. ν_1 der Nitratogruppe). Ferner findet man starke NO-Frequenzen bei 1018 cm^{-1} (ν_2), 804 cm^{-1} (ν_6) und 739 cm^{-1} (ν_3). Dies zeigt, daß die NO_3 -Gruppen in dieser Verbindung koordinativ ge-

Lösungen zeigen unabhängig von ihrer Herstellung die gleichen Bandenlagen wie reines $\text{R}_3(\text{CH}_3)\text{N}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$. (Die NO_3 -Schwingungen sind z. T. durch Benzolbanden etwas verdeckt; die 862 cm^{-1} -Bande ist nicht mehr nachweisbar.) Lösungen, die nicht an Uran gesättigt sind, weisen darüber hinaus die für das Nitrat-Ion charakteristische Bande bei etwa 1340 cm^{-1} auf.

* Wir benutzen in Anlehnung an GATEHOUSE und COMYNS [22] folgende Nomenklatur. Nitrat-Ion: ν_1 , NO-Valenzschwingung; ν_2 , out-of-plane; ν_3 , NO_2 -Valenzschwingung; ν_4 , planare Knickschwingung. Nitratogruppe: ν_1 , symmetrische NO_2 -Valenzschwingung; ν_2 , NO-Valenzschwingung; ν_3 , symmetrische NO_2 -Knickschwingung; ν_4 , asymmetrische NO_2 -Valenzschwingung; ν_5 , asymmetrische NO_2 -Knickschwingung; ν_6 , out-of-plane. Uranyl-Gruppe: A, symmetrische Valenzschwingung; B, asymmetrische Valenzschwingung; C, Knickschwingung.

22. B. M. GATEHOUSE und A. E. COMYNS, J. chem. Soc. [London] 1958, 3965.

23. (a) J. R. FERRARO, J. inorg. nucl. Chem. 10, 319 (1959); (b) L. I. KATZIN, ibid. 24, 245 (1962); (c) J. M. P. J. VERSTEGEN, ibid. 26, 25 (1964).

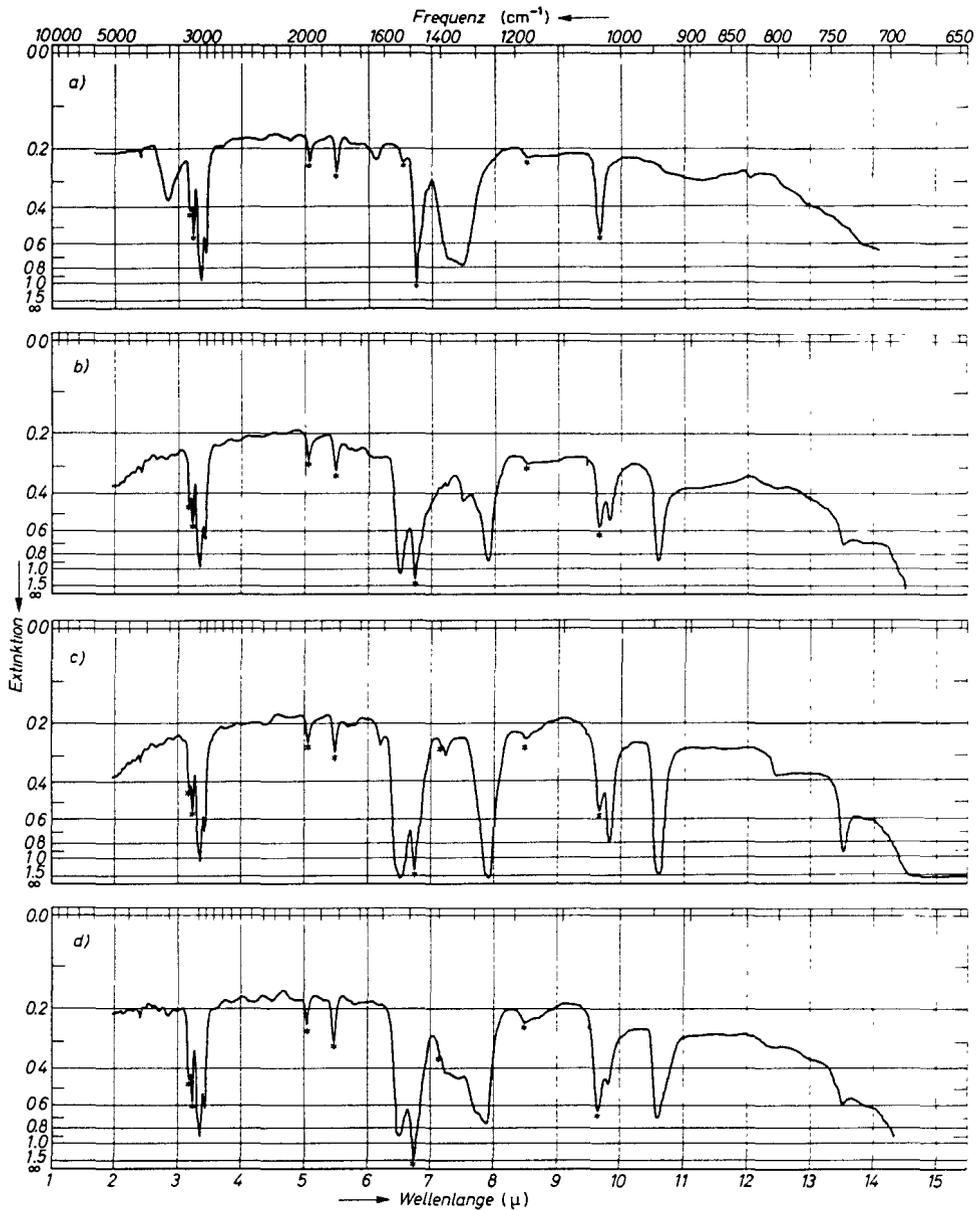


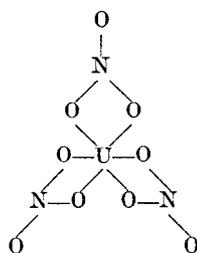
Abb. 8. IR-Spektren von Benzol-Lösungen. (a) 0,68 M $R_3(CH_3)NNO_3$ in Benzol. (b) 0,27 M Uran + 0,35 M HNO_3 in 0,67 M $R_3(CH_3)NNO_3$ /Benzol, hergestellt durch Extraktion (wäßrige Phase: 0,4 M Uranylнитрат/2 M HNO_3 ; org. Phase: 0,67 M $R_3(CH_3)NNO_3$ /Benzol; Phasenverh. 1:1). (c) 0,66 M Uran in 0,67 M $R_3(CH_3)NNO_3$ /Benzol, hergestellt durch Extraktion (wäßr. Phase: 1,5 M Uranylнитрат/2 M HNO_3 ; org. Phase: 0,67 M $R_3(CH_3)NNO_3$ /Benzol; Phasenverh. org./wäßr. = 1:3). (d) 0,27 M $R_3(CH_3)N[UO_2(NO_3)_3]$ in 0,27 M $R_3(CH_3)NNO_3$ /Benzol, hergestellt durch Auflösen von 0,33 m.Mol $R_3(CH_3)N[UO_2(NO_3)_3]$ in 1 ml 0,33 M $R_3(CH_3)NNO_3$ /Benzol. Schichtdicke = 15 μ . Die durch Sternchen gekennzeichneten Banden stammen vom Benzol

Die Verbreiterung der Uranyl-B-Bande im Spektrum 8d ist auf die teilweise Bildung des Tetranitrato-Komplexes unter diesen Bedingungen zurückzuführen. FERRARO [23a] nimmt die Größe der Aufspaltung der ν_3 -Frequenz des Nitrat-Ions in die ν_1 - und ν_4 -Frequenzen der Nitrato-Gruppe als Maß für den kovalenten Bindungsanteil der Metall-Nitrat-Bindung. Er konnte zeigen, daß diese Größe $\Delta = \nu_4 - \nu_1$ bei allen von ihm untersuchten Metallnitrat-Hydraten und -TBP-Solvaten zwischen dem Wert für völlig ionische Nitrats ($NaNO_3$, $\Delta = 0$) und dem für völlig kovalente Nitrats (CH_3-O-NO_2 , $\Delta = 385\text{ cm}^{-1}$) liegt, und weiter, daß der kovalente Bindungsanteil der U- NO_3 -Bindung in $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\text{ TBP}$ ($\Delta = 259\text{ cm}^{-1}$) größer sein muß

als in $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ($\Delta = 190\text{ cm}^{-1}$). Wenn diese Deutung richtig ist, dann ist die Uran-Nitrat-Bindung im $R_3(CH_3)N[UO_2(NO_3)_3]$ noch stärker kovalent als im $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2\text{ TBP}$, denn wir finden mit $\Delta = 270\text{ cm}^{-1}$ eine noch etwas höhere Aufspaltung. Röntgenographische Untersuchungen an festem $RbUO_2(NO_3)_3$ [24] haben eine Struktur wahrscheinlich gemacht, in welcher die (vermutlich lineare) Uranylgruppe äquatorial von drei Nitratgruppen umgeben ist,

24. J. L. HOARDE und J. D. STROUPE, in: G. H. DIEKE und A. B. F. DUNCAN, Spectroscopic Properties of Uranium Compounds, National Nuclear Energy Series, Div. III, Vol. 2. McGraw-Hill, New York 1949, S. 13.

welche als zweizählige Liganden fungieren; in Draufsicht:



(Die Uranyl-Sauerstoffatome liegen über bzw. unter dem Uranatom.)

Das IR-Spektrum des $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ [22] ist dem Spektrum von Tricaprylmethylammonium-trinitratodioxouranat sehr ähnlich. Man darf daher wohl annehmen, daß das $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ -Ion in dieser Verbindung die gleiche oder eine ähnliche Struktur aufweist wie im kristallisierten Rubidiumsals.

Tabelle 3. Zuordnung der im IR-Spektrum von Tricaprylmethylammonium-trinitratodioxouranat(VI) auftretenden Banden

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) und Intensität*	Zuordnung
Nitrat- und Uranylschwingungen	
739 (s)	NO_2 symm. Knickschwing. (ν_3)
804 (s)	NO_3 out-of-plane (ν_6)
862 (w)	Uranyl-A (?)
940 (s)	Uranyl-B
1018 (s)	N-O Valenzschwingung (ν_2)
1259 (s)	NO_2 symm. Valenzschwing. (ν_1)
1529 (s)	NO_2 asymm. Valenzschwing. (ν_4)
Ober- und Kombinationsschwingungen	
1608 (m)	$2 \nu_6$ (ber. 1608 cm^{-1})
1720 (w)	$\nu_8 + \text{B}$ (ber. 1744) oder $\nu_2 + \nu_5$ (?)
1757 (w)	$\nu_2 + \nu_3$ (ber. 1757)
~ 1795 (sh, w)	A + B (ber. 1802) (?)
~ 1940 (w)	$\nu_2 + \text{B}$ (ber. 1958) (?)
~ 2037 (w)	$2 \nu_2$ (ber. 2036) (?)
~ 2240 (w)	$\nu_3 + \nu_4$ (ber. 2268) (?)
~ 2280 (w)	$\nu_1 + \nu_2$ (ber. 2277) (?)
~ 2490 (w)	$2 \nu_1$ (ber. 2518) (?)
~ 2550 (w)	$\nu_2 + \nu_4$ (ber. 2547) (?)
Sonstige Schwingungen	
720 (sh, s)	CH_2 Rocking (überdeckt möglicherweise $\text{NO}_3 - \nu_5$)
1120 (w, flach)	C-N Valenzschwing. (?)
1380 (m)	CH_3 Knickschwing.
~ 1470 (sh, s)	CH Deformationsschwing.
2857 (s)	aliph. C-H Valenzschwing.
2924 (s)	aliph. C-H Valenzschwing.

* s = stark, m = mittelstark, w = schwach, sh = Schulter

6. Zur Frage des Zustands der Verbindung in Lösung

Das Assoziationsverhalten von langkettigen Ammoniumsalzen in organischen Lösungsmitteln ist häufig untersucht worden, doch sind die Ergebnisse nicht eindeutig [25]. Wir haben versucht, durch Molekulargewichtsbestimmungen nach der thermoelektrischen Mikromethode [13] und durch Leit-

fähigkeitsmessungen Aussagen über den Zustand von Tricaprylmethylammonium-trinitratodioxouranat(VI) in sehr verdünnten Benzollösungen zu erhalten.

Abb. 9 zeigt die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmungen. Bei Extrapolation auf die Konzentration 0 erhält man ungefähr den für monomeres, undissoziiertes $\text{R}_3(\text{CH}_2)_7\text{N}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ zu erwartenden Wert (863). Schon bei sehr kleinen Konzentrationen findet man jedoch ein deutlich größeres Molekulargewicht. Da es bei derart kleinen Konzentrationen

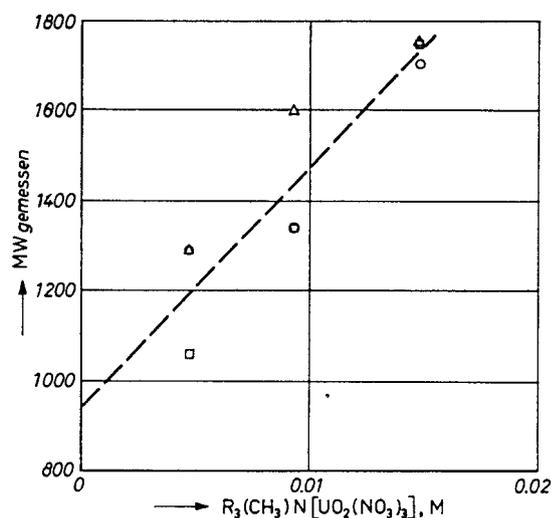


Abb. 9. Molekulargewicht von Tricaprylmethylammonium-trinitratodioxouranat(VI) in Benzol (gemessen mit Knauer-Dampfdruckosmometer), Abhängigkeit von der Konzentration. \circ 37 °C, \triangle 45 °C, \square 60 °C

unwahrscheinlich ist, daß die Aktivitätskoeffizienten wesentlich von 1 abweichen, glauben wir, daß unsere Werte durch eine echte Assoziation zu interpretieren sind. Der Assoziationsgrad $n = \frac{\text{MW}_{\text{gefunden}}}{\text{MW}_{\text{theoretisch}}}$ ergibt sich unter dieser Voraussetzung für eine ca. 0,015 M Lösung zu etwa 2.

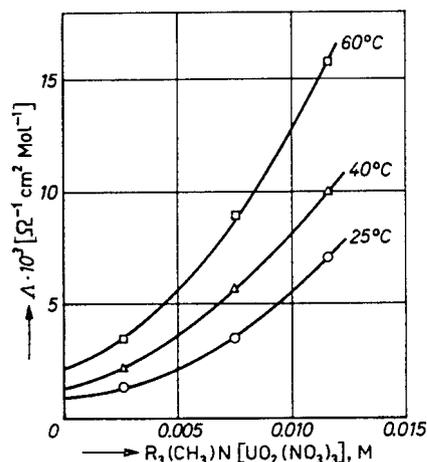


Abb. 10. Äquivalentleitfähigkeit von Tricaprylmethylammonium-trinitratodioxouranat(VI) in Benzol, Abhängigkeit von der Konzentration

25. Vgl. die Zusammenfassung bei W. E. KEDER und A. S. WILSON, Nucl. Sci. Engng. 17, 296 (1963), und die dort zitierte Literatur.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind in Abb. 10 wiedergegeben. Die Leitfähigkeit ist sehr klein, so daß die Lösungen nur eine geringe Zahl von Ionen enthalten können. Merkwürdig ist jedoch, daß die Äquivalentleitfähigkeit mit zunehmender Konzentration steigt.

Man kann diese Ergebnisse vielleicht durch die Annahme deuten, daß die Verbindung $R_3(CH_3)N \cdot [UO_2(NO_3)_3]$ in Benzol-Lösung selbst bei hoher Verdünnung in Form von Ionenpaaren und höheren Ionenaggregaten vorliegt, wobei die Zahl der höheren Aggregate mit zunehmender Konzentration rasch steigt. Offenbar befinden sich unter den höheren Aggregaten relativ häufiger auch elektrisch geladene Komplexe, wie Ionen-Triplets ($[KA_2]^-$ oder $[K_2A]^+$; K = Kation, A = Anion), -Quintetts ($[K_2A_3]^-$ und

$[K_3A_2]^+$) usw., wodurch sich die mit steigender Konzentration zunehmende Äquivalentleitfähigkeit erklären ließe.

Der Autor dankt Herrn Dr. H. RUF (Institut für Radiochemie) für die Ausführung der photometrischen Uran-Bestimmungen, Herrn Dr. G. RASPANTI (Institut für Radiochemie) für die C-, H- und N-Bestimmungen, Herrn Dr. F. ERHARD und Herrn E. HELLMUND (Strahlenchemisches Labor) für die Aufnahme der IR-Spektren, Herrn Dr. M. SALZWEDEL (Strahlenchemisches Labor) für die Erlaubnis zur Benutzung des Knauer-Dampfdruckosmometers und Herrn H. P. AIRENS für seine geschickte und ausdauernde Mitarbeit bei den Experimenten.