

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

November 1968

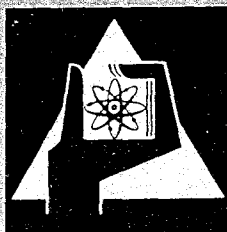
KFK 867

Institut für Heiße Chemie

$^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -KMR-Untersuchungen der Extraktionseigenschaften  
von Organophosphorverbindungen

I. Das System Tributylphosphat-Dodekan- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$

R. v. Ammon, G. Baumgärtel



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

November 1968

KFK-867

Institut für Heiße Chemie

---

$^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -KMR-Untersuchungen der Extraktionseigenschaften  
von Organophosphorverbindungen  
I. Das System Tributylphosphat-Dodekan- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$

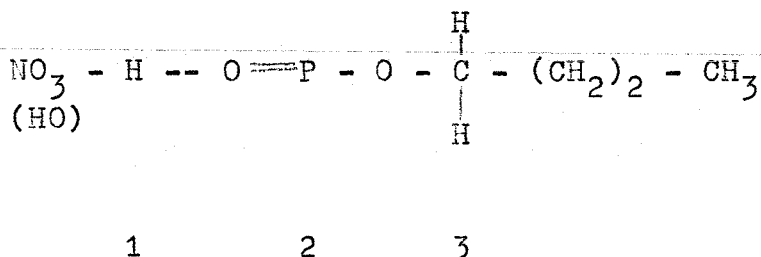
von

R. von Ammon und G. Baumgärtel

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



Wegen ihrer hervorragenden Extraktionseigenschaften für Schwermetalle sind verschiedene Organophosphorverbindungen, besonders das Tri-n-Butylphosphat (TBP) in den letzten Jahren Gegenstand einer großen Zahl von Untersuchungen, vor allem im Hinblick auf die Wiederaufarbeitung von bestrahlten Kernbrennstoffen gewesen (1). Trotzdem sind die die Extraktion bestimmenden chemischen Elementarprozesse vielfach noch nicht völlig gesichert. Daher erschien es uns von Interesse, mit der kernmagnetischen Resonanz eine neue Versuchsserie über das Verhalten dieser Verbindungen in einfachen Systemen zu beginnen. Das TBP eignet sich hierzu in ausgezeichneter Weise, da nicht weniger als drei verschiedene Kernarten, an denen Veränderungen im Verlauf der Komplexbildung zu erwarten sind, der Messung zugänglich sind: 1. Das Wasserstoffbrücken-Proton, 2. das P-Atom und 3. die  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen. Die Lage aller drei Kernsorten



zum Zentrum der Komplexbildung ist unterschiedlich, so daß die jeweiligen Veränderungen der chemischen Verschiebung verschieden stark ausfallen müssen. Die Kombination der drei Meßwerte sollte dann eine besonders gute Aussage über den Mechanismus der Extraktion zulassen.

#### A. Experimentelles

Das verwendete kommerzielle TBP wurde wie üblich durch Waschen mit 1 m Sodalösung und Wasser und nachfolgende Destillation gereinigt. Beim "Dodekan" handelte es sich um ein Alkangemisch C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> (Fa. Gelsenberg).

Die organische Phase wurde mit der Salpetersäure durch 30-minütiges Rühren äquilibriert.

Die Bestimmung des Säuregehalts der organischen Phase erfolgte durch Titration, die Wasserbestimmung mit der Karl-Fischer-Methode.

Die  $^1\text{H}$ -KMR-Messungen wurden bei 90 MHz an einem Gerät der Fa. Spectrospin-Bruker vorgenommen. Als innerer Standard diente bei den 100 % TBP Lösungen die stärkste Linie der Methylgruppe (0.919 ppm von TMS), bei den Dodekan-Gemischen die stärkste Dodekan-Linie (1.294 ppm von TMS). Die Meßwerte wurden dann zur Vereinheitlichung auf TMS bezogen. Die Messung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz erfolgte bei 36.46 MHz. Auch hier wurde auf ein internes Protonensignal stabilisiert. Zur Umrechnung auf das übliche  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %)-Bezugssystem wurde reines TBP mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in einem Koaxialröhrchen verglichen ( $\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  von TBP: + 0,57 ppm).

Die Meßgenauigkeit ( $\pm 0.2$  Hz) liegt über der der Analysenwerte.

Bei den Dodekan-TBP-Gemischen wurde noch die Löslichkeit der Säure in Dodekan <sup>(2a)</sup> berücksichtigt (nur bei Säurekonzentrationen über 6 Mol/l in der wäßrigen Phase). Bei der Angabe des relativen Säure- bzw. Wassergehalts ( $c_{\text{HNO}_3(\text{H}_2\text{O})}/c_{\text{TBP}}$ ) wurde die Dichteänderung der organischen Phase bei der Säureextraktion <sup>(2)</sup> in Betracht gezogen.

#### B. TBP-Dodekan-H<sub>2</sub>O

Die Extraktion von Wasser durch TBP wurde bereits eingehend untersucht. Wie allgemein akzeptiert wird <sup>(3,4)</sup>, lösen sich  $3.59 \pm 0.03$  Mole Wasser im Liter reinem TBP <sup>(5)</sup>, was einem Molverhältnis von 1 : 1 entspricht.

Neben der Verbindung  $\text{TBP}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (6) wird bei niedrigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen auch noch die Verbindung  $2\text{TBP}\cdot\text{H}_2\text{O}$  postuliert (7), besonders bei Verdünnung mit einem inerten Lösungsmittel, wie z.B. Dodekan. Die Bindung des Wassers an das TBP wird dabei durch eine Wasserstoffbrücke zum Phosphoryl-Sauerstoff ( $\text{P}=\text{O}$ ), der als Elektronendonator wirkt, bewerkstelligt, wie durch IR- (5) und KMR-Messungen (7, 8, 9) bewiesen werden konnte. Im KMR-Spektrum zeigt nämlich die Linie der Wasser-Protonen mit zunehmender Konzentration eine Verschiebung nach tieferem Feld gegenüber unendlich verdünntem  $\text{H}_2\text{O}$  in einem inerten Lösungsmittel wie  $\text{CCl}_4$  (1.09 ppm) (10), wie es charakteristisch für Wasserstoffbrückenbindungen ist (11, 12). Allerdings ist die Verschiebung nicht so groß wie in reinem Wasser, wo besonders starke Assoziate vorliegen (4,8 ppm). Im TBP ist die Verschiebung unterhalb von etwa 0.2 Mol-%  $\text{H}_2\text{O}$  praktisch konstant. Bei höherer Konzentration steigt sie schnell (von 2.96 auf 3.66 ppm) (7, 8) x), hervorgerufen durch eine Wechselwirkung der gebundenen Wassermoleküle untereinander unter Ausbildung von linearen und verzweigten Polymeren (8). Bei Verdünnung mit Dodekan wird bei gleichem Molverhältnis  $\text{H}_2\text{O}/\text{TBP}$  die negative Verschiebung geringer, da ein Teil dieser Polymeren aufbricht. Gleichzeitig wird die Stöchiometrie der Verbindung  $\text{TBP}\cdot\text{H}_2\text{O}$  nicht mehr erreicht.

Wie wir fanden, wird das  $^1\text{H}$ -KMR-Spektrum des TBP durch die Reaktion mit Wasser auch noch weiter verändert: das Multipllett der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen wird mit steigender  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration ebenfalls nach tiefem Feld verschoben (Abb. 1). Dies ist der verstärkten elektronegativen Wirkung der  $\text{P}=\text{O}::\text{H}-\text{OH}$  Gruppierung zuzuschreiben. Wegen der großen Entfernung zur Wasserstoffbrückenbindung (5 Bindungen) ist der Effekt jedoch schwach, besonders bei hoher Verdünnungsmittelkonzentration (maximale Verschiebung in reinem TBP ca. 0.03 ppm.)

---

x) Diese Konzentrationsabhängigkeit der Verschiebung wurde zur analytischen Bestimmung von Wasser in TBP verwendet (9).

C. TBP - Dodekan - H<sub>2</sub>O - HNO<sub>3</sub>.

Zwar wurde die Beeinflussung des KMR-Spektrums von TBP und anderen Organophosphor-Verbindungen durch Komplexbildung mit Uranyl-nitrat schon untersucht<sup>(13)</sup>, doch sind uns KMR-Messungen speziell der HNO<sub>3</sub>-Extraktion durch TBP bisher nicht bekannt geworden. Aus den Ergebnissen zahlreicher anderer Arbeiten<sup>(14,15,16)</sup> ist jedoch gesichert, daß sich HNO<sub>3</sub> bei niederer und mittlerer Säurekonzentration als das Monosolvat TBP·HNO<sub>3</sub> löst. Da jedoch die Summe der Molverhältnisse (H<sub>2</sub>O + HNO<sub>3</sub>)/TBP bei hohen TBP-Konzentrationen stets größer als 1 ist, muß der Komplex TBP·HNO<sub>3</sub> teilweise hydratisiert sein. Während der Wassergehalt bis zum Molverhältnis HNO<sub>3</sub>/TBP von etwa 0.2 in reinem TBP zunächst konstant bleibt, in TBP-Alkan-Gemischen sogar ansteigt, wird dann bis etwa 50 Mol-% Säuregehalt das Wasser verdrängt. Da das Säureanion eine stärkere Base als H<sub>2</sub>O ist, kommt es zu keiner Dissoziation unter Bildung von Hydronium-Ionen, wie Leitfähigkeitsmessungen zeigten (im Gegensatz etwa zum System TBP-CCl<sub>4</sub>-HClO<sub>4</sub><sup>(17)</sup>). Steigt das Molverhältnis HNO<sub>3</sub>/TBP über 1, nimmt sowohl der Wasser- wie auch der Säuregehalt wieder zu. Zur Erklärung werden dann gewöhnlich höhere Verbindungen wie 2HNO<sub>3</sub>·TBP, 3HNO<sub>3</sub>·TBP u.s.w. gefordert<sup>(14)</sup>.

D. Meßergebnisse und Diskussion

I. Das Protonensignal von HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O.

Unsere <sup>1</sup>H-KMR-Messungen in drei Versuchsreihen verschiedener TBP-Konzentration (Tab. 1-3) ergaben zunächst einmal das Vorhandensein nur eines einzigen Peaks für die H<sub>2</sub>O - und HNO<sub>3</sub>-Protonen.



Dies bedeutet, daß ein rascher Austausch stattfindet, daß ihre Bindung an das TBP also verhältnismäßig schwach ist (im Gegensatz etwa zu dem entsprechenden System mit einem Amin als Donatormolekül (18,19)). Die Wasserstoffbrücke zwischen  $\text{HNO}_3$  und TBP verursacht eine wesentlich stärkere Verschiebung nach tiefem Feld als die zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und TBP, was ein Hinweis auf die relative Stärke der beiden Wasserstoffbrücken ist. Bei den in Abb. 2 dargestellten Kurven lassen sich deutlich drei Bereiche unterscheiden:

1. Bei niedriger  $\text{HNO}_3$ -Konzentration (bis  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TBP}} \approx 0.25$ ) ein verhältnismäßig steiler Anstieg der Verschiebung; daran anschließend
2. ein Anstieg schwächerer Neigung, der sich durch seine Linearität auszeichnet, und
3. nach Durchlaufen eines Maximums bei  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TBP}} = 0.95-1.0$  eine Abnahme der Verschiebung.

Dieser Kurvenverlauf läßt sich sehr gut mit der oben geschilderten Vorstellung über den Ablauf der  $\text{HNO}_3$ -Extraktion in Einklang bringen: Die verschiedenen Neigungen der ersten beiden Abschnitte sind auf das Wechselspiel der Säure- und Wasser-Konzentration zurückzuführen. Zunächst findet ja bei niedriger Säurekonzentration keine Wasserabnahme gegenüber der mit Wasser gesättigten  $\text{HNO}_3$ -freien TBP-Phase statt; im Gegenteil, mit steigendem Verdünnungsgrad erhöht sich sogar der Wassergehalt in zunehmendem Maße. In den verdünnten Lösungen, in denen noch freies TBP vorliegt, werden also gleichzeitig neue  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Brücken gebildet, während im reinen TBP die Zunahme der Verschiebung nur auf der Bildung von  $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$  beruht.

Der Beginn des linearen Teils fällt nun zusammen mit dem Beginn der starken Wasserabnahme, d.h. hier läuft Reaktion (1) ab, bevorzugt vor der Konkurrenz-Reaktion (2):



Beim Erreichen von  $c_{\text{HNO}_3} / c_{\text{TBP}} = 1$  ist Reaktion (1) abgelaufen, während (2) keine Rolle<sup>3</sup> mehr spielt, d.h. es können keine zusätzlichen Wasserstoffbrücken am Phosphoryl-Sauerstoff gebildet werden. Also findet auch keine weitere Verschiebung nach tiefem Feld mehr statt. Zwar werden der Lösung noch weitere  $\text{HNO}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Protonen zugeführt, denen aber als Donator zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke nur noch freies oder an TBP gebundenes  $\text{H}_2\text{O}$  oder evtl. der Butoxy-Sauerstoff zur Verfügung steht. Die relative Stärke dieser Wasserstoffbrückenbindungen kann zwar aus dem Verschiebungsanteil abgeschätzt werden, doch eine sichere Entscheidung, ob der Butoxy-Sauerstoff beteiligt ist oder nicht, kann erst durch Vergleich mit dem Extraktionsverhalten von Phosphinoxyden, denen dieser Sauerstoff fehlt, getroffen werden<sup>x)</sup>. Ähnliche Untersuchungen über die Extraktion von Lanthaniden durch Triamylphosphat<sup>(20)</sup> deuten jedoch darauf hin, daß der R-O-P-Sauerstoff keine zusätzliche Bindung eingeht.

Versucht man, die experimentell gemessene Gesamtverschiebung quantitativ zu analysieren, so muß man die Beiträge der Protonen in verschiedenen Umgebungen addieren:

$$\delta_{\text{gesamt}} = \delta_1 + \delta_{2a} + \delta_{2b} + \delta_3 + \delta_4$$

---

x) Entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

wobei:

- $\delta_1$  = Verschiebung des an TBP gebundenen  $\text{HNO}_3$  - Protons  
 $\delta_{2a}$  = " " " " "  $\text{H}_2\text{O}$  - Protons  
 $\delta_{2b}$  = " " freien  $\text{H}_2\text{O}$ -Protons der Verbindung  $\text{TBP}\cdot\text{H}_2\text{O}$   
 $\delta_3$  = " der Protonen von "freiem"  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\delta_4$  = " des Protons " "freier"  $\text{HNO}_3$

Nach Einführung der jeweiligen Protonenkonzentration P ergibt sich, wenn:

$$P_{\text{Gesamt}} = p_1 + p_{2a} + p_{2b} + p_3 + p_4$$

$$\delta_{\text{Gesamt}} = \frac{p_1 \cdot \delta_1 + p_{2a} \cdot \delta_{2a} + p_{2b} \cdot \delta_{2b} + 2p_3 \delta_3 + p_4 \cdot \delta_4}{p_1 + p_{2a} + p_{2b} + 2p_3 + p_4}$$

Die einzelnen p-Werte (in Mol/l) lassen sich nun aus den analytisch bestimmten Säure- und Wasser-Konzentrationen der organischen Phase festlegen unter der Annahme, daß nur die Verbindungen  $\text{TBP}\cdot\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{TBP}\cdot\text{HNO}_3$  existieren:

1. Im Bereich  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TBP}} < 1$  tritt  $\text{HNO}_3$  nur an TBP gebunden auf ( $p_1$ ).
2. Gebundenes  $\text{H}_2\text{O}$  ( $p_{2a} + p_{2b}$ ) ergibt sich aus:

$$p_{2a} + p_{2b} = \frac{c}{c_{\text{TBP}}} - p_1, \text{ wobei } p_{2a} = p_{2b}$$

3. "Freies" Wasser ( $2p_3$ ) ist die Differenz aus Gesamt-Wasser und gebundenem Wasser. Bei  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TBP}} > 1$  existiert also nur "freies" Wasser. Das entsprechende gilt für "freie" Säure ( $p_4$ ).

Bei der Festlegung der Teilverschiebungen müssen einige weitere Vereinfachungen und Abschätzungen gemacht werden:

1. Bei den drei Wasseranteilen ( $\delta_{2a}$ ,  $\delta_{2b}$  und  $\delta_3$ ) liegt die Schwierigkeit darin, daß die Extremwerte des jeweiligen Protons genau bekannt sind, nicht aber die tatsächlich vorliegenden Verschiebungen, die noch dazu bei jeder Konzentration wieder anders sind. Es müssen also Schätzungen zwischen den Extremen vorgenommen werden:

$\delta_{2a}$ : Die  $\delta$ -Werte für die Verbindung  $\text{TBP}\cdot\text{H}_2\text{O}$  bei sehr geringer Wasser-Konzentration (ohne Assoziation) mit zunehmendem Verdünnungsgrad sind <sup>(7)</sup> : 2.964, 2.871 und 2.634 ppm (für 100 %, 50 % und 20 % TBP.)

$\delta_{2b}$ : Der  $\delta$ -Wert für das ungebundene  $\text{H}_2\text{O}$ -Proton liegt zwischen 1.09 ppm bei unendlicher Verdünnung im inerten Lösungsmittel <sup>(10)</sup> und 4.8 ppm bei völliger Assoziation im reinen Wasser ( $\delta_3$ ). Da diese Werte nicht allzusehr auseinander liegen und im Vergleich zu den  $\text{HNO}_3$ -Werten ziemlich klein sind, macht man, besonders im Bereich höherer  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen keinen großen Fehler, wenn man die drei Wasseranteile  $p_{2a}$ ,  $p_{2b}$  und  $p_3$  zusammenfaßt und einen Mittelwert  $\delta_2 = 4$  ppm annimmt.

2.  $\delta_1$  kann nicht direkt gemessen werden, da die Verbindung  $\text{TBP}\cdot\text{HNO}_3$  wasserfrei nicht existent ist. Durch Abzug des  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteils kommt man jedoch zu einem Schätzwert von ca. 20 ppm.

3. Unter diesen Annahmen erhält man im Bereich  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TBP}} > 1$  für die Protonen von "freiem"  $\text{H}_2\text{O}$  und "freier"  $\text{HNO}_3$  einen mittleren Wert von  $\delta_{3,4} = 5$  ppm. Dieser Wert liegt sehr nahe bei den  $\delta$ -Werten von Protonen-Assoziaten wie Wasser (im Gegensatz zu den wesentlich höheren Werten bei dissoziierten Säure-Wasser-Gemischen <sup>(21,22)</sup>, was als ein Hinweis dafür

zu werten ist, daß die "freie" Säure entweder nur physikalisch gelöst ist und keine Bindungen mit den Alkoxy-Sauerstoffen eingeht, oder daß diese Bindungen recht schwach sind.

Im Bereich  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TBP}} < 1$  lassen sich so die experimentellen Verschiebungen näherungsweise durch folgende Beziehung wiedergeben:

$$\delta_{\text{ges.}} = \frac{20 p_1 + 2 p_{2,3} \cdot 4}{p_1 + 2 p_{2,3}}$$

Im Bereich  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TBP}} > 1$  gilt folgende erweiterte Form:

$$\delta_{\text{ges.}} = \frac{20 p_1 + 8 p_{2,3} + 5 p_4}{p_1 + 2 p_{2,3} + p_4}$$

Bei einem Vergleich der nach diesen Formeln für alle Meßpunkte errechneten mit den experimentellen Werten zeigt sich nun folgendes: der Fehler von 80 % aller Punkte liegt zwischen + 11 und - 10 %, die Extremwerte betragen + 18 und - 15 %. Es handelt sich offensichtlich um einen Fehler systematischer Art, da er an beiden ausgezeichneten Punkten ( $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TBP}} = 0,25-0,35$  und 1.0) seinen Gang umkehrt. Hier kommt zum Ausdruck, daß die getroffenen Vereinfachungen, vor allem der für alle Meßpunkte gleiche Mittelwert der  $\text{H}_2\text{O}$ -Protonen den wirklichen Verhältnissen nur beschränkt gerecht wird. Es ist klar, daß diese Ungenauigkeit zu groß ist, um auf der Methode ein Analysenverfahren für Salpetersäure in TBP-Lösungen aufzubauen.

## II. Das Protonensignal der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe

Wie Abb. 3 zeigt, erfahren die  $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen wie bei der Addition von  $\text{H}_2\text{O}$  eine Verschiebung nach tieferem Feld, die wie dort durch die verstärkte Elektronegativität des Phosphoryl-Sauerstoffs

zu erklären ist. Der Effekt ist auch hier wegen der großen Entfernung schwach, jedoch stärker als bei der  $H_2O$ -Extraktion (ca. 0.08 ppm). Interessant ist jedoch folgende Erscheinung:

Bei  $c_{HNO_3}/c_{TBP} = 1$  erfolgt keine Sättigung, wie es eigentlich zu erwarten wäre, sondern die Verschiebung nimmt weiter zu, ohne daß ein deutlicher Knick zu erkennen wäre. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß die  $\alpha-CH_2$  Protonen noch von einer anderen Seite her beeinflußt werden. Falls man die Butoxy-Sauerstoffe als Donatoren für die überschüssige Säure ausschließen will, dann bleibt nur noch eine Wechselwirkung mit der Solvathülle übrig (Lösungsmittelleffekt).

### III. Das $^{31}P$ -Signal

Die Abhängigkeit der Verschiebung der  $^{31}P$ -Resonanz von der  $HNO_3$ -Konzentration ist in Abb. 4 dargestellt. Die Größe der Verschiebung des  $HNO_3$ -Addukts gegenüber dem freien TBP (2 ppm) überrascht dabei etwas in Anbetracht der Angabe von Burdett und Burger<sup>(13)</sup>, wonach das Uranyl-Addukt von Triäthylphosphat gegenüber dem freien TÄP nur eine Verschiebung von 0.7 ppm aufweist.

Die Tatsache, daß die Verschiebung im Gegensatz zur  $^1H$ -Resonanz nach hohem Feld geht, ist dagegen in vollem Einklang mit den Erwartungen: wie von der Kernresonanz des vierbindigen Phosphors bekannt ist<sup>(23)</sup>, ist die Abschirmung des Phosphors eine Funktion des  $\pi$ -Charakters seiner Bindungen, hier der  $P=O$  wie auch der  $P-OR$  Bindungen. Dieser ist wiederum umso größer, je elektronegativer die Substituenten sind. Die negative Verschiebung der Protonenresonanz deuteten wir nun gerade mit der erhöhten Elektronegativität der  $P=O--H-NO_3$  Gruppierung.

Den Erwartungen entspricht auch völlig der Knick in der Verschiebungskurve bei  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TBP}} = 1$ , wodurch eine weitere Bestätigung dafür gegeben ist, daß über die Zusammensetzung der Verbindung  $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$  hinaus keine starke Wechselwirkung des TBP mit anderen Molekülen in unmittelbarer Nähe des Phosphors stattfindet.

Interessant ist jedoch der Befund, daß der Wassergehalt des TBP die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz praktisch nicht beeinflusst:

während sich mit  $\text{H}_2\text{O}$  gesättigtes TBP von reinem TBP nur um 1.5 Hz (= 0.04 ppm) unterscheidet, wurde für das (20 %) TBP-Dedekane Gemisch in beiden Fällen sogar exakt dieselbe Verschiebung gemessen.

Offensichtlich verändert das  $\text{H}_2\text{O}$  die  $\pi$ -Elektronendichte am P-Atom nur ganz unwesentlich. Das hat zur Folge, daß die  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung im Bereich bis  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TBP}} = 1$  eine lineare Funktion der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration ist. Wie Abb. 4 zeigt, ist dies für die verdünnte Lösung auch recht gut erfüllt, während beim 100 %-igen TBP kleinere Abweichungen von der Linearität auftreten.

Im Prinzip hat man hier also eine analytische Bestimmungsmethode für  $\text{HNO}_3$  in verdünnten TBP-Lösungen in der Hand. Wie eine Fehlerbetrachtung zeigt, könnte die Genauigkeit sogar recht befriedigend sein: bei einem zur Verfügung stehenden Frequenzbereich von ca. 70 Herz und einer Meßgenauigkeit von  $\pm 0.2$  Herz wäre der Fehler bei mittleren und hohen  $\text{HNO}_3$ -Gehalten  $\leq 2$  %; nur bei niedrigen  $\text{HNO}_3$ -Gehalten ( $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TBP}} \leq 0.1$ ) würde er auf ca. 10 % ansteigen. Da jedoch, wie schon erwähnt (13), die Extraktion von Metallen wie Uran die  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung des TBP ebenfalls beeinflusst, sogar in der entgegengesetzten Richtung, sind einem Ausbau der Methode von vornherein Grenzen gesetzt.

### Zusammenfassung

Es wird der Einfluß der Extraktion von  $H_2O$  und  $HNO_3$  durch TBP und TBP-Dodekan Gemische auf die chemische Verschiebung der Linien folgender Kerne im KMR-Spektrum des TBP verfolgt:

1. Des Wasserstoffbrückenprotons des Addukts  $TBP \cdot HNO_3(H_2O)$ ;
2. Der Protonen der  $\alpha-CH_2$ -Gruppe;
3. Des P-Atoms.

Die Ergebnisse bestätigen das Vorliegen der Verbindung  $TBP \cdot HNO_3$  und stehen damit im Einklang mit den Resultaten anderer Meßmethoden.

Während die chemische Verschiebung der Linie des Wasserstoffbrückenprotons wegen schnellen Austausches einen Mittelwert darstellt, der sich aus mehreren Anteilen zusammensetzt, die nur näherungsweise erfaßt werden können, ist die  $^{31}P$ -Verschiebung eine lineare Funktion der  $HNO_3$ -Konzentration.

Die  $^{31}P$ -Kernresonanz bietet somit die Möglichkeit einer analytischen Bestimmung von  $HNO_3$  in verdünnten TBP-Lösungen.

### Anerkennung

Herrn Prof. F. Baumgärtner danken wir für die Anregung dieser Arbeit, Herrn Dr. W. Ochsenfeld für wertvolle Hinweise. Den Herren E. Kuhn und P. Dreßler schulden wir Dank für die Ausführung der Verteilungsversuche und Analysen, Herrn W. Troye für die Durchführung eines Teils der KMR-Messungen.



Literatur

1. Guter Überblick z.B. bei: Y. Marcus, Chem. Rev. 63, 139 (1963)
- 2.a) N.M. Adamskii, S.M. Karpacheva, I.N. Mel'nikov, A.M. Rozen, Radiokhimiya 2, 13 (1960)  
b) C.M. Slansky in: Progr. Nucl. En. Ser. III, Process Chemistry, Vol. 2 (F.R. Bruce, J.M. Fletcher, H.H. Hyman, Eds.), Pergamon London 1958
3. J.W. Roddy, J. Mrochek, J. inorg. nucl. Chem. 28, 3019 (1966)
4. W. Davis, Jr., H.J. deBruin, ibid. 26, 1069 (1964)
5. C.J. Hardy, D. Fairhurst, H.A.C. McKay, A.M. Willson, Trans. Farad. Soc. 60, 1626 (1964)
6. B.M. Vdovenko, L.M. Belov, A.A. Chaikorskii, Radiokhimiya 1, 439 (1959)
7. S. Nishimura, C.H. Ke, N.C. Li, J. Am. Chem. Soc. 90, 234 (1968)
8. E. Bullock, D.G. Tuck, Trans. Far. Soc. 59, 1293 (1963)
9. B.B. Murray, R.C. Axtmann, Anal. Chem. 31, 450 (1959)
10. N. Muller, P. Simon, J. Phys. Chem. 71, 568 (1967)
11. T.F. Lin, S.D. Christian, H.E. Affsprung, J. Phys. Chem. 69, 2980
12. F. Takahashi, N.C. Li, J. Am. Chem. Soc. 88, 1117 (1966)
13. J.L. Burdett, L.L. Burger, Canad. J. Chem. 44, 111 (1966)

14. K. Alcock, S.S. Grimley, T.V. Healy, J. Kennedy, H.A.C. McKay, Trans. Farad. Soc. 52, 52, 39 (1956)
15. V.V. Fomin, E.P. Maiorova, J. inorg. Chem. (USSR) 3, 404 (1958)
16. V.B. Shevchenko, N.S. Portiskii, A.S. Solovkin, I.V. Shilin, K.P. Lunichkina, Z.N. Tsvetkova, J. Inorg. Chem. (USSR) III, 2109 (1958)
17. D.C. Whitney, R.M. Diamond, J. Phys. Chem. 67, 209 (1963)
18. W.E. Keder, A.S. Wilson, Nucl. Sci. Engn. 17, 287 (1963)
19. W. Knoch, J. inorg. nucl. Chem. 27, 2075 (1965)
20. T.H. Siddall, III, W.E. Stewart, D.G. Karraker, Inorg. Nucl. Chem. Letters 3, 479 (1967)
21. H.S. Gutowsky, A. Saika, J. Chem. Phys. 21, 1688 (1953)
22. G.C. Hood, O. Redlich, C.A. Reilly, J. chem. Phys. 22, 2067 (1954)
23. J.R. Van Wazer, J.H. Letcher in: <sup>31</sup>P Nuclear Magnetic Resonance, Interscience Publ., New York, London, Sydney (1967).

Tab. 1: System TBP (100 %) - HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O; chemische Verschiebung der <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-Resonanz.

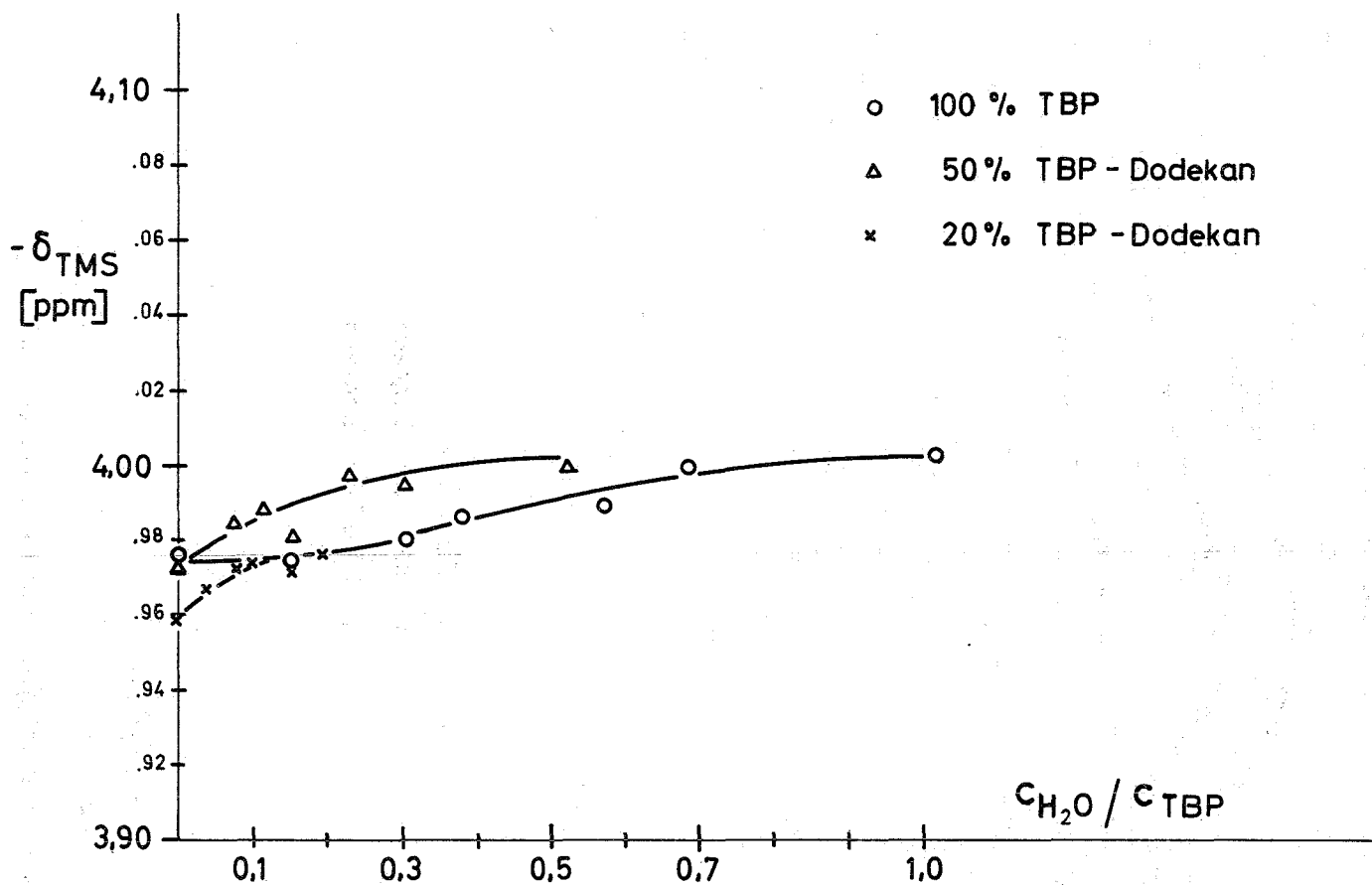
HNO <sub>3</sub> -Konz. organ.Phase		H <sub>2</sub> O-Konz. organ.Phase	Chem.Verschiebung, δ(ppm)		
(Mol/l)	c <sub>HNO<sub>3</sub></sub> /c <sub>TBP</sub>	(Mol/l)	<sup>1</sup> H, bez.auf TMS	<sup>31</sup> P	
			H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	α-CH <sub>2</sub>	bez.auf 85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
-	-	3.52	- 3.66	-4.003	+ 0.60
0.20	0.07	3.56	- 4.49	-3.994	-
0.26	0.09	-	- 4.73	-4.027	-
0.46	0.14	3.42	- 5.40	-4.006	+ 0.83
0.70	0.21	3.27	- 6.17	-4.021	-
0.77	0.23	3.33	- 6.55	-4.029	-
0.95	0.28	-	- 7.06	-4.019	-
1.28	0.38	-	- 8.04	-4.030	+ 1.13
1.34	0.40	3.01	- 8.10	-4.012	+ 1.33
1.62	0.48	2.85	- 8.86	-4.024	+ 1.57
1.96	0.59	2.34	- 9.64	-4.026	+ 1.76
2.07	0.63	-	-10.07	-4.030	-
2.30	0.70	2.03	-10.44	-4.036	+ 1.98
2.79	0.83	1.54	-11.53	-4.039	+ 2.30
2.99	0.87	1.34	-11.94	-4.048	+ 2.43
3.16	0.91	1.08	-12.20	-4.058	+ 2.48
3.48	1.03	1.10	-12.30	-4.051	+ 2.50
3.69	1.08	1.11	-12.23	-4.061	+ 2.49
3.91	1.14	1.23	-12.09	-4.074	+ 2.42
4.30	1.29	1.28	-11.89	-4.082	+ 2.37

Tab. 2: System TBP (50 %)-Dodekan- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ , chemische Verschiebung der  $^1\text{H}$ -Resonanz.

HNO <sub>3</sub> -Konz. organ. Phase		H <sub>2</sub> O-Konz. organ. Phase	Chem. Verschiebung, $\delta$ (ppm) $^1\text{H}$ , bez. auf TMS	
(Mol/l)	$c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TBP}}$	(Mol/l)	H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>
-	-	0.96	- 3.36	-3.999
0.144	0.088	-	- 5.00	-4.013
0.27	0.158	1.07	- 6.17	-4.010
0.424	0.242	-	- 7.20	-4.023
0.58	0.332	1.03	- 8.30	-4.019
0.80	0.460	0.95	- 9.44	-4.028
1.08	0.626	0.80	-10.81	-4.036
1.24	0.720	0.60	-11.82	-4.038
1.42	0.818	0.46	-12.40	-4.042
1.61	0.905	0.35	-13.39	-4.051
1.69	0.955	0.31	-13.56	-4.063
1.76	1.02	0.28	-13.58	-4.060
1.85	1.08	0.37	-13.46	-4.063
2.00	1.17	0.40	-13.18	-4.078
2.15	1.27	0.63	-12.95	-4.062
2.39	1.42	0.65	-12.73	-4.078

Tab. 3: System TBP (20 %)-Dodekan-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O; chemische Verschiebung der <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P- Resonanz

HNO <sub>3</sub> -Konz. organ. Phase		H <sub>2</sub> O-Konz. organ. Phase	Chem. Verschiebung, δ (ppm)		
(Mol/l)	c <sub>HNO<sub>3</sub></sub> /c <sub>TBP</sub>	(Mol/l)	<sup>1</sup> H, bez. auf TMS		<sup>31</sup> P bez. auf 85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
			H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub>	α-CH <sub>2</sub>	
-	-	0.20	- 2.94	-3.976	+ 0.494
0.05	0.072	-	- 4.78	-3.978	-
0.12	0.166	0.28	- 6.75	-3.983	+ 0.83
0.19	0.260	-	- 7.99	-3.989	-
0.27	0.376	0.275	- 9.33	-4.008	+ 1.28
0.34	0.474	0.24	-10.15	-4.012	+ 1.47
0.40	0.556	0.22	-11.09	-4.014	+ 1.62
0.50	0.701	0.17	-12.47	-4.028	+ 2.02
0.63	0.883	0.11	-14.08	-4.043	+ 2.36
0.72	1.02	0.15	-14.22	-4.042	+ 2.65
0.73	1.03	0.11	-14.24	-4.050	+ 2.64
0.74	1.04	0.10	-14.21	-4.043	+ 2.64
0.79	1.12	0.11	-14.00	-4.059	+ 2.62
0.84	1.19	0.14	-13.87	-4.061	+ 2.62
0.91	1.30	0.20	-13.59	-4.068	+ 2.59
1.04	1.49	0.21	-13.29	-4.079	-



**Abb.1:** System TBP - Dodekan - H<sub>2</sub>O

Die chemische Verschiebung der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen in Abhängigkeit von der H<sub>2</sub>O-Konzentration

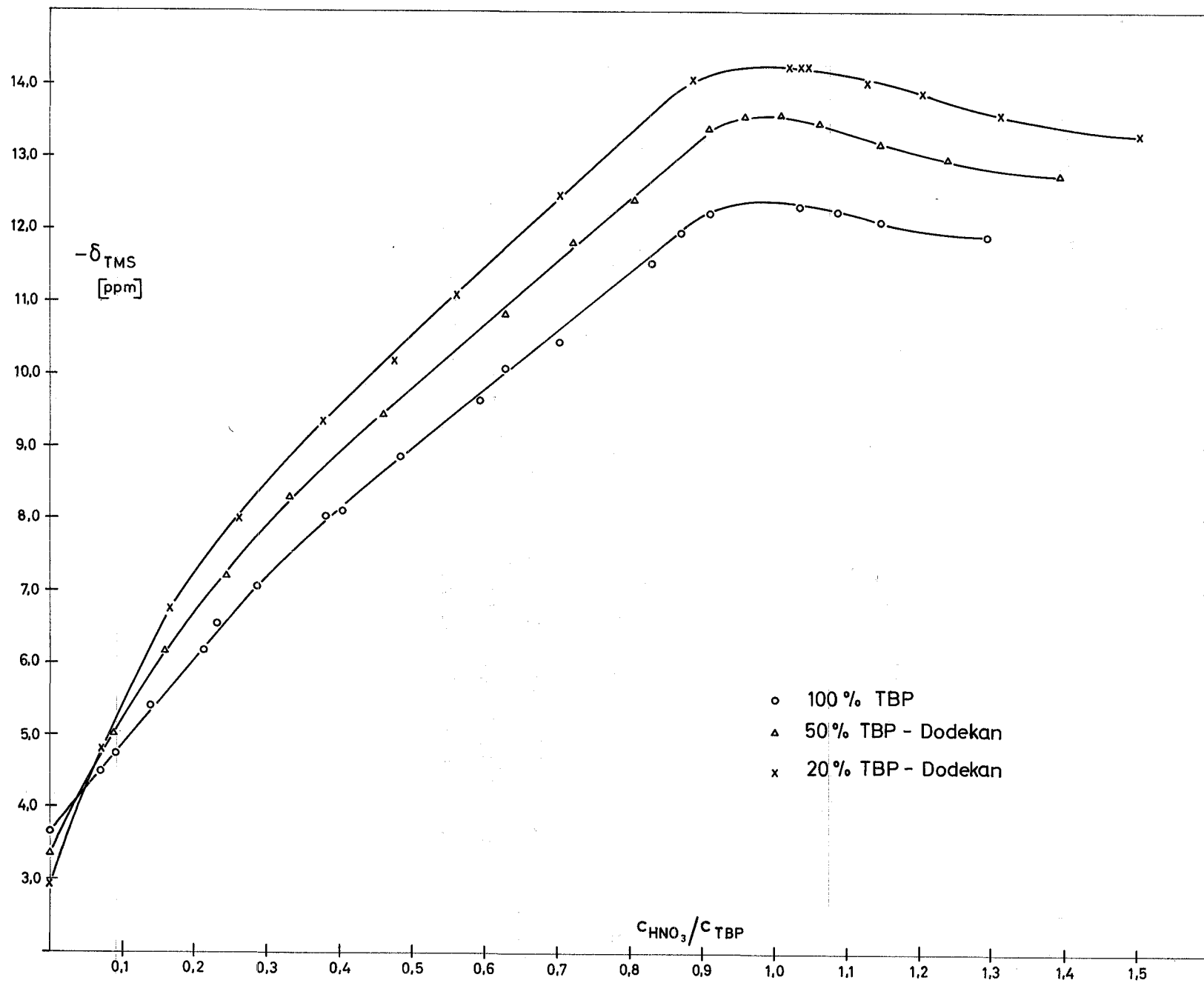
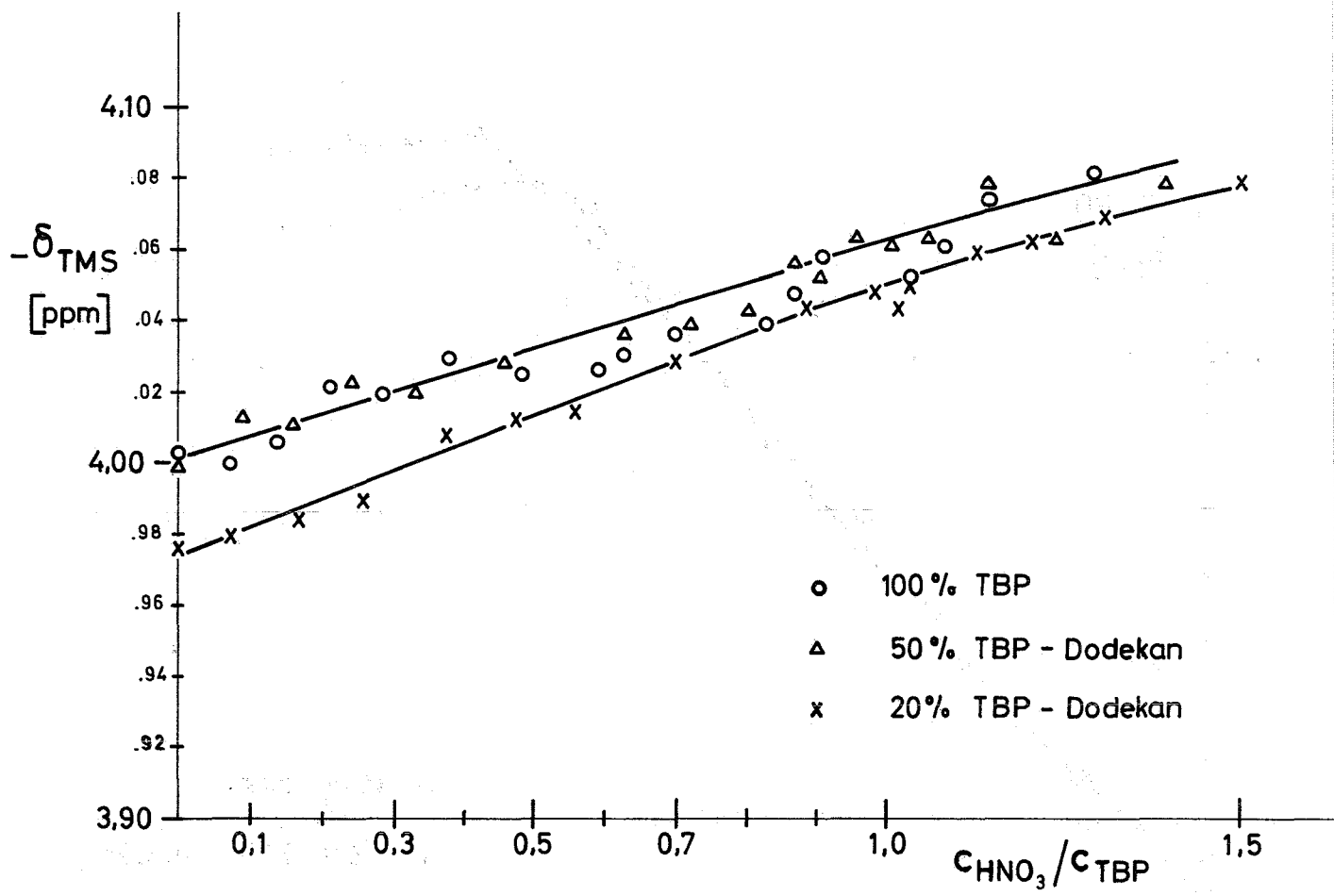
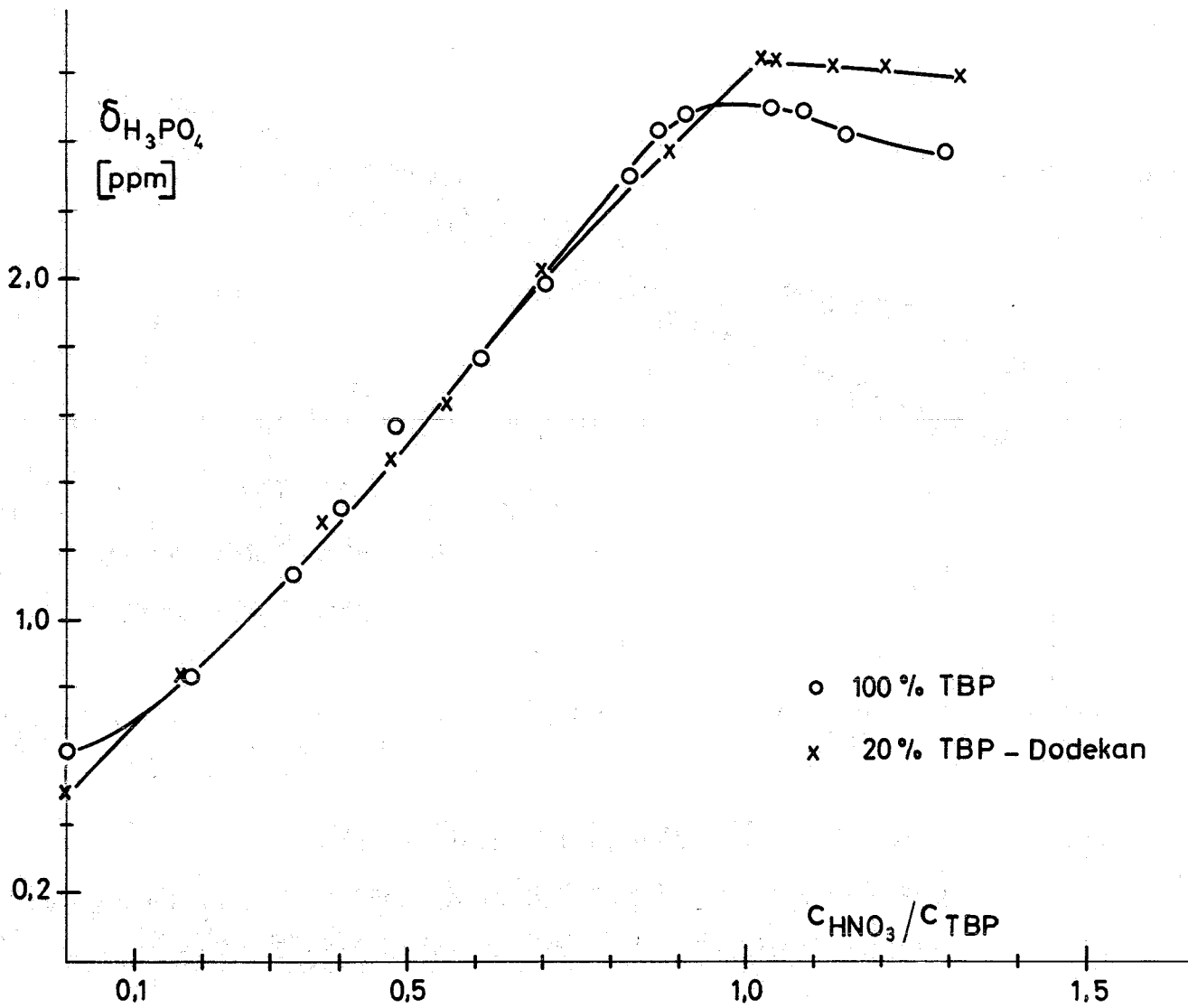


Abb.2 : Die chemische Verschiebung der  $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$  - Protonen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration



**Abb. 3:** System TBP - Dodekan - H<sub>2</sub>O - HNO<sub>3</sub>  
 Die chemische Verschiebung der α - CH<sub>2</sub>-Protonen  
 in Abhängigkeit von der HNO<sub>3</sub>-Konzentration





**Abb.4:** Die chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration