

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Mai 1969

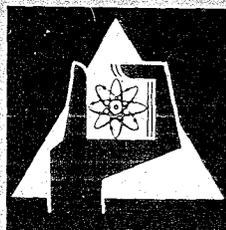
KFK 958

Institut für Heiße Chemie

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

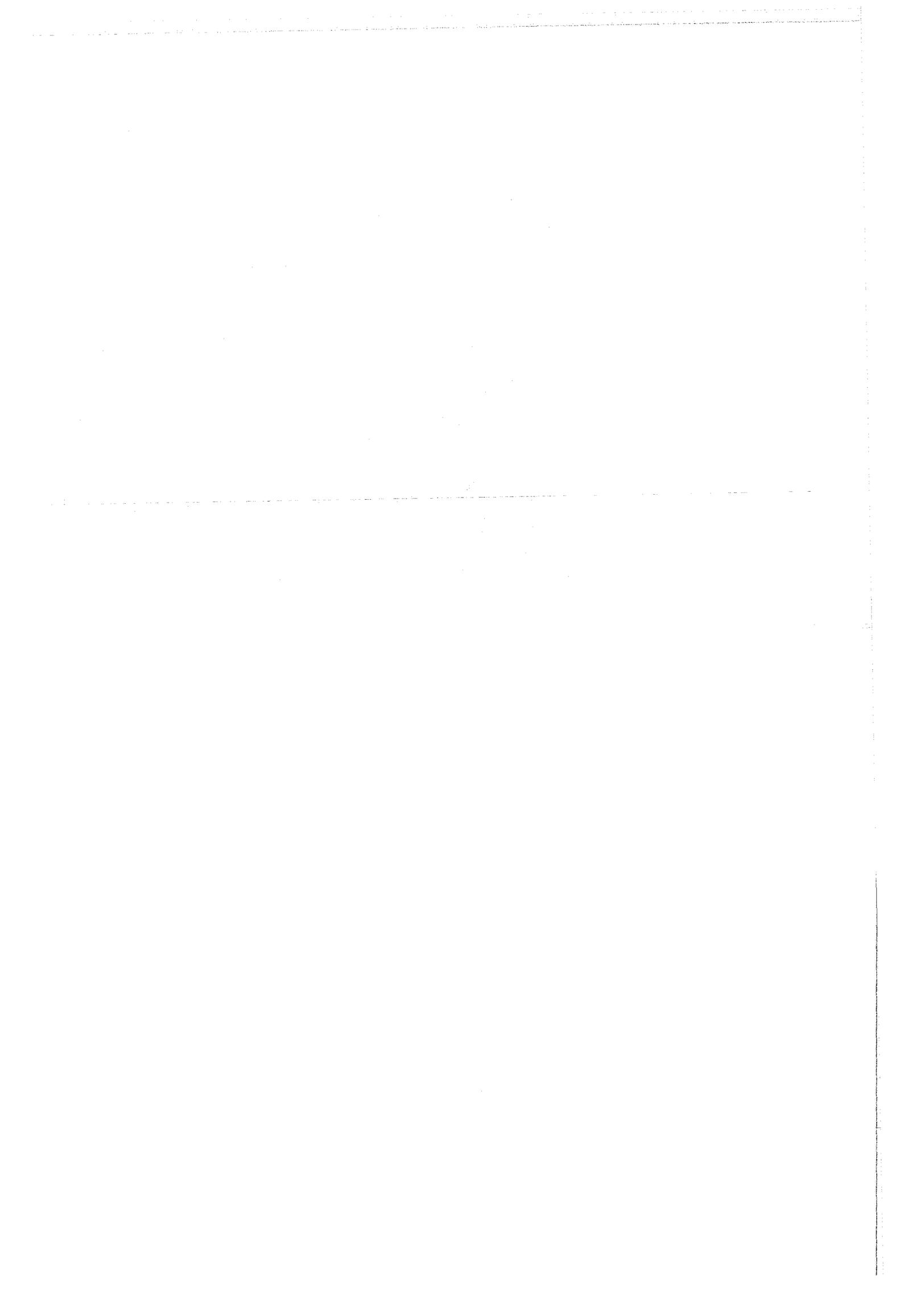
III. Die Extraktion von  $\text{HNO}_3$  und Uranylнитrat durch Trioctylphosphinoxid

R. v. Ammon, P. Dressler, W. Troye



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



Mai 1969

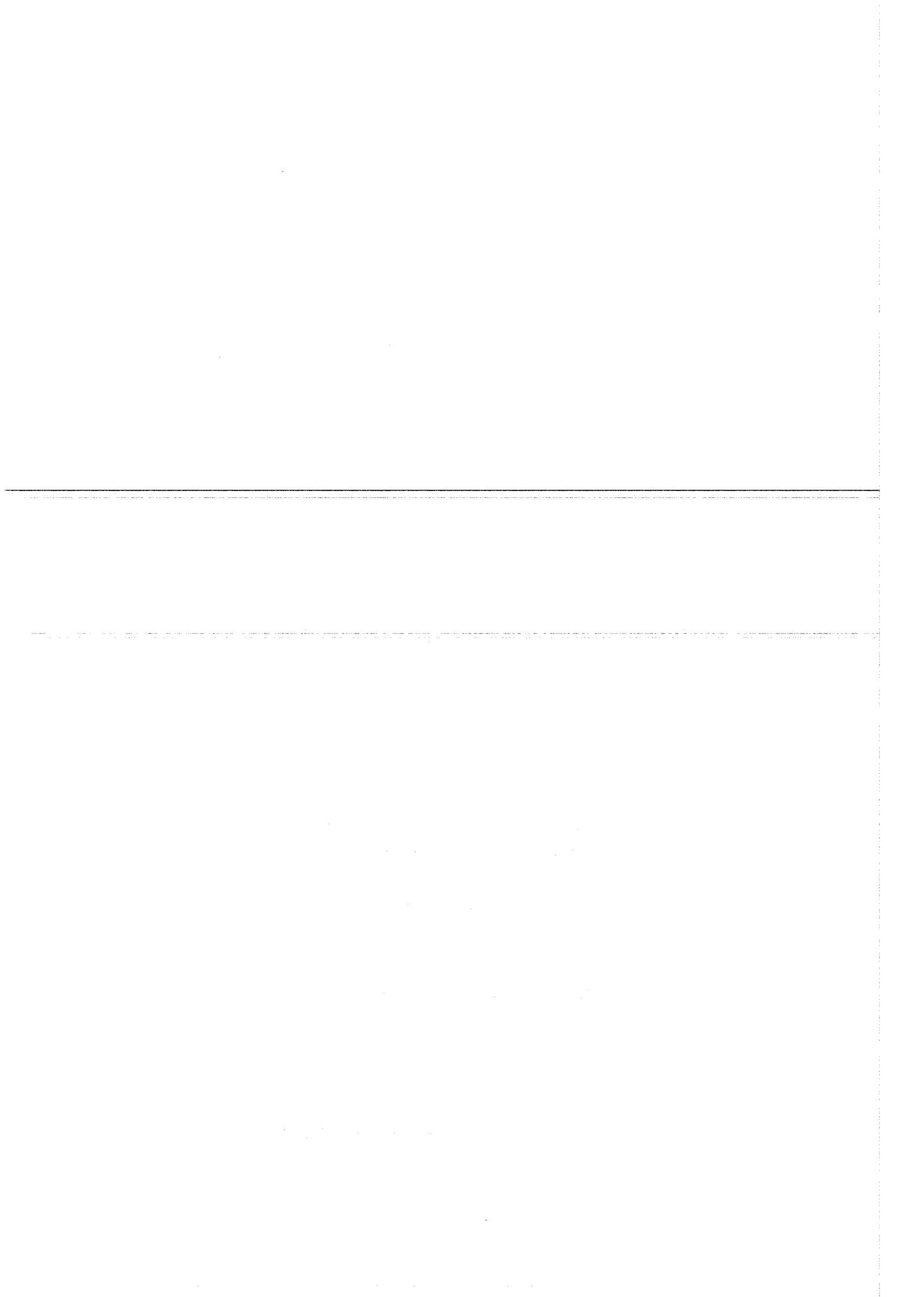
KFK-958

Institut für Heiße Chemie

$^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -KMR-Untersuchungen der Extraktionseigenschaften von Organophosphorverbindungen.  
III. Die Extraktion von  $\text{HNO}_3$  und Uranylнитrat durch Trioctylphosphinoxid.

R. v. Ammon, P. Dressler und W. Troye

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
<u>Einleitung</u>	1
A. Experimentelles	1
B. Das System TOPO - H <sub>2</sub> O	2
C. Das System TOPO - HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O	4
<hr/>	
1. Die HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O - Protonen	4
2. Das Phosphoratom	7
D. Das System TOPO-UN - HNO <sub>3</sub> - H <sub>2</sub> O	10
1. Die α-CH <sub>2</sub> - Protonen	10
2. Das Phosphoratom	12
3. Die HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O - Protonen	13
Zusammenfassung	13
Literaturverzeichnis	19 - 20
Tabellen	21 - 23

In zwei vorangegangenen Arbeiten (1, 2) berichteten wir über die Ergebnisse von kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen in den Systemen, die bei der Extraktion von  $\text{HNO}_3$  und Uranyl-nitrat (UN) durch Tri-n-Butylphosphat (TBP) vorliegen. TBP ist ein Extraktionsmittel von relativ geringer Basizität. Es war nun von Interesse, diese Daten mit einer stärker basischen Substanz zu vergleichen. Da außerdem noch die Frage offen geblieben war, wie weit die Ester-Sauerstoffe zusätzlich zum Phosphoryl-Sauerstoff, dem eigentlichen Zentrum der Komplexbildung eine Rolle bei der Extraktion spielen, wählten wir ~~für eine vergleichende Versuchsreihe eine Organophosphorver-~~bindung, der diese Sauerstoffe fehlen, nämlich ein Trialkylphosphinoxid. Wegen seiner verschiedenen Vorzüge, wie große Stabilität, gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, dagegen zu vernachlässigende Löslichkeit in der wäßrigen Phase bot sich hierfür das Tri-n-Octylphosphinoxid (TOPO) an, das deswegen auch schon häufige Anwendung, vor allem in der analytischen Chemie (5) gefunden hat.

#### A. Experimentelles

Wir verwendeten das Handelsprodukt von Merck (zur Extraktionsanalyse) ohne weitere Reinigung. Lösungsmittel war Benzol, die Konzentration des TOPO durchweg 1-molar. Diese hohe Konzentration erschien uns wünschenswert, um die verhältnismäßig unempfindlichen  $^{31}\text{P}$ -Messungen zu erleichtern. Aus diesem Grunde wählten wir wegen seiner guten Lösungseigenschaften auch Benzol als Lösungsmittel. Bei der Diskussion der Extraktionsdaten ist daher im Auge zu behalten, daß wir es keineswegs mit thermodynamisch idealen Systemen zu tun haben. Die Verteilungsversuche wurden wie beschrieben (1) durchweg bei Raumtemperatur ausgeführt. Bei den Uran-Verteilungen war die Säurekonzentration jeweils 0.1-molar.

Die Zusammensetzung der organischen Phase wurde wie folgt bestimmt: das Wasser nach Karl Fischer (dead-stop Methode); die Säure mittels Titration, und das Uran röntgenfluoreszenzspektrometrisch. Bei der Bestimmung des Wasser- und des Säuregehalts wurde deren Löslichkeit in Benzol gemäß Angaben von Duyckaerts und Goffart (3), die sich mit eigenen Messungen gut decken, berücksichtigt.

Die  $^1\text{H}$ -KMR-Messungen wurden wie beschrieben bei 90 MHz, die  $^{31}\text{P}$ -Messungen bei 36.46 MHz und der Temperatur des Geräts ( $33^\circ\text{C}$ ) vorgenommen. Innerer Standard war in beiden Fällen das Benzolsignal. Wie üblich wurden die Protonendaten dann auf

TMS, die Phosphordaten auf  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85 %) bezogen.

Die KMR-Ergebnisse ( $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Protonen-,  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Protonen- und  $^{31}\text{P}$ -Resonanz) sind zusammen mit den Analysendaten ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  und UN) in den Tabellen 1 - 3 zusammengestellt.

#### B. Das System TOPO- $\text{H}_2\text{O}$

Die Phosphinoxide sind wesentlich stärkere Elektronendonatoren als die anderen Organophosphorverbindungen wie Phosphinate, Phosphonate und Phosphate (4). Dies zeigt sich schon bei der Extraktion von Wasser. Im Vergleich zum TBP, das als schwächere Base als  $\text{H}_2\text{O}$  dieses maximal bis zur Verbindung  $\text{TBP}\cdot\text{H}_2\text{O}$  aufnimmt (1), können TOPO-Lösungen auf Grund ihrer größeren Basizität wesentlich mehr Wasser binden.<sup>x)</sup>(6) Nach Duyckaerts und Goffart (3) ist das bei Sättigung vorliegende Verhältnis  $c_{\text{H}_2\text{O}}/c_{\text{TOPO}}$  stark vom Verdünnungsgrad abhängig und erreicht bei 1.25 molaren Lösungen von Tributylphosphinoxid (TBPO) in Benzol Werte um 2.0. Unsere für die 1 molaren TOPO-Lösungen erreichten Sättigungswerte liegen knapp unter 1.5 Molen  $\text{H}_2\text{O}$  (Tab. 1). Anders als beim TBP kann hier

<sup>x)</sup> Die Angabe von White und Ross (5), wonach TOPO in Cyclohexan nur eine vernachlässigbare Hydratation zeigt, ist wohl irrig.

also nicht ein eindeutiger Rückschluß auf die Zusammensetzung eines der gebildeten Komplexe vorgenommen werden.

Auch die Kernresonanzdaten sind weniger eindeutig als beim TBP. So ist einmal die Lage der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen völlig unabhängig vom Wassergehalt; dies überrascht, da der Abstand zum Komplexbildungszentrum sogar um eine Bindung kürzer als beim TBP ist, wo wir sehr wohl eine wenn auch schwache Abhängigkeit beobachteten (1). Auf der anderen Seite reagiert die <sup>31</sup>P-Resonanz durch eine Verschiebung nach tiefem Feld ungewöhnlich empfindlich auf den Wassergehalt (Abb. 1), während wir beim TBP praktisch keinen Effekt feststellten (1).

Nur die Resonanz der H<sub>2</sub>O-Protonen verschiebt sich um einen vergleichbaren Betrag wie beim TBP nach tiefem Feld (Abb. 2), was zu erwarten war, da diese Protonen in beiden Fällen dieselben Wasserstoffbrücken bilden. Wie beim TBP ist auch hier der Verschiebungsbetrag bei niedrigen Wasserkonzentrationen konstant, da in diesem Bereich nur eine Komplex-Spezies vorliegt, die untereinander noch keine Assoziante bildet. Erst bei höheren Konzentrationen steigen die  $\delta$ -Werte an, da es entweder zur Polymerisation über die noch freien OH-Protonen oder zur Bildung neuer Verbindungen in der Lösung kommt. Da die <sup>31</sup>P-Kurve im gleichen Konzentrationsbereich denselben starken Anstieg zeigt (Abb. 1), nehmen wir an, daß der zweite Fall überwiegt, d.h. daß mehrere Komplex-Spezies mit verschiedenen  $\delta$ -Werten existieren, deren zu jeder H<sub>2</sub>O-Konzentration gehörendes Gleichgewicht eine jeweils andere Misch-Verschiebung verursacht. Um welche Komplexe es sich dabei handelt, ist anhand der KMR-Daten allein nicht zu entscheiden. Da die Haupt-Unstetigkeit beider Kurven in der Gegend von 0,5 Molen H<sub>2</sub>O liegt, kann nur vermutet werden, daß ein 2:1-Addukt (2TOPO.H<sub>2</sub>O) die erste ge-

bildete Verbindung ist, während anschließend die wesentlich stabilere 1:1-Verbindung zum Zuge kommt. Da beim Molverhältnis 1.0 noch keine Sättigung erreicht ist, muß natürlich auch noch eine höhere Verbindung, evt.  $\text{TOPO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  existieren.

### C. Das System $\text{TOPO-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

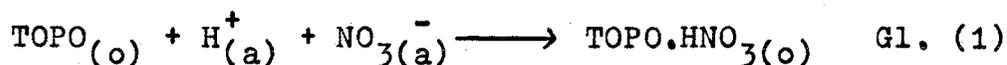
Von verschiedenen Autoren wurde die Reaktion von TBPO oder TOPO mit  $\text{HNO}_3$  an Hand von Verteilungsexperimenten sehr eingehend untersucht (3, 7-9). Eine 1:1-Verbindung des Phosphin-oxids mit  $\text{HNO}_3$  wurde dabei übereinstimmend nachgewiesen. Duyckaerts und Goffart (3, 9) kamen außerdem zu dem Schluß, daß auch der Komplex  $\text{TBPO} \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  existieren müsse. Für beide Verbindungen konnten sie scheinbare Stabilitätskonstanten angeben:  $K'_1 = 17.5 \pm 1 (1/M)^2$  und  $K'_2 = (2.7 \pm 0.5) \cdot 10^{-3} (1/M)^2$ . Die Länge der Alkylketten soll diese Werte beim Übergang von TBPO zu TOPO kaum beeinflussen, so daß wir diese Ergebnisse als Grundlage zur Deutung unserer KMR-Messungen im TOPO-System heranziehen dürfen.

Wie schon im Fall der  $\text{H}_2\text{O}$ -Extraktion wird die Lage der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen auch von der Adduktbildung des TOPO mit  $\text{HNO}_3$  nur sehr geringfügig beeinflusst, so daß wir uns auf die Diskussion der Resonanz der  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Protonen und des Phosphors beschränken können.

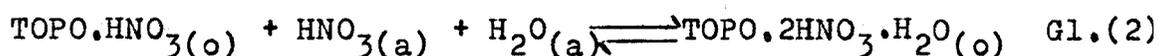
#### 1. Die $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Protonen

Die Konzentrationsabhängigkeit dieser  $^1\text{H}$ -Resonanz (Abb. 3) ist in ihrem Verlauf der schon beim TBP gefundenen (1) sehr ähnlich, jedoch treten die dort diskutierten Merkmale wegen der größeren Stabilität der gebildeten Komplexe hier noch deutlicher in Er-

scheinung: Exakt beim Molverhältnis  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TOPO}} = 1.0$  zeigt sich ein sehr scharfer Knick, der die Bildung des stöchiometrischen Komplexes  $\text{TOPO} \cdot \text{HNO}_3$  nach Gleichung (1) anzeigt. Danach fällt die Kurve ab,



um in der Nähe des Molverhältnisses  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TOPO}} = 2$  einen zweiten, schwächeren Knick anzudeuten. Dieser wäre dem von Duyckaerts (3) diskutierten Addukt  $\text{TOPO} \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nach Gleichung (2) zuzuordnen:



Duyckaerts begründete die Formulierung dieses Komplexes vor allem mit der von ihm gemessenen Zunahme des  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalts der organischen Phase im Bereich  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TOPO}} > 1$ . In unseren Analysendaten (Tab. 2) tritt dieser Anstieg nicht in Erscheinung, da die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen in einem so niedrigen Bereich liegen, daß eine genaue Angabe mit unserer Meßmethode unmöglich war.

Auch beim TBP werden höhere Komplexe mit  $\text{HNO}_3$  diskutiert, wie  $\text{TBP} \cdot 2\text{HNO}_3$  (10) oder  $\text{TBP} \cdot 3\text{HNO}_3$  (11). Um die Frage nach der Art der Bindung des zweiten  $\text{HNO}_3$ -Moleküls an das TBP zu klären, versuchten wir, die Teilbeiträge  $\delta_i$  der verschiedenen Protonenspezies zur Gesamtverschiebung  $\delta_{\text{Ges}}$  abzuschätzen (1). Tun wir dasselbe im TOPO-System, so erhalten wir im Bereich  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TOPO}} < 1$  folgende empirische Formel (Gleichung 3):

$$\delta_{\text{Ges.}} = \frac{20.5 \cdot p_1 + 2 \cdot p_{2,3} \cdot 4.0}{p_1 + 2p_{2,3}} \quad \text{Gl. (3)}$$

Dabei bedeutet:  $p_1$  = Protonenkonzentration der an TOPO gebundenen  $\text{HNO}_3$  (in Mol/l)

$p_{2,3}$  = Protonenkonzentration des Wassers  
(bestehend aus dem an TOPO gebundenen Anteil  $p_2$  und dem "freien" Anteil  $p_3$ ).

$\delta_{\text{Ges}}$  = Gesamtverschiebung in ppm bezogen auf TMS

Die Zahlen 20.5 und 4.0 sind dann die Teilverschiebungen  $\delta_1$  und  $\delta_{2,3}$ . Diese Werte sind fast identisch mit den entsprechenden Größen im System  $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$  (20.0 und 4.0), was daraufhin deutet, daß die gebildeten Wasserstoffbrückenbindungen in beiden Fällen von vergleichbarer Stärke sind. Um den Verschiebungsbeitrag  $\delta_4$  der über die Verbindung  $\text{TOPO} \cdot \text{HNO}_3$  hinaus gebundenen Säure im Bereich  $1 < c_{\text{HNO}_3} / c_{\text{TOPO}} < 2$  abzuschätzen, können wir analog Gleichung (4) aufstellen:

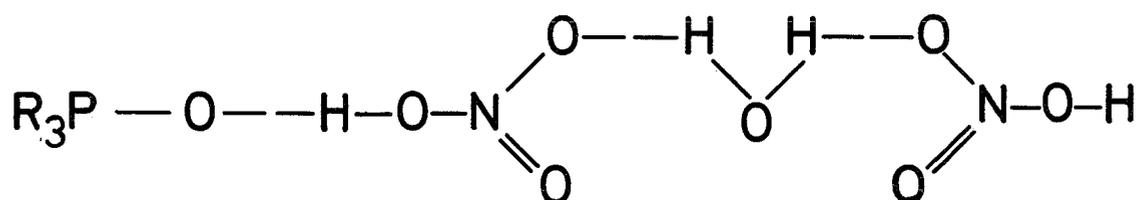
$$\delta_{\text{Ges}} = \frac{20.5p_1 + 8p_{2,3} + \delta_4 p_4}{p_1 + 2p_{2,3} + p_4} \quad \text{Gl. (4)}$$

Dabei bedeutet  $p_4$  die Protonenkonzentration dieses  $\text{HNO}_3$ -Anteils. Als Mittelwert erhalten wir aus unseren Daten:  $\delta_4 = 4.5$  ppm. Diese Zahl liegt in der Gegend der für Assoziate wie  $\text{H}_2\text{O}$  (4.8 ppm) zu erwartenden Werte und ist wiederum sehr ähnlich dem entsprechenden Wert im TBP-System (5.0 ppm). Wir ziehen daraus den Schluß, daß hier wie dort ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen, daß also beim TBP keine wesentliche Bindung der Säure an die Butoxy-Sauerstoffe existieren kann, wie wir schon vermuteten (1).

## 2. Das Phosphoratom

Die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz erweitert die Informationen, die uns die  $^1\text{H}$ -Resonanz lieferte, noch erheblich: Wie Abb. 4 zeigt, erleidet sie durch die Reaktion mit  $\text{HNO}_3$  eine große Verschiebung nach tiefem Feld, sie reagiert offenbar ausgesprochen sensibel auf Veränderungen der Bindungsstruktur am Phosphor. Das auffallendste Merkmal von Abb. 4 ist nun im Vergleich zu Abb. 3, daß der Kurvenlauf sich zwar in ebenfalls drei Abschnitte aufgliedert mit Unstetigkeitsstellen bei den molaren Verhältnissen  $c_{\text{HNO}_3}/c_{\text{TOPO}} = \text{ca. } 1$  und  $\text{ca. } 2$ , daß aber im Gegensatz zu Abb. 3 der zweite Punkt wesentlich markanter als der erste ist. Der Knick bei 1 Mol  $\text{HNO}_3$  ist so schwach ausgeprägt, daß die Neigung der beiden praktisch linear verlaufenden Kurvenabschnitte nur unwesentlich voneinander abweicht, d.h. daß das zweite Mol  $\text{HNO}_3$  noch einen fast ebenso großen Beitrag zur Verschiebungszunahme liefert wie das erste.

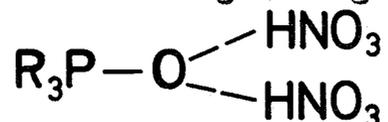
Die beiden verschiedenen Kernresonanzsignale am gleichen Molekül ergänzen sich in ihrem Informationsgehalt auf folgende Art und Weise: Abb. 3 sagt aus, daß die Verbindung  $\text{TOPO} \cdot \text{HNO}_3$  über eine starke Wasserstoffbrückenbindung entsteht, und daß bei weiterer Zufuhr von  $\text{HNO}_3$  nur noch sehr schwache Wasserstoffbrücken gebildet werden. Diese Daten würden also ohne weiteres die Erklärung zulassen, daß das zweite Mol  $\text{HNO}_3$  in ziemlicher Entfernung zur Phosphorylgruppe etwa nach Art des von Pushlenkov et al. (12) im System  $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vorgeschlagenen Komplexes gebunden wird:



Dieser Komplex würde gleichzeitig dem Wassergehalt des von Duyckaerts (3) geforderten Assoziates  $\text{TOPO} \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Rechnung tragen.

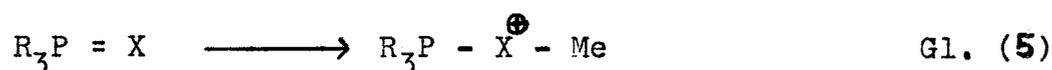
Abb. 4 beinhaltet jedoch, daß das zweite Mol  $\text{HNO}_3$  ebenfalls noch direkt in die Bindungsstruktur des Phosphors eingreift, während sich erst das dritte Mol  $\text{HNO}_3$  in den entfernteren Koordinationshüllen aufhält. Dieser Befund steht in deutlichem Gegensatz zum TBP, wo schon nach der Addition von einem Mol  $\text{HNO}_3$  die Zunahme der  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung abbricht (1).

Während die  $^{31}\text{P}$ -Daten beim TBP die Bildung eines langkettigen Komplexes der oben beschriebenen Art durchaus bestätigen, erlauben sie im TOPO-System diese Deutung nicht mehr. Hier wird vielmehr eine Konstellation mit 3-bindigem Sauerstoff nahe gelegt von analoger Art, wie sie Ellert u. Mitarb. (13) für die Reaktion von TBPO mit  $\text{HCl}$  vorgeschlagen haben:



Da der Phosphoryl-Sauerstoff nach der Reaktion mit einem Mol  $\text{HNO}_3$  stark an Basizität eingebüßt hat, ist die Wasserstoffbrückenbindung mit dem zweiten Mol  $\text{HNO}_3$  wesentlich schwächer als die mit dem ersten. Trotzdem ist im Gegensatz zum TBP die Donatorstärke des Phosphoryl-Sauerstoffs immer noch stärker als die der Nitrat-Sauerstoffe, die bei der Konkurrenz um die verfügbaren Protonen hier noch nicht zum Zuge kommen. Hier tritt also der Unterschied zwischen TBP und TOPO bezüglich ihrer Donatoreigenschaften deutlich zu Tage.

Der Unterschied des  $\delta$ -Wertes der 1:1-Verbindung gegenüber dem freien Liganden ist um fast eine Größenordnung größer als beim TBP. Noch bemerkenswerter ist jedoch die Umkehr des Vorzeichens der Verschiebung: während wir beim TBP eine Verschiebung nach hohem Feld (+) beobachteten, besitzt diese hier ein negatives Vorzeichen. In Anlehnung an die Berechnungen von Van Wazer u. Letcher (14) erklärten wir das positive Vorzeichen beim TBP mit einer Zunahme der  $\pi$ -Elektronendichte am Phosphor (1). In Analogie dazu müssen wir jetzt beim TOPO von einer starken Abnahme der  $\pi$ -Elektronendichte sprechen, die durch das Fehlen der Ester-Sauerstoffe nicht mehr wie beim TBP aufgefüllt oder sogar überkompensiert werden kann. Diese, damals noch sehr vage Formulierung hat inzwischen ihre Bestätigung durch neuere Arbeiten von Schmidpeter (15) erhalten. Dieser stellte fest, daß beim Methylieren einer Phosphor-Chalkogen-Verbindung wie z.B. eines Phosphinchalkogenids (Chalkogen = O, S oder Se) nach Gleichung 5



ganz allgemein eine starke Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz nach tiefem Feld erfolgt, daß aber, wenn die drei Reste R (R = Alkyl oder Aryl) schrittweise durch Methoxy- oder Dimethylaminogruppen ersetzt werden, die relative Verschiebung sehr bald nach hohem Feld geht. Schmidpeter erklärte dieses Verhalten mit einer Schwächung der  $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindung zwischen Chalkogen und Phosphor (Erniedrigung der  $\pi$ -Elektronendichte) als Folge der Methylierung des Chalkogens einerseits und andererseits mit einer dadurch induzierten Stärkung der  $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindungen zwischen den Methoxy-Sauerstoffen bzw. Amino-Stickstoffen und dem Phosphor (Erhöhung der  $\pi$ -Elektronendichte). Ganz analoge Verhältnisse liegen offenbar bei unserer Protonierung des Phosphoryl-Sauerstoffs vor.

D. Das System TOPO - UN - HNO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O

Genauso wie im entsprechenden TBP-System bildet TOPO in salpetersauren Lösungen mit UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>) den Komplex UN.2TOPO (5,16,17). Es ist deshalb zu erwarten, daß sich auch die KMR-Daten in beiden Fällen ähnlich verhalten, wenn man die stärkeren Donator-Qualitäten des TOPO berücksichtigt.

1. Die  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen

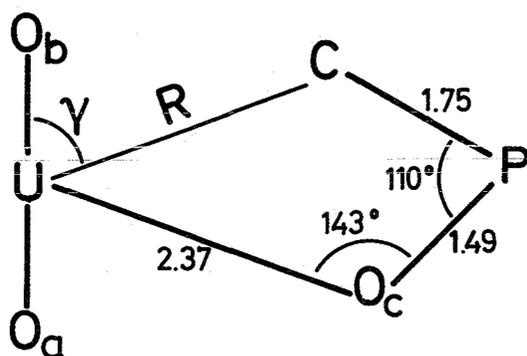
Dementsprechend erhält man auch, wie Abb. 5 zeigt, für die  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen bei der Uran-Extraktion eine negative Verschiebung von derselben Größenordnung wie im Fall des TBP: Hier für eine gesättigte Lösung, die allerdings nicht ganz dem stöchiometrischen molaren Verhältnis  $c_{UN}/c_{TOPO} = 0.5$  entspricht einen  $\Delta\delta$ -Wert von  $-0.36$  ppm, dort für eine 20%ige TBP-Lösung in Dodekan (ca. 0.7-molar) bei einem entsprechenden molaren Verhältnis  $c_{UN}/c_{TBP}$  einen  $\Delta\delta$ -Wert von  $-0.44$  ppm.

Beim TBP schrieben wir die Verschiebung der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen zwei Effekten zu: der magnetischen Anisotropie der Uranylgruppe und einer induktiven Schwächung der C - H - Bindung durch die elektronenziehende Wirkung des Metalls.

Eine analoge Abschätzung des Anisotropie-Anteils bei der TOPO-Verbindung nach Gleichung 6 (2)

$$\Delta\delta = - \frac{2.74 \cdot 10^{-28} (1 - 3 \cos^2 \gamma)}{3 R^3} \quad \text{Gl. (6)}$$

wobei R den Abstand U-H darstellt und  $\gamma$  den Winkel, den die Verbindungslinie U-H mit der Symmetrieachse O-U-O einschließt, ist mit Hilfe der kürzlich bestimmten Strukturdaten des dimeren Komplexes  $(\text{UO}_2 \cdot \text{Ac}_2 \cdot \text{TPPO})_2$  (18) (TPPO = Triphenylphosphinoxid; Ac = Acetat) möglich. Für die in der Skizze gezeigte Extremlage ergibt sich mit  $R = 4.48 \text{ \AA}$  und  $\gamma = 50^\circ: \Delta\delta = +0.24 \text{ ppm}$ .



Die wegen der Rotation um die U-O<sub>c</sub>-Achse auch mögliche andere Extremlage mit  $\gamma = 90^\circ$  ergibt bei gleichem R:  $\Delta\delta = -1.0 \text{ ppm}$ . Nimmt man an, daß beide Extremlagen etwa gleich oft durchlaufen werden<sup>x)</sup>, dann ist der wirkliche Mittelwert für  $\Delta\delta$  gleich  $-0.38 \text{ ppm}$ . Diese Zahl stimmt erstaunlich gut mit dem experimentellen Wert überein. Es darf daher angenommen werden, daß die relative Verschiebung der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen beim TOPO praktisch ausschließlich vom magnetischen Anisotropieeffekt der UO<sub>2</sub>-Gruppe bestimmt wird.

Das Fehlen der Ester-Sauerstoffe beim TOPO ist selbstverständlich auch der Grund für die kleineren  $\delta_{\text{TMS}}$ -Werte (1.5 - 1.9 ppm) im Vergleich zum TBP (4.0-4.4 ppm). Ein weiterer Unter-

---

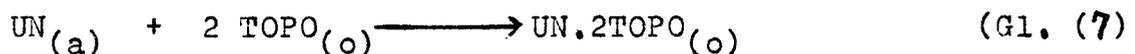
<sup>x)</sup> Die Rotation um die O<sub>c</sub>-P-Achse wird vernachlässigt; auch wird die Mittellage der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen in das C-Atom verlegt.

schied zeigt sich in der Kurvenform: während im TBP-Fall die Kurve weitgehend linear bis zum Schluß verläuft, macht sich in Abb. 5 bereits bei einem Verhältnis  $c_{UN}/c_{TOPO} = 0.3$  eine Sättigung bemerkbar.

## 2. Das Phosphoratom

Auch die  $^{31}P$ -Resonanz wird durch die Komplexierung des TOPO mit dem Schwermetall stark nach tiefem Feld verschoben (Abb. 6): der bis zu 0,5 M/l Urangehalt extrapolierte Wert beträgt -69,5 ppm. Das ergibt gegenüber freiem TOPO eine relative Verschiebung von -27,3 ppm, während Burger (19) 32,1 ppm angibt. Da bei der entsprechenden Reaktion mit TBP (2) die relative Verschiebung wesentlich geringer ist (- 1,0 ppm), die Lage der P-Atome im Komplex zum Uran in beiden Fällen aber wohl weitgehend identisch anzunehmen ist, wird offensichtlich, daß die magnetische Anisotropie der Uranylgruppe praktisch bedeutungslos für die  $^{31}P$ -Resonanz ist. Vielmehr wird ihre Lage ausschließlich von der Zahl und Stärke der  $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindungen zwischen P und O bestimmt. Beim Phosphinoxid, wo nur eine P-O-Bindung vorhanden ist, wirkt ein elektronegativer Ligand wesentlich tiefergreifend als beim Phosphat, wo drei weitere P-O-Bindungen die Schwächung der Phosphoryl-P-O-Bindung kompensieren können.

Auch der Kurvenverlauf ist anders als beim TBP. Während wir dort nach Abzug des  $HNO_3$ -Beitrags eine lineare Abhängigkeit der  $\delta$ -Werte von der Uran-Konzentration erhielten, bleibt hier die Kurve auch nach Berücksichtigung von  $HNO_3$ - und  $H_2O$ -Gehalt noch stark gekrümmt. Vermutlich drückt sich hier wie bei der Wasser-Extraktion (Abb. 1) ein Gleichgewicht mehrerer Komplex-Spezies aus. Da die Neigung der Kurvenabschnitte bei niedrigen und hohen Urangehalten kleiner als die der Reaktion (7) entsprechende Gerade ist,



kommt hier möglicherweise zum Ausdruck, daß in diesem Bereich weniger als zwei Mole TOPO pro Mol UN abreagieren, während im mittleren Bereich des steilen Verschiebungsanstiegs vorübergehend mehr als zwei TOPO-Einheiten an eine  $UO_2$ -Gruppe gebunden werden. Diese Erklärung erscheint durchaus plausibel angesichts der Ergebnisse der schon zitierten russischen Autoren (13), die im Chloridsystem eine ganze Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel  $UCl_4 \cdot nBu_3PO$  feststellten, wobei n Werte zwischen 1.5 und 8 annehmen kann.

Zu erwähnen ist hier allerdings, daß die  $\delta$ -Werte von  $c_{UN} > 0.25$  M/l mit einem zunehmend großen Fehler behaftet sind, da die Halbwertsbreiten der  $^{31}P$ -Linien hier - vermutlich wegen der zunehmenden Viskosität der Lösungen - sehr breit werden (bis ca. 300 Hz). Die einzelnen Punkte sind deshalb Mittelwerte aus mindestens drei Einzelbestimmungen.

### 3. Die $HNO_3/H_2O$ - Protonen

Bei der Konzentrationsabhängigkeit der Verschiebung der OH-Protonen (Abb. 7) erhielten wir qualitativ denselben Verlauf wie im Fall der TBP-Extraktion (2): Trotz der Abnahme von  $H_2O$ - und  $HNO_3$ -Gehalt (Tab. 3) verschiebt sich die Linie mit zunehmender Uran-Konzentration nach tiefem Feld. Erst nach Durchlaufen eines Maximums bei etwa 0.25 M/l Urangehalt tritt "normales" Verhalten ein, wie es infolge des Abbaus von Wasserstoffbrücken zu erwarten wäre. Diese Verschiebung nach tiefem Feld ist also nicht mehr mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen, sondern allein durch unmittelbaren Einfluß des Schwermetalls zu deuten. Bei niedrigen UN-Gehalten muß eine UN-TOPO-Spezies vorliegen, die Wasser komplex gebunden enthält, während sie bei höheren UN-Gehalten ver-

schwindet. Zur Klärung der Frage nach der Stelle der H<sub>2</sub>O-UN-Bindung verglichen wir die Anisotropie-Verschiebung, die für die verschiedenen denkbaren Lagen des im UN-TBP-Komplex gebundenen H<sub>2</sub>O zu erwarten ist mit dem nach Gleichung 8 für diese H<sub>2</sub>O-Moleküle errechneten  $\delta$ -Wert ( $\delta_5$  mit der Protonenkonzentration  $p_5$ ).

$$\delta_{\text{Ges.}} = \frac{p_1 \delta_1 + 2p_{2,3} \delta_{2,3} + 2p_5 \delta_5}{p_1 + 2p_{2,3,5}} \quad \text{Gl. (8)}$$

Aus dem Ergebnis schlossen wir, daß die Bindung entweder an den Nitratgruppen oder direkt an der UO<sub>2</sub>-Gruppe anstelle einer TBP-Molekel erfolgen müsse. Einen Austausch eines TBP-Liganden hielten wir jedoch für weniger wahrscheinlich, obwohl für diesen Fall der ermittelte  $\delta_5$ -Wert (7.0 ppm) mit dem für die Anisotropie-Verschiebung erwarteten Wert (7.1 ppm) am besten übereinstimmt. Unserer Meinung nach hätte sich dies nämlich auch im Konzentrationsverlauf der Verschiebung der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen äußern müssen.

Im System TOPO-UN liegt das Maximum bei einer etwas niedrigeren UN-Konzentration (0.25 gegenüber 0.32 M/l) und die Steigung der  $\delta$ -Zunahme links vom Maximum (Abb. 7) ist etwas kleiner als beim TBP. Daraus ist zu schließen, daß die Konzentration der H<sub>2</sub>O-haltigen Spezies in den TOPO-Lösungen geringer ist.

Bisher nahmen wir stillschweigend an, daß es sich bei den komplex gebundenen Protonen ausschließlich um solche des Wassers handelt. Wir müssen noch diskutieren, ob nicht auch HNO<sub>3</sub>-Protonen beteiligt sein können, wie z.B. von Mostovaya et al. (20) für die Extraktion von Zr mit einem Phosphat gefordert wurde. Dabei soll das Addukt DPMPA.HNO<sub>3</sub> (DPMPA =



Experimenten zu sehen. Wenn das der Fall ist, müssen wir unsere auf Grund der TBP-Ergebnisse gebildete Ansicht über die Natur des wasserhaltigen Komplexes überprüfen, da es kaum möglich erscheint, daß ein an die Nitratgruppen gebundenes Wasser einen so starken Einfluß auf die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz ausüben kann. Ein weiteres Gegenargument ist auch die Tatsache, daß bei der Zr-Extraktion aus HCl (20) derselbe  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt in der organischen Phase gefunden wurde wie im Nitratsystem.

An Hand der neuen Ergebnisse müssen wir vielmehr annehmen, daß doch Fall 3 unserer Diskussion in Teil II (2) wenigstens zum Teil zutrifft, daß nämlich bei niedrigen UN-Konzentrationen an Stelle eines TBP(TOPO)-Liganden ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül an die  $\text{UO}_2$ -Gruppe gebunden wird. Dieses Wasser wird erst bei weiterer Zufuhr von UN unter Bildung von  $\text{UN}\cdot 2\text{TBP(TOPO)}$  oder von Addukten mit noch kleinerem UN/TOPO-Verhältnis, als dieser Zusammensetzung entspricht, verdrängt. Anhaltspunkte für die Richtigkeit dieser Annahme sind zwei Literaturangaben: einmal soll in dem besser untersuchten Chloridsystem (13) ein Komplex folgender Formel existieren:  $\text{UCl}_4\cdot 1.5\text{Bu}_3\text{PO}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , wobei sich das Wasser wenigstens teilweise in der inneren Koordinationssphäre aufhalten soll. Zum anderen fordert Nemodruk (21) auf Grund seiner Verteilungsdaten im Nitratsystem die Existenz der Verbindung  $\text{UN}\cdot \text{H}_2\text{O}\cdot \text{TBP}$ .

Die einzige Unklarheit bei dieser Interpretation ist nach wie vor der Verlauf der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonenresonanz, der ja eine Ähnlichkeit mit dem der Phosphorkurve zeigen müßte. Tatsächlich zeigen die  $\alpha\text{-CH}_2$ -Kurven des TBP bzw. TOPO Abweichungen von der Linearität, die wir beim TBP dem variablen Gehalt an den Verbindungen  $\text{TBP}\cdot \text{HNO}_3$  und  $\text{TBP}\cdot \text{H}_2\text{O}$  zuschrieben. Möglicherweise verbergen sich in diesen Abweichungen jedoch auch auf andere

Komplexgleichgewichte zurückzuführende Einflüsse, die sich in der gegenüber der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz relativ unempfindlichen  $\alpha\text{-CH}_2\text{-}^1\text{H}$ -Resonanz nur schwach bemerkbar machen. Immerhin stellten wir beim TBP fest (2), daß die nach einer empirischen Formel, die dem UN-,  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{HNO}_3$ -Gehalt Rechnung trägt, berechneten  $\delta$ -Werte im Durchschnitt etwas höher als die experimentellen Werte liegen, und dies besonders im Bereich niedriger und mittlerer UN-Konzentrationen, während bei Lösungen nahe der Sättigung diese Diskrepanz nicht mehr auftritt. Wir glauben deshalb, daß unsere KMR-Ergebnisse das Vorliegen der erwähnten Verbindung  $\text{UN}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{TBP}(\text{TOPO})$  im Bereich niedriger Uran-konzentrationen bestätigen. Für einen schlüssigen Beweis reichen die spektroskopischen Daten allein jedoch nicht aus.

### Zusammenfassung

Bei der Extraktion von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  durch Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) wird der Einfluß der jeweiligen Konzentrationen auf die chemische Verschiebung der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen, des Phosphoratoms und der  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Protonen untersucht und mit den entsprechenden, früher beschriebenen Ergebnissen mit TBP als Extraktionsmittel verglichen. Daraus ergibt sich:

1. TOPO bindet  $\text{H}_2\text{O}$  über das stöchiometrische 1:1 Addukt hinaus. Höchstwahrscheinlich existiert auch eine Verbindung mit einem Verhältnis  $c_{\text{H}_2\text{O}}/c_{\text{TOPO}} < 1$ , möglicherweise  $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{TOPO}$ .
2. TOPO bildet wie TBP mit  $\text{HNO}_3$  die Verbindung  $\text{TOPO} \cdot \text{HNO}_3$  über eine Wasserstoffbrücke; während ein zweites Mol  $\text{HNO}_3$  beim TBP über schwache Wasserstoffbrücken vermutlich an den Nitrat-Sauerstoffen (nicht an den Ester-Sauerstoffen) gebunden wird, ist die Basizität von  $\text{TOPO} \cdot \text{HNO}_3$  noch groß genug, um auch noch das zweite Mol  $\text{HNO}_3$  am Phosphoryl-Sauerstoff zu fixieren. Diese Wasserstoffbrücke ist jedoch bereits sehr schwach.
3. Die Reaktion zwischen TOPO und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  endet wie beim TBP bei dem Komplex  $\text{UN} \cdot 2\text{TOPO}$ , doch werden mehrere Zwischenstufen verschiedenen TOPO-Gehalts durchlaufen. Bei niedrigem UN-Gehalt existiert offenbar wie beim TBP auch ein  $\text{H}_2\text{O}$ -haltiger Komplex, vermutlich  $\text{UN} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TOPO}$ .
4. Die vielfachen Analogien der beiden Extraktionsmittel TBP und TOPO lassen den Schluß zu, daß die Estersauerstoffe des Phosphats nicht direkt als Donator-Zentren an der Extraktion beteiligt sind.

Literatur

1. R. v. Ammon und G. Baumgärtel, KFK-Bericht Nr. 867 (1968)
2. R. v. Ammon, G. Baumgärtel und P. Dressler, KFK-Bericht Nr. 920 (1969)
3. G. Duyckaerts und J. Goffart, EUR 437.f (1964)
4. L.L. Burger, J.Phys.Chem. 62, 590 (1958)
5. J.C. White and W.J. Ross, NAS-NS 3102 (1961)
6. T.J. Conocchioli, M.I. Tocher und R.M. Diamond, J.Phys.Chem. 69, 1106 (1965)
7. R.A. Zingaro und J.C. White, J.inorg.nucl.Chem. 12, 315 (1960)
8. B. Martin, D.W. Ockenden und J.K. Foreman, J.inorg.nucl.Chem. 21, 96 (1961)
9. J. Goffart und G. Duyckaerts, Anal.Chim.Acta 38, 529 (1967)
10. N.M. Adamskii, S.M. Karpacheva, I.N. Mel'nikov und A.M. Rozen, Radiokhimiya II, 13 (1960)
11. Z.A. Sheka und E.E. Kriss, Russ.J.inorg.Chem. 4, 1153 (1959)
12. M.F. Pushlenkov, E.V. Komarov und M.E. Shurenkova, Zhur. Strukt.Khim. 2, 682 (1961)
13. G.V. Ellert, G.T. Bolotova und T.I. Krasovskaya, Russ.J. Inorg.Chem. 13, 726 (1968)
14. a) J.R. Van Wazer und J.H. Letcher in: <sup>31</sup>P-Nuclear Magnetic Resonance, Interscience Publ., New York, London, Sydney (1967)  
b) J.C. Riess, J.R. Van Wazer und J.H. Letcher, J.Phys.Chem. 71, 1925 (1967)

15. A. Schmidpeter und H. Brecht, Z.Naturforschg. 24b, 179 (1969)
16. T.V. Healy, A.E.R.E. C/R 1772 (1956)
17. M. Talaš, ÚJV 1148 (1967)
18. C. Panattoni, R. Graziani, G. Bandoli, B. Zarli und G. Bombieri, Inorg. Chem. 8, 320 (1969)
19. J.L. Burdett und L.L. Burger, Can.J.Chem. 44, 111 (1966)
20. O.A. Mostovaya, T.V. Momot und G.A. Yagodin, Russ.J.Inorg. Chem. 9, 697 (1964)
21. A.A. Nemodruk, Radiokhimiya IX, 704 (1967)

Tab. 1: System TOPO (1 M in Benzol) - H<sub>2</sub>O; Wassergehalt der organischen Phase und chemische Verschiebungen

$(\text{H}_2\text{O})_o$ (Mol/l)	$^1\text{H}$ -Resonanz, $\delta_{\text{TMS}}$ (ppm)		$^{31}\text{P}$ -Resonanz, $\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ (ppm)
	H <sub>2</sub> O	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>	
-	-	-1.54	-42.2
0.187	-3.72	-1.53	-42.6
0.334	-3.71	-1.53	-43.2
0.458	-3.71	-1.52	-43.8
0.640	-3.89	-1.53	-45.6
0.934	-3.96	-1.52	-46.5
1.31	-4.00	-1.52	-46.9
1.42	-4.03	-1.53	-47.2

Tab. 2: System TOPO (1 M in Benzol) -  $\text{HNO}_3$ -  $\text{H}_2\text{O}$ ; Zusammensetzung der organischen Phase und chemische Verschiebungen

$(\text{HNO}_3)_o$ (Mol/l)	$[\text{H}_2\text{O}]$ (Mol/l)	$^1\text{H}$ -Resonanz, $\delta_{\text{TMS}}$ (ppm)		$^{31}\text{P}$ -Resonanz
		$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-CH}_2$	$\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ (ppm)
-	1.42	-4.03	-1.53	-47.2
0.064	1.25	-4.44	-1.53	-47.8
0.150	1.13	-5.33	-1.53	-48.4
0.343	0.812	a)	-1.56	-51.5
0.628	0.441	-11.42	-1.57	-55.4
0.777	0.298	-13.81	-1.56	-57.4
0.899	0.178	-15.29	-1.56	-58.8
0.982	0.154	-16.21	-1.56	-59.9
1.02	0.09	-16.40	-1.56	-60.6
1.06	0.10	-16.12	-1.56	-61.2
1.17	-	-15.59	-1.56	-62.1
1.32	-	-15.14	-1.57	-63.6
1.40	-	-14.55	-1.56	-65.0
1.50	-	-14.08	-1.56	-66.2
1.65	-	-13.68	-1.56	-67.9
1.77	-	-13.23	-1.57	-69.4
1.94	-	-12.84	-1.59	-71.4
2.11	-	-12.47	-1.59	-73.1
2.75	-	-12.24	-1.65	-74.8

a) Peak liegt in der Benzolbande

**Tab. 3:** System TOPO (1 M in Benzol)- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  
Zusammensetzung der organischen Phase und chemische  
Verschiebungen.

$[\text{HNO}_3]_o$ (Mol/l)	$[\text{H}_2\text{O}]_o$ (Mol/l)	$[\text{UN}]_o$ (Mol/l)	$^1\text{H}$ -Resonanz, $\delta_{\text{TMS}}$ [ppm]		$^{31}\text{P}$ -Resonanz,
			$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$	$\angle\text{-CH}_2$	$\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ [ppm]
0.064	1.25	-	-4.44	-1.53	-47.8
0.067	1.33	0.010	-4.46	-1.53	-47.8
0.065	1.24	0.030	-4.48	-1.55	-47.9
0.065	1.12	0.047	-4.51	-1.58	-48.4
0.064	1.03	0.069	-4.54	-1.61	-48.8
0.063	0.97	0.085	-4.55	-1.63	-
0.063	0.91	0.096	-4.57	-1.65	-49.4
0.060	-	0.128	-	-1.67	-50.0
-	-	0.150	-4.69	-1.73	-
0.060	-	0.163	-	-1.73	-54.0
0.055	0.56	0.205	-4.78	-1.78	-58.6
-	-	0.244	-	-	-62.0
0.036	0.36	0.290	-4.73	-1.86	-63.6
0.03	-	0.346	-4.70	-	-65.4
0.02	0.13	0.374	-4.49	-1.88	-65.6
<0.01	<0.05	0.433	a)	-1.88	-67.4
<0.01	<0.05	0.449	a)	-1.89	-68.3

a) Nicht mehr meßbar

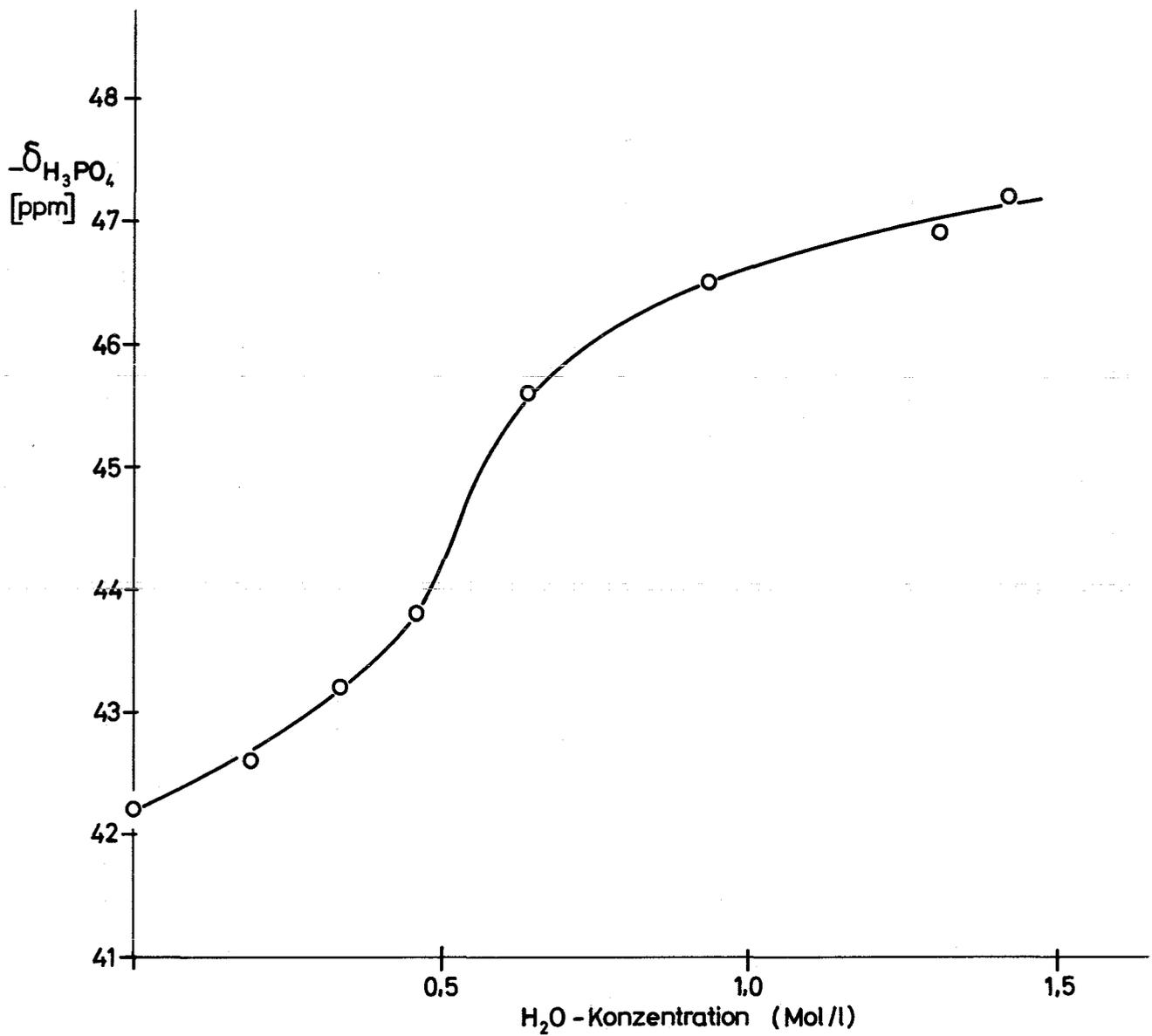
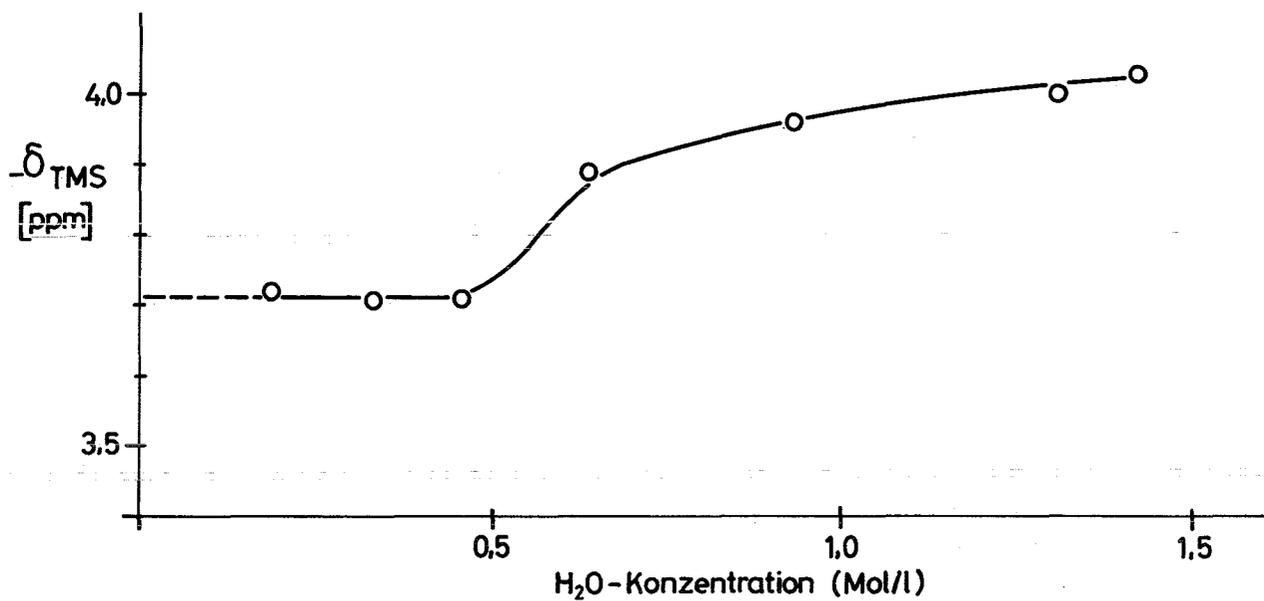
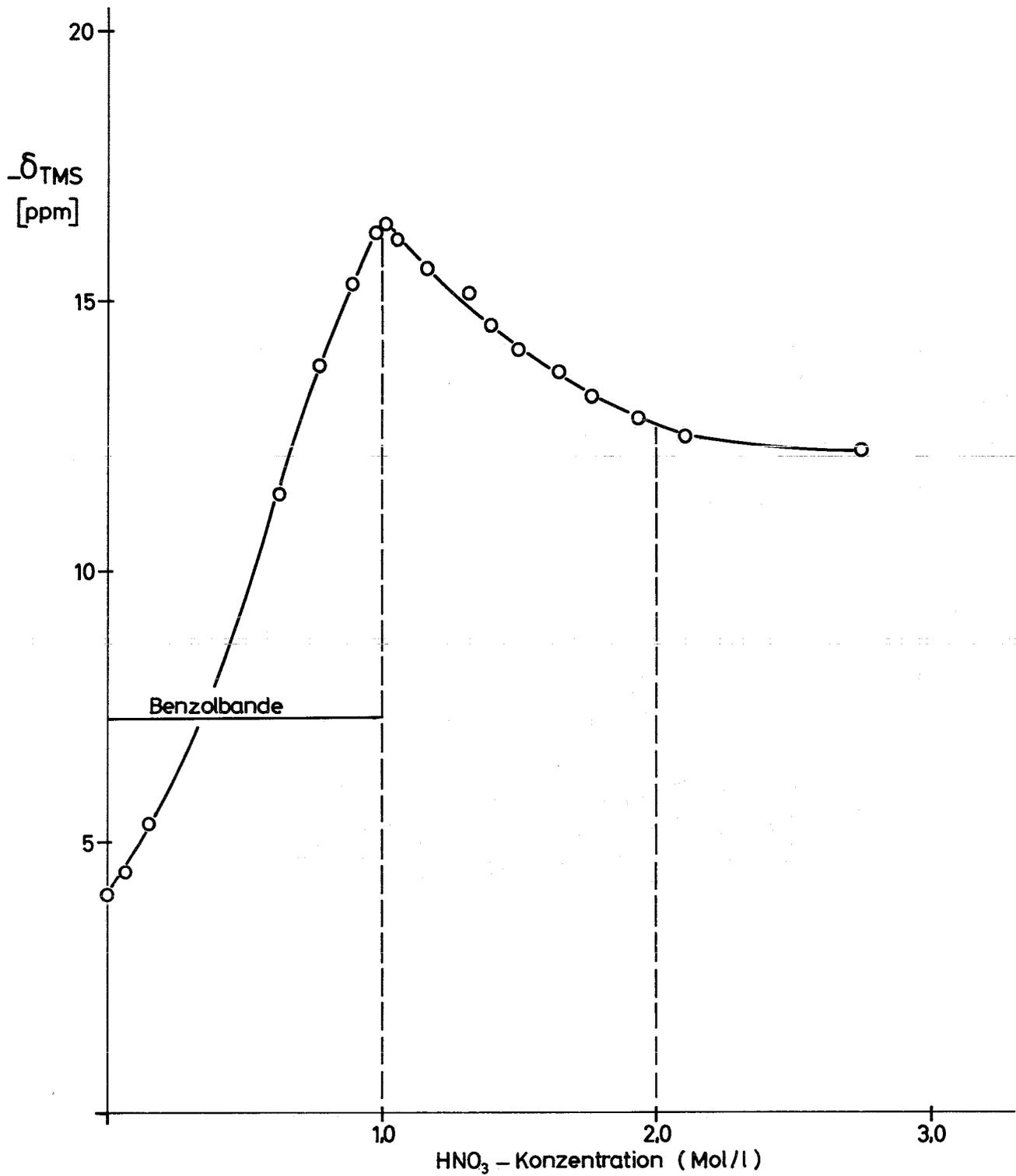


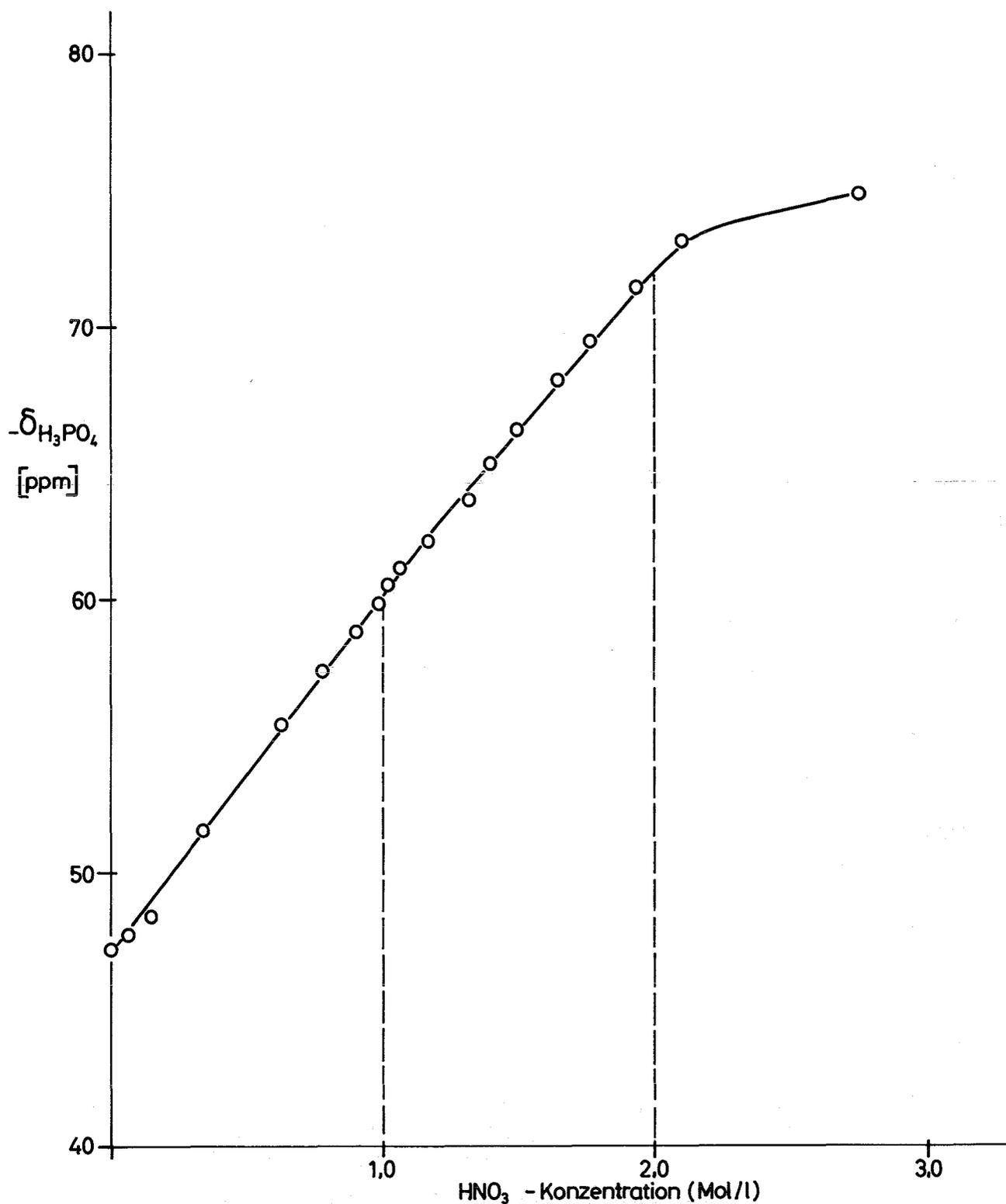
Abb.1: System TOPO (1M in Benzol) -  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
die chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz  
in Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration



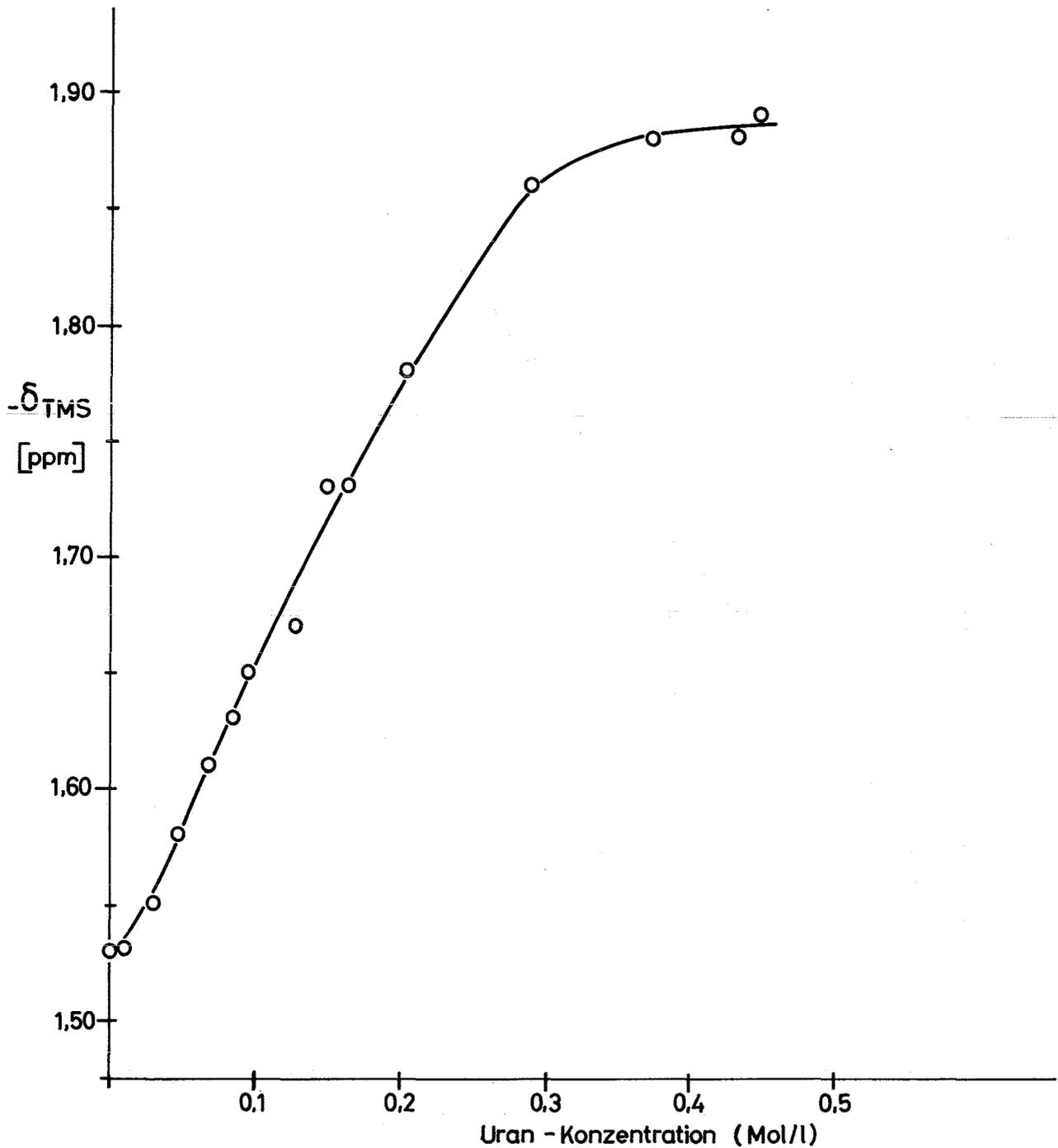
**Abb.2:** System TOPO (1M in Benzol)- $\text{H}_2\text{O}$ ;  
die chemische Verschiebung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Protonen  
in Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration



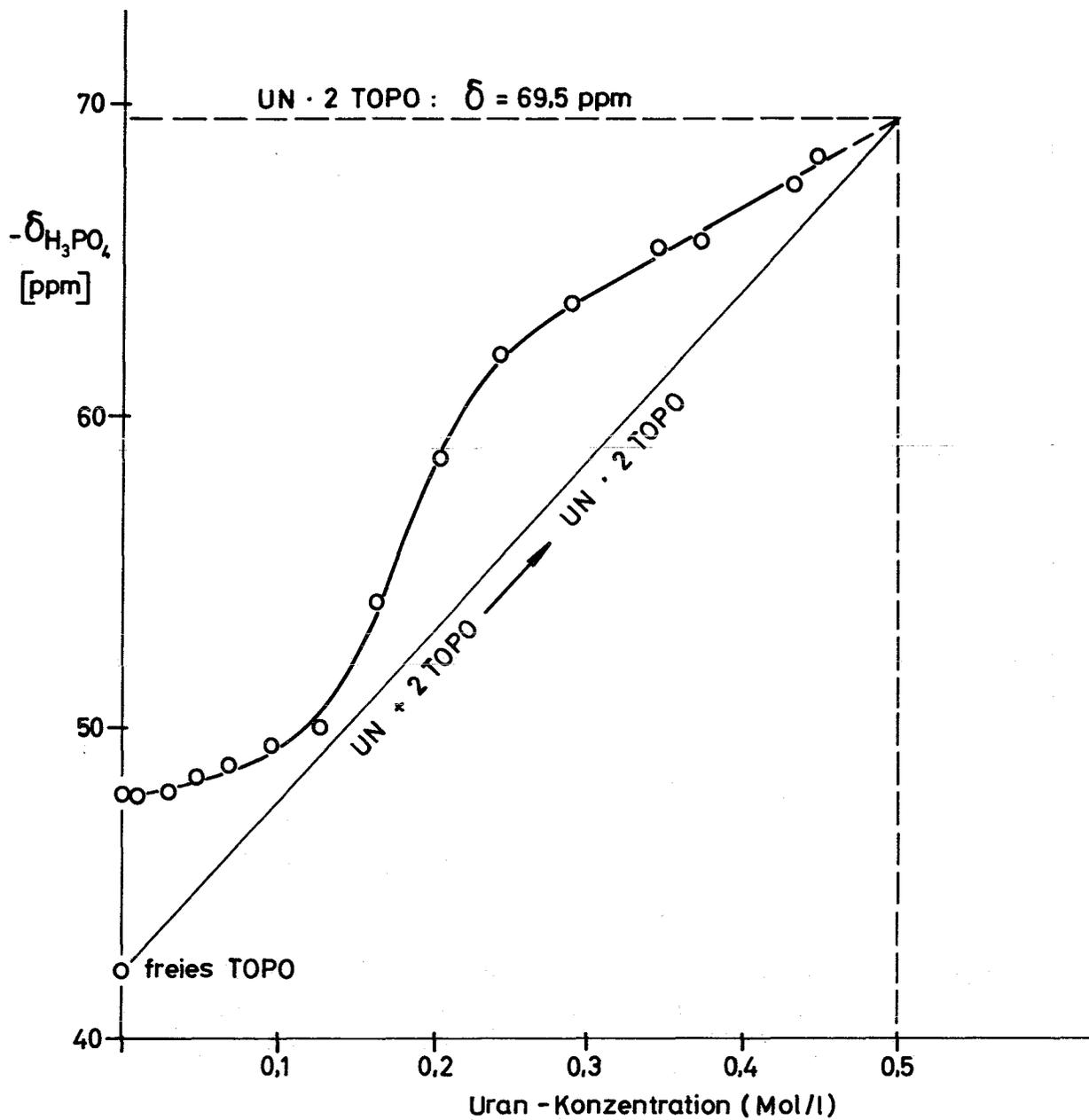
**Abb. 3:** System TOPO (1M in Benzol) -  $\text{HNO}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ; die chemische Verschiebung der  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  - Protonen in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$  - Konzentration



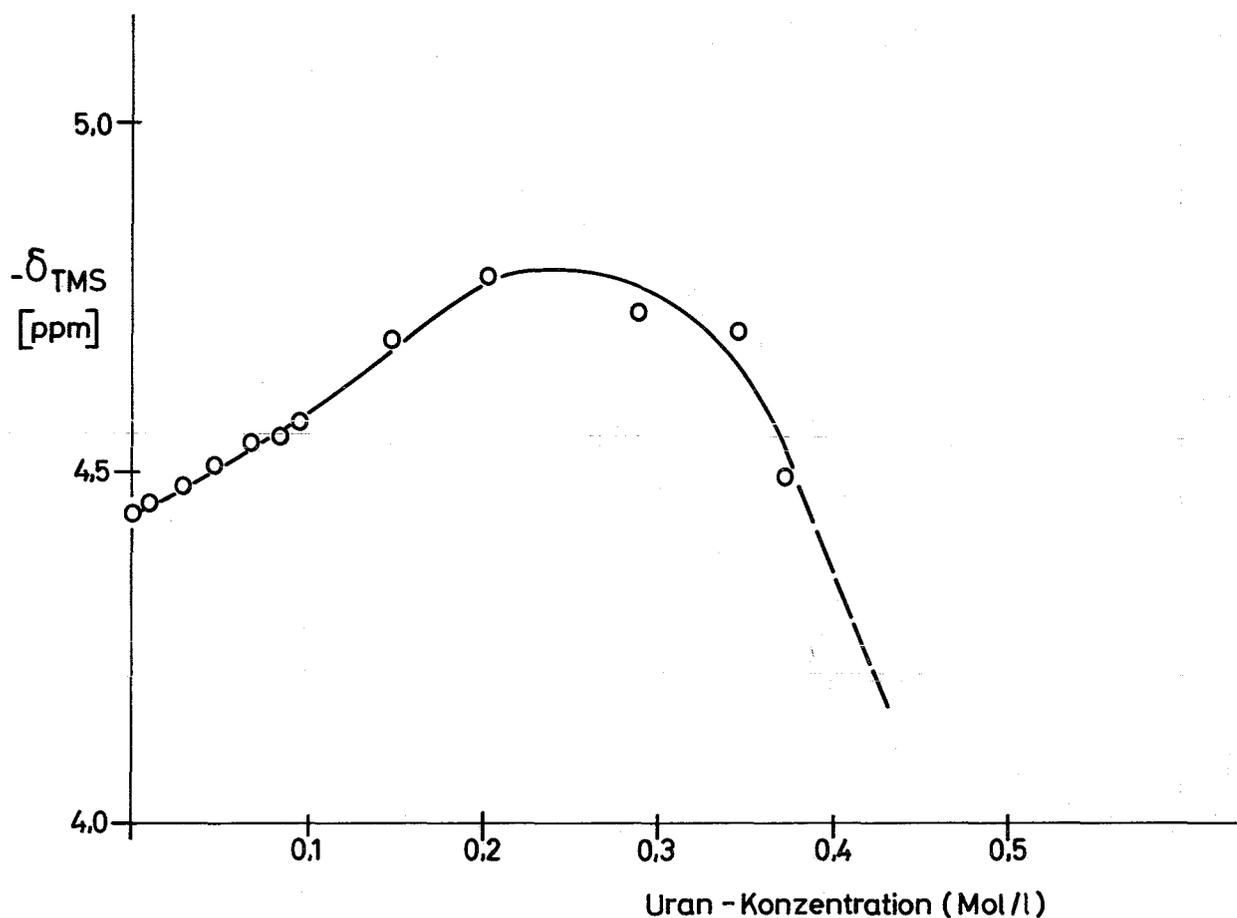
**Abb. 4:** System TOPO (1 M in Benzol)- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ ; die chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration



**Abb. 5:** System TOPO (1M in Benzol)-  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ; die chemische Verschiebung der  $\alpha\text{-CH}_2$ -Protonen in Abhängigkeit von der Uran-Konzentration.



**Abb. 6:** System TOPO (1 M in Benzol)- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ; die chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz in Abhängigkeit von der Uran-Konzentration



**Abb. 7:** System TOPO (1M in Benzol)- $\text{UO}_3(\text{NO}_3)_2$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ , die chemische Verschiebung der  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Protonen in Abhängigkeit von der Uran-Konzentration