

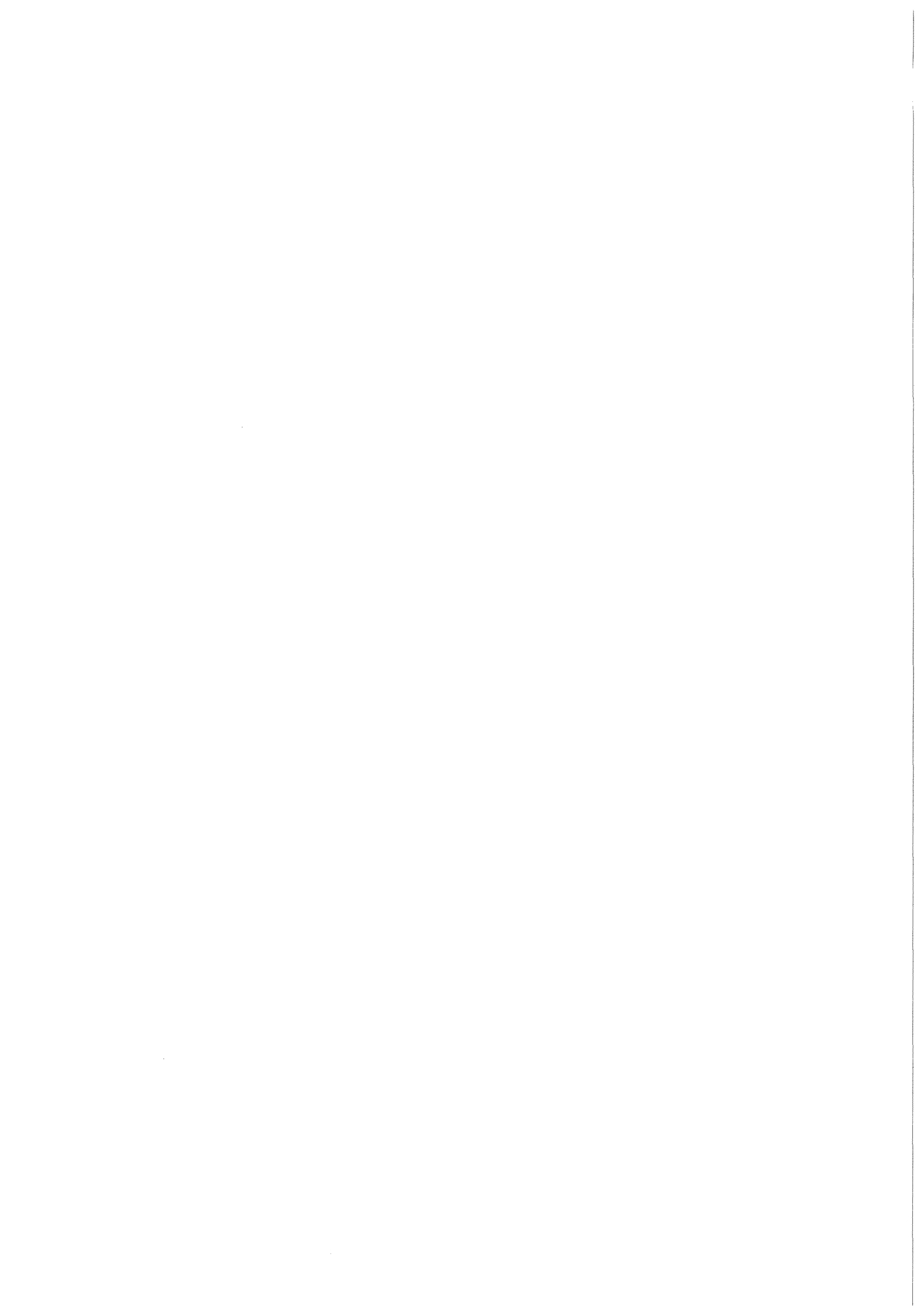
KfK 3351  
April 1983

# **Extraktive Phasenverteilung des Uranylitrats mit Tri(n-butyl)phosphat**

**I: Das System  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-TBP-H}_2\text{O-HNO}_3$**

**B. Kanellakopulos, P. Dressler, D. Ertel  
Institut für Heiße Chemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3351

PWA 100/82

Extraktive Phasenverteilung des Uranylitrats mit  
Tri(n-butyl)phosphat

I: Das System  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-TBP-H}_2\text{O-HNO}_3$

B. Kanellakopoulos, P. Dressler, D. Ertel

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Der Verteilungskoeffizient des Uranyl-nitrats wurde im System  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -TBP- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{HNO}_3$  als Funktion der Uranbeladung ( $10^{-2}$  -  $10^{-5}$  M/l) und der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration (0.0 - 12.4 M/l) der wässrigen Phase untersucht.

Extractive Phase Distribution of Uranyl-nitrate with  
Tri(n-butyl)phosphate

I: The system  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -TBP- $\text{HNO}_3$

## Summary

The distribution coefficients of  $\text{UO}_2^{2+}$  in the system  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -TBP- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{HNO}_3$  have been measured for small uranium concentrations (from  $10^{-2}$  to  $10^{-5}$  M/l) and for  $\text{HNO}_3$  concentrations from 0.0 to 12.4 M/l in the aqueous phase.

## INHALTSVERZEICHNIS

	SEITE
1. Einleitung	1
2. Experimentelles	
2.1 Das verwendete Uran	2
2.2 Umrechnungsfaktoren	2
2.3 Bestimmung des U-235	3
2.4 Ausgangssubstanz und Reagenzien	3
2.5 Durchführung der Versuche	4
3 Der Verteilungskoeffizient des Uranyl- nitrats in Abhängigkeit der TBP-Konzent- ration	5
Literatur	8
Abbildungen	9 - 18
Tabellen	19 - 36

## 1. Einleitung

Die bisher in der Literatur erschienenen Daten über das Extraktionsverhalten des sechswertigen Urans im Purex-Prozeß beschränken sich meistens auf relativ hohe Uranbeladungen der wäßrigen Phase ( $\approx 10^{-2}$  Mol/l), wie in der von G. Petrich und Z. Kolarik im Jahre 1981 publizierte Sammlung von Purex-Verteilungsdaten /1/ deutlich demonstriert worden ist (Abb. 1). Der Grund dafür ist eher auf die analytischen Probleme, die mit der Bestimmung von sehr kleinen Uran-Mengen zusammenhängen, zurückzuführen, als auf Mangel an technischer Bedeutung der kleinen Uran-Beladung in der wäßrigen Phase. Denn bei der Extraktion in den HA-Kolonnen nimmt die Urankonzentration beim wäßrigen Ausgang ständig ab. Andererseits ist eine genaue Kenntnis des Verhaltens des Urans und anderer Actinoide im Extraktionsprozeß bei kleinen Konzentrationen auch dann erforderlich, wenn die Transuranelemente aus radioaktiven Abwässern möglichst quantitativ abgetrennt werden sollten, um die Endlagerungsprobleme zu reduzieren. Es ist den Autoren bewußt, daß diese Arbeit keinerlei neue Erkenntnisse in der allgemeinen Theorie des bewährten Purex-Prozesses zufügt. Vielmehr wird der Versuch unternommen eine systematische Untersuchung des Einflusses der zwei wichtigen Versuchsparameter, Säure und Urankonzentration der wäßrigen Phase, auf den Verteilungskoeffizienten des Urans zu untersuchen und die erhaltenen Ergebnisse phänomenologisch auf eine verständliche Art graphisch zu erfassen. Diese systematische Studie sollte weiterhin als ein kleines, einführendes Hilfswerk für junge Studenten und Techniker dienen, die im Gebiet der Extraktion Erfahrung sammeln wollen.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine systematische Untersuchung des Systems  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Tributylphosphat- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{HNO}_3$  bei kleinen Uran-Beladungen der wäßrigen Phase durchgeführt. Sämtliche Versuche wurden bei Raumtemperatur ( $20 \pm 0,5$  °C) durchgeführt.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Das verwendete Uran

Um möglichst quantitativ und gleichzeitig schnell, zuverlässig und experimentell einfach die Urankonzentration messen zu können, verwendeten wir Uranylнитrat mit an  $^{235}\text{U}$  stark angereichertem Uran, dessen isotopische Zusammensetzung folgende war:

#### Isotopische Zusammensetzung des verwendeten Urans

Uran - Isotop	% Gewicht
235	92.34143 $\pm$ 0.0031
238	6.63708 $\pm$ 0.0030
236	0.26855 $\pm$ 0.0006
234	<u>0.75294 <math>\pm</math> 0.0006</u>
	= 100.00000 $\pm$ 0.0018

Die Werte stellen den mittleren Wert aus 6 massenspektrometrischen Analysen, die im Europäischen Institut für Transurane durchgeführt worden sind /2/. Die im IHCH durchgeführten RFA und  $\gamma$ -spektroskopischen Analysen des verwendeten Urans ergaben einen mittleren Wert für den  $\text{U}^{235}$ -Anteil von 92.58  $\pm$  0,25 %, der in guter Übereinstimmung mit dem aus massenspektroskopischen Analysen ermittelten Wert steht.

Die aus der massenspektroskopischen Analyse ermittelten Werte ergeben ein Atomgewicht des verwendeten Urans von 235.19427.

### 2.2 Umrechnungsfaktoren

Die in den Tabellen des Anhangs aufgeführten Uran-Konzentrationsdaten können durch folgende Umrechnungsfaktoren ineinander umgerechnet werden;



$$\begin{aligned} \cdot \text{ }^{235}\text{U} \text{ (g/l)} & \quad \times \quad 1.082938 & = & \text{ gesamtes Uran (g/l)} \\ \text{ }^{235}\text{U} \text{ (g/l)} & \quad \times \quad 0.004608247 & = & \text{ gesamtes Uran in M/l} \\ \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} & \quad \times \quad 0.433831 & = & \text{ Gewicht des } ^{235}\text{U} \end{aligned}$$

### 2.3 Bestimmung des U-235

Das U-235 wurde  $\gamma$ -spektrometrisch mittels eines Ge(Li)-Bohrloch-Detektors und eines 2000-Kanalanalysators gemessen. Dabei wurde die 185,7 Kev-Linie des U-235 verwendet (Abb. 2). Die registrierten Impulse aus 15 Kanälen wurden zusammenaddiert und der entsprechende Untergrund abgezogen. Die Meßzeit betrug je nach Uran-Menge der Probe einige Sekunden bis zu mehreren Stunden. Da der Nulleffekt relativ niedrig ist, spielt die Meßzeit keine dominierende Rolle, wie aus Abb. 3 zu ersehen ist.

Die mit noch guter Meßgenauigkeit zu erfassende Uran-235-Konzentration lag bei ca. 0.1  $\mu\text{g}$  U-235 pro ml. Abb. 4 und 5 zeigen die Eichkurven bei niedrigen U-235 Konzentrationen sowie den Zusammenhang zwischen Impulsrate der Meßanordnung und registrierter Uran-235-Menge. Wie Abb. 5 demonstriert, bleibt die Linearität über einen sehr breiten Bereich der Uran-Konzentration erhalten, was die experimentelle Arbeit erleichtert: starke Verdünnungen sind nicht erforderlich und die damit verbundenen Meßfehler können vermieden werden.

### 2.4 Ausgangssubstanz und Reagenzien

Für sämtliche durchgeführten Versuche wurde  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  verwendet, das von E. Dornberger, IHCH, in analytisch reiner Form hergestellt wurde. Die verwendeten TBP, n-Dodekan und  $\text{HNO}_3$  waren p.a. Reagenzien der Fa. Merck, bzw. Fluka. Das TBP zeigte keine nachweisbare Menge von Dibutylphosphat (gaschromatographische Untersuchungen). Das  $\text{H}_2\text{O}$  war entionisiertes bzw. destilliertes Wasser.

## 2.5 Durchführung der Versuche

Für jeden Versuch wurde das erforderliche  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mittels einer analytischen Waage separat eingewogen und in 2 ml  $\text{HNO}_3$  mit der entsprechenden Molarität in einem 5 ml Fläschchen gelöst. Die Tributylphosphat/Dodekan Lösung (hergestellt durch Einwiegen des TBP unter Berücksichtigung seiner Dichte bei der Raumtemperatur) wurde mit Salpetersäure derselben Konzentration durch mechanisches Schütteln gesättigt. Nach Trennung der Phasen durch langes Stehen, bzw. Zentrifugieren wurden 2 ml der angesäuerten TBP/Dodekan-Lösung in die UranylNitratlösung zugegeben und der verschlossene Glasbehälter 45 Minuten lang maschinell geschüttelt, um einen guten Kontakt der beiden Phasen zu erzielen. Das Gleichgewicht stellt sich schon nach einer Zeit von weniger als 10 Minuten ein, wie aus entsprechenden Versuchsreihen ermittelt werden konnte.

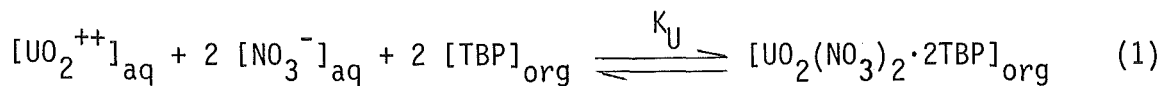
Nach Trennung der Phasen durch Stehen für mehrere Stunden wurde je 1 ml der beiden Phasen in ein dünnwandiges Reagenzglas abpipettiert und die U-235-Menge im Ge (Li)-Bohrlochdetektor gemessen. Stark konzentrierte Uran-Lösungen  $\geq 30$  mg/ml wurden entsprechend verdünnt, um die Totzeit des Detektors herabzusetzen.

Die Verwendung von jeweils neu eingewogenen UranylNitrat-Mengen bringt den Vorteil, daß bei jedem Versuch nach der Messung eine Stoffbilanz in den beiden Phasen durchgeführt werden kann. Die Summe der spezifischen Konzentration in den beiden Phasen stimmte mit der eingegebenen Menge stets überein ( $\geq 99,8$  %). Damit konnte eine zusätzliche Kontrolle über die Zuverlässigkeit der Meßdaten erzielt werden. Weiterhin wurde jede radiolytische Zersetzung des TBP, Lichteinwirkung bei schwachen Säurekonzentrationen, Pipettierfehler, usw., die eventuell die Meßdaten bei Verwendung von lang liegenden Stammlösungen beeinflussen könnten, durch die Verwendung von frischen Proben weitgehend eliminiert.

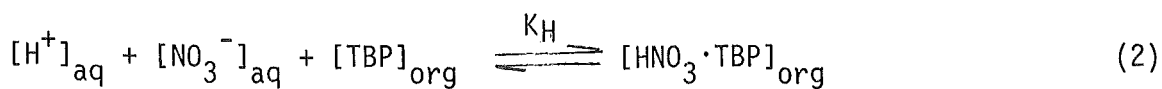
3. Der Verteilungskoeffizient des Uranyl-nitrats in Abhängigkeit der TBP-Konzentration /3-10/

---

Der Extraktionsmechanismus des Uranyl-nitrats mit Tri-(n-Butyl)-Phosphat aus der wäßrigen in die organische Phase ist:



Salpetersäure wird ebenfalls mit TBP extrahiert:



Als Verteilungskoeffizient  $D_U$  ist definiert:

$$D_U = \frac{[\text{UO}_2^{++}]_{\text{org}}}{[\text{UO}_2^{++}]_{\text{aq}}} \quad (3)$$

Für schwache  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Konzentrationen gegenüber denjenigen der  $\text{HNO}_3$  ist aber  $[\text{NO}_3^-] \approx [\text{H}^+]$

Aus Gl. (1) und (2) ist:

$$K_H = \frac{[\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]_{\text{org}}}{[\text{H}^+]_{\text{aq}} \cdot [\text{HNO}_3^-]_{\text{aq}} \cdot [\text{TBP}_{\text{fr}}]_{\text{org}}} \quad (4)$$

und

$$K_U = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}]_{\text{org}}}{[\text{UO}_2^{++}]_{\text{aq}} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{aq}}^2 \cdot [\text{TBP}_{\text{fr}}]_{\text{org}}^2} \quad (5)$$

wobei  $\text{TBP}_{\text{fr}}$  das freie TBP in der organischen Phase bedeutet:

$$[\text{TBP}_{\text{fr}}] = [\text{TBP}_0] - 2[\text{UO}_2^{++}]_{\text{org}} - [\text{H}^+]_{\text{org}}$$

( $\text{TBP}_0$  = Anfangskonzentration)

(6)

Durch Kombination von Gl. (4) und (5) ergibt sich

$$D_U = \frac{K_U \cdot [\text{H}^+]_{\text{aq}}^2 \cdot [\text{TBP}_0]_{\text{org}}^2}{1 + K_H \cdot [\text{H}^+]_{\text{aq}}^2}$$
(7)

Weil aber für kleine  $[\text{U}]_{\text{aq}}$ -Konzentrationen gegenüber  $[\text{H}^+]_{\text{aq}}$ ,

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = [\text{NO}_3^-]_{\text{aq}} \text{ gilt, ist}$$
(8)

$$D_U = C \cdot [\text{TBP}_C]_{\text{org}}^2$$

Aus Gl. (8) ist zu ersehen, daß der Verteilungskoeffizient  $D_U$  des Urans als Funktion der TBP-Konzentration in logarithmischem Maßstab eine Gerade mit der Steigung 2.00 darstellen muß. Dies ist in Abb. 6 demonstriert. Die Steigung der Gerade in Abb. 6 beträgt ca. 1.93 und nähert sich stark dem theoretischen Wert von 2.00. Die in Abb. 6 aufgetragenen Meßdaten beziehen sich auf kleine Uran-Beladungen der wäßrigen Phase ( $< 10^{-3}$  Mol/l).

Die Steigung der Gerade im  $\log D_U$ -vs- $\log [\text{TBP}]_{\text{org}}$ -Diagramm hängt stark von der Urankonzentration der wäßrigen Phase ab, wie aus Abb. 7 zu ersehen ist.

In Abb. 8 sind die experimentell erhaltenen Daten der Verteilungskoeffizienten des Uranylions in Abhängigkeit der Uranbeladung der wäßrigen Phase

für verschiedene  $\text{HNO}_3$  Konzentrationen aufgetragen. In Anwesenheit von  $\text{H}^+$ -Ionen erreicht der Verteilungskoeffizient bei sehr kleinen Urankonzentrationen in der wäßrigen Phase einen konstanten Wert. Die Verteilung des Uranylions zwischen wäßriger und organischer Phase bei verschiedenen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen der wäßrigen Phase ist in Abb. 9 aufgetragen. Mit zunehmender Urankonzentration der wäßrigen Phase nimmt die Urankonzentration in der organischen Phase zu und erreicht einen konstanten Wert der dem  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  Komplex entspricht.

Trägt man die Werte der Verteilungskoeffizienten bei kleinen  $[\text{U}]_{\text{aq}}$ -Werten aus Abb. 8 als Funktion der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration in der wäßrigen Phase auf, so entsteht Abb. 10. Der Verteilungskoeffizient des Urans nimmt mit zunehmender Säurekonzentration der wäßrigen Phase linear zu, erreicht ein maximum bei  $[\text{H}^+]_{\text{aq}} \approx 5.8$  und sinkt wieder mit zunehmender  $[\text{H}^+]_{\text{aq}}$ -Konzentration ab. Für Säurekonzentrationen der wässrigen Phase größer als 10 M/l bildet sich eine zweite organische Phase, so daß das gesamte System aus drei Phasen besteht.

Literatur

- 1) G. Petrich, Z. Kolarik  
Report KfK 3080 (1981)
- 2) Massenspektrometrische Analyse von  
Dr. L. Koch und Mitarbeiter, Europ.Inst.für Transurane
- 3) R.L. Moore  
Report AECD-3196 (1951)
- 4) K. Alcock, S.S. Grimley, T.V. Healy, J. Kennedy, H.A.C. McKay  
Trans.Farad.Soc. 52 (1956) 39-47
- 5) T.V. Healy, H.A. McKay  
Trans.Farad.Soc. 52 (1956) 633-642
- 6) D.G. Tuck  
J.Chem.Soc. (Dalton) (1958) 2783-89
- 7) T.V. Healy, J. Kennedy  
J.Inorg.Nucl.Chem. 10 (1959) 128-136
- 8) P. Leroy  
Rapport CEA-R 3207 (1967)
- 9) K. Naito  
Bull.Chem.Soc. Japan 33 (1960) 363-371
- 10) A. Coulon  
Rapport CEA-R 2882 (1966)

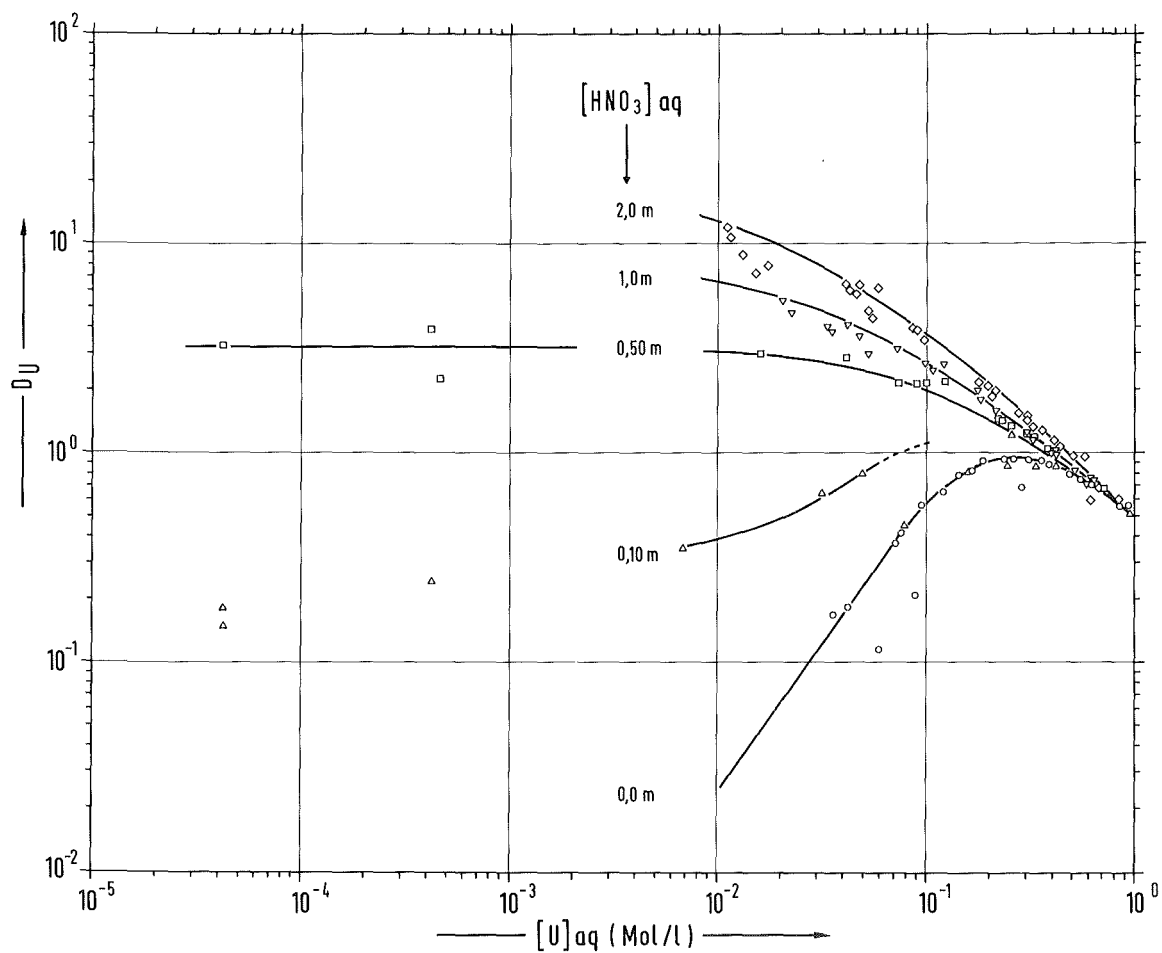


Abb.1: Literaturdaten für den Verteilungskoeffizienten von  $UO_2(NO_3)_2$  zwischen wäßriger und organischer (30% TBP in Dodekan) Phase bei verschiedenen  $HNO_3$  Konzentrationen /1/.

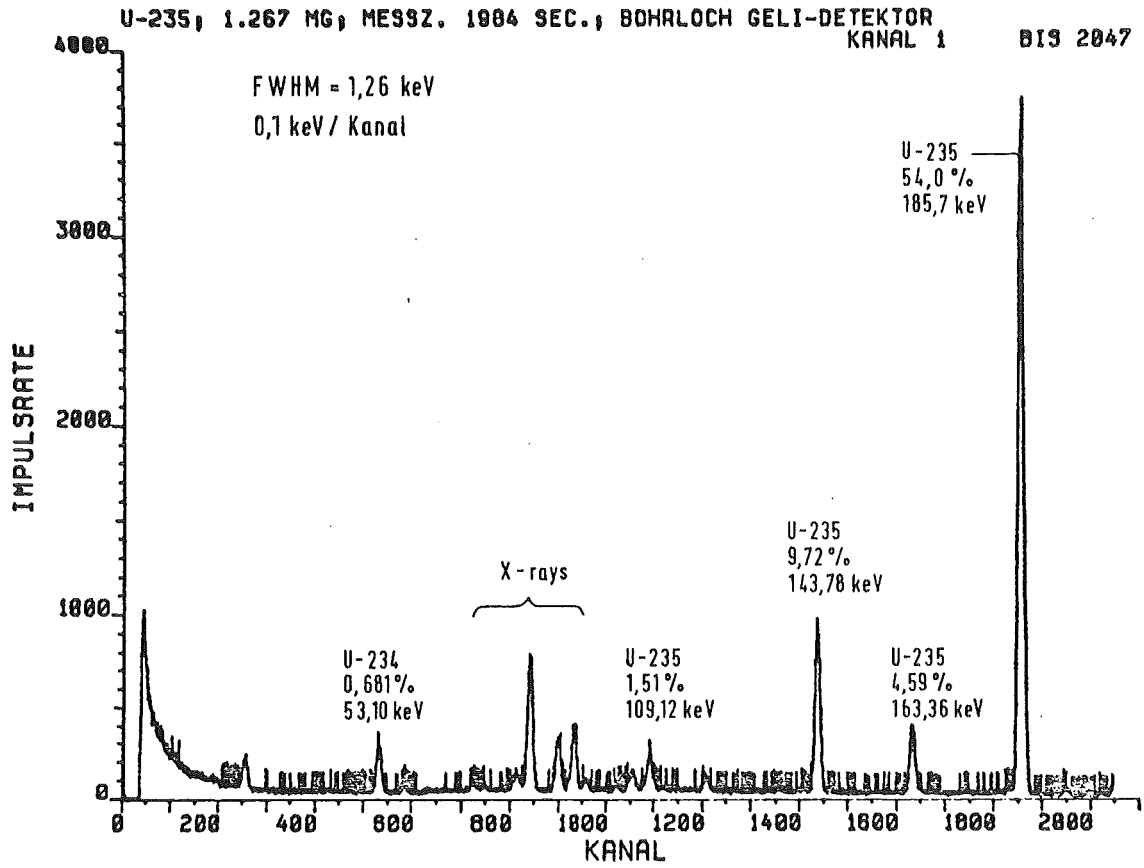


Abb.2:  $\gamma$ -Spektrum von U-235



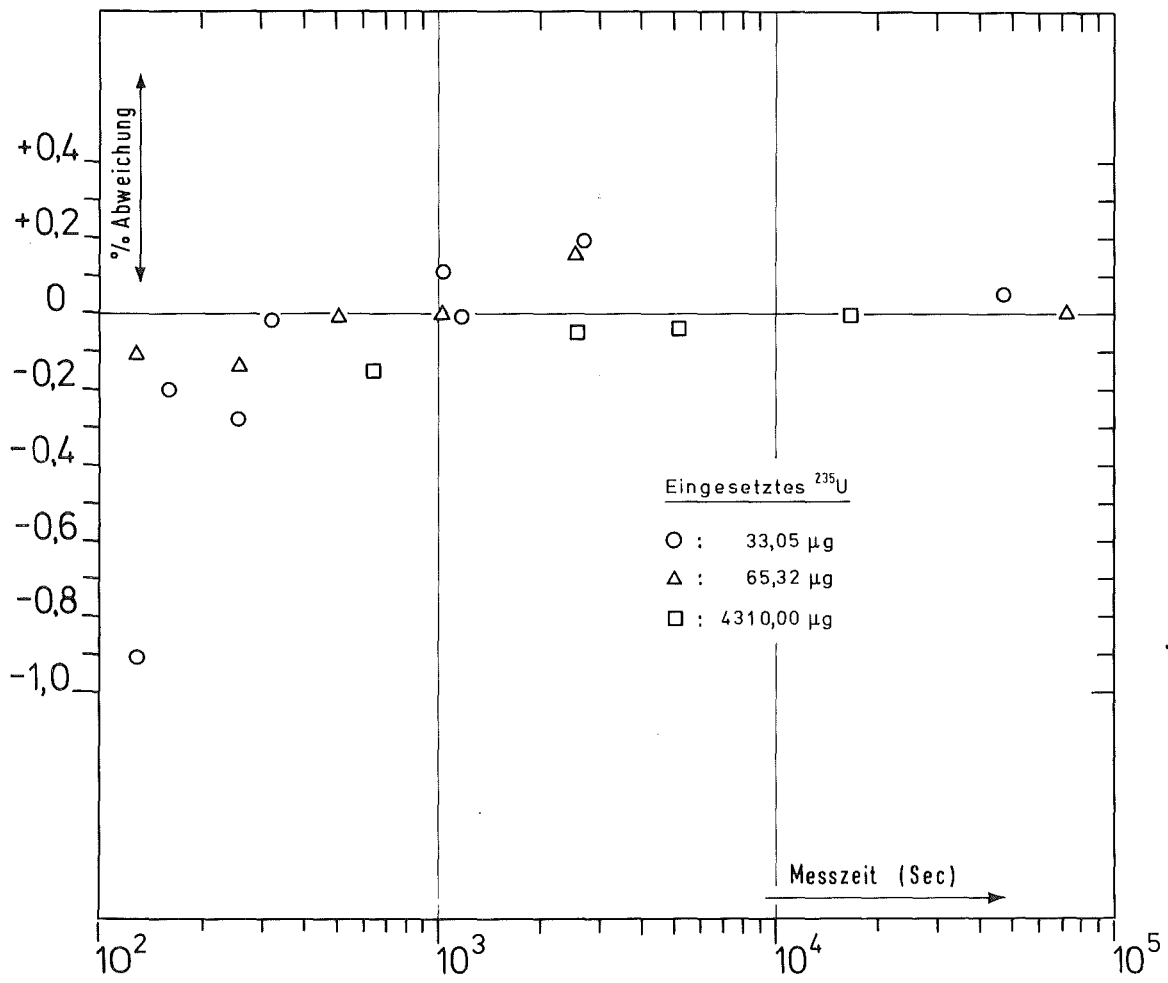


Abb.3: Einfluß der Meßzeit für verschiedene U-235 Mengen.

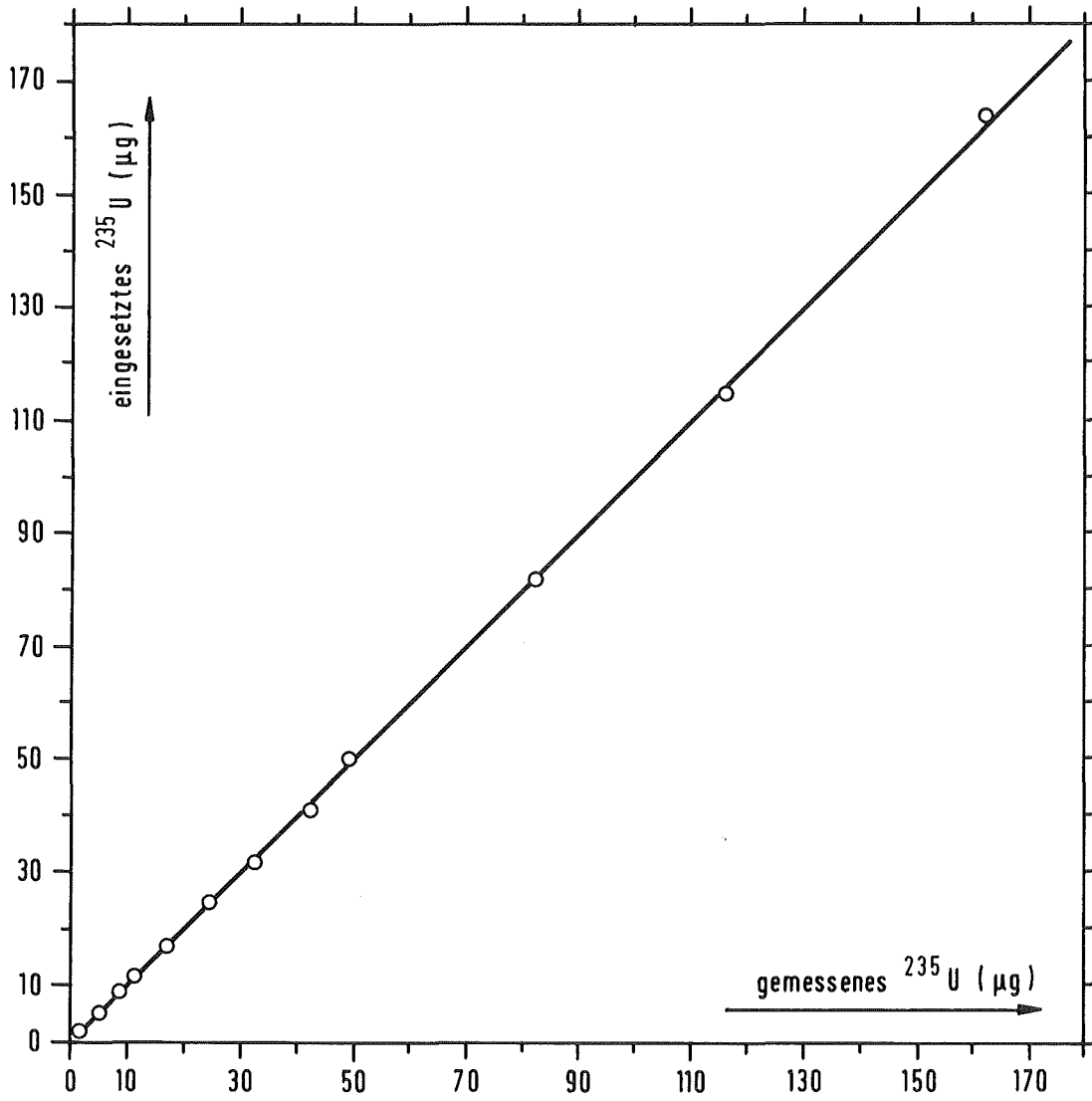


Abb.4: Eichkurve für die U-235 Messung

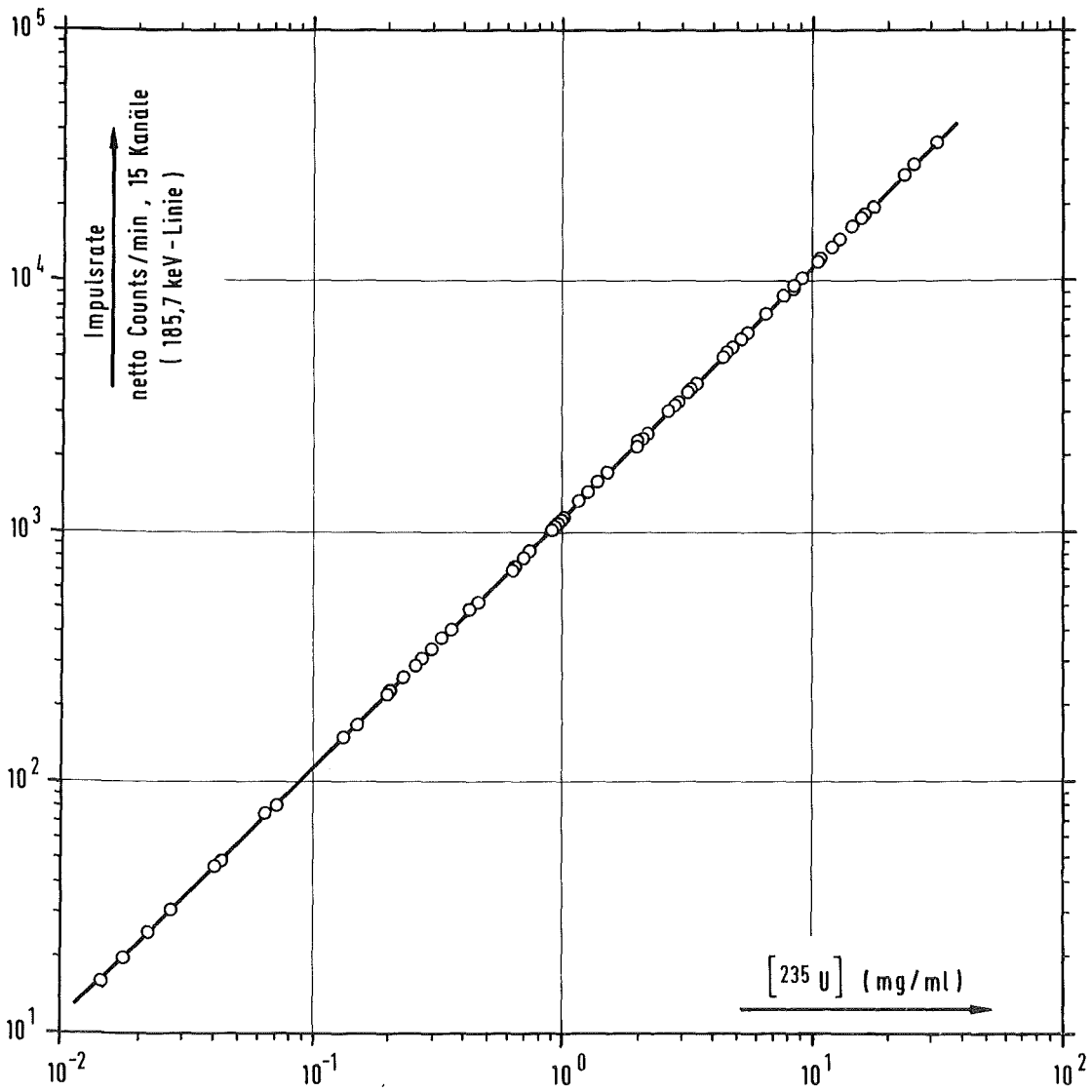
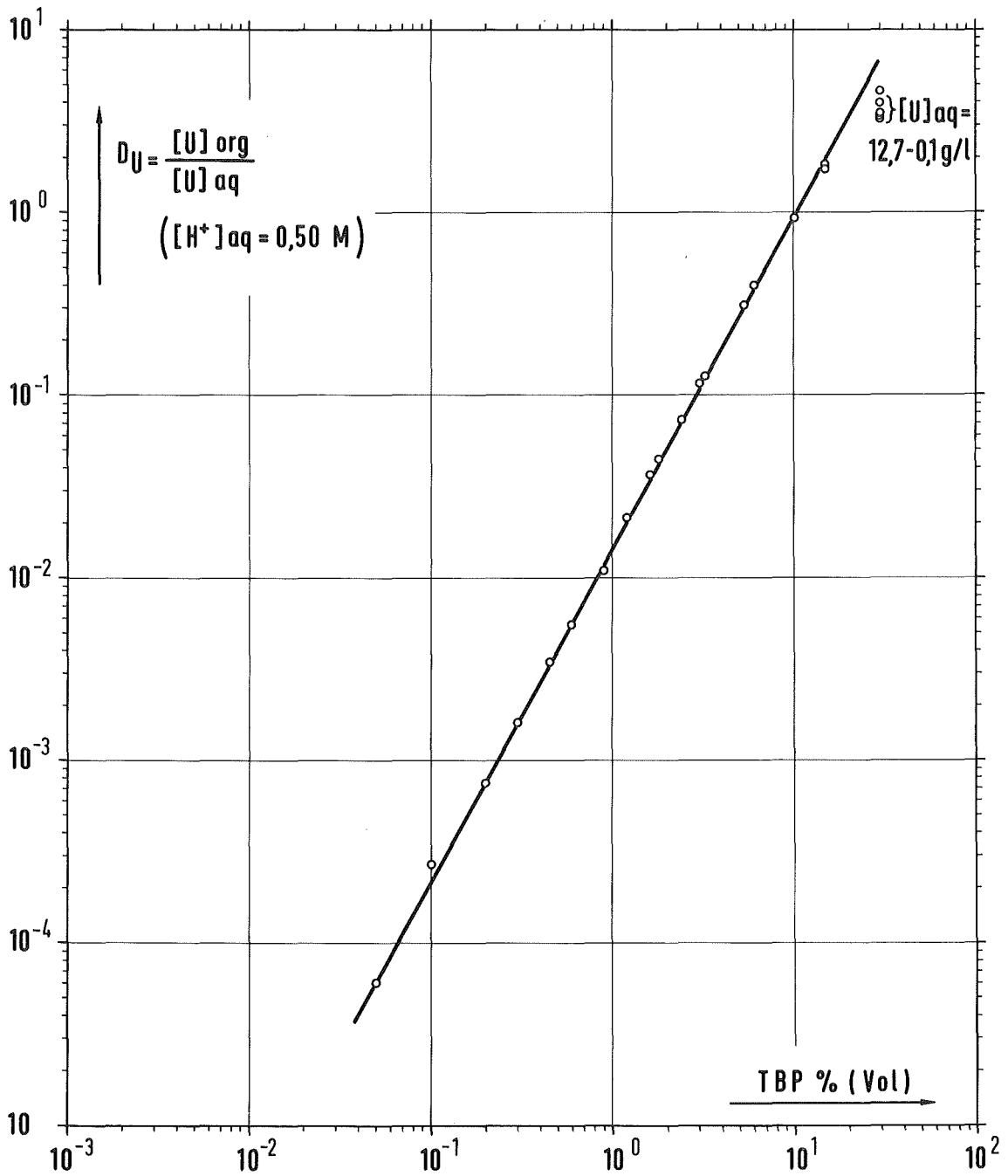


Abb.5: Impulsrate für die 185.7 keV - Linie des U-235 als Funktion der U-235 Menge.



Abb,6: Verteilungskoeffizient von  $UO_2(NO_3)_2$  in Abhängigkeit der TBP-Konzentration in der organischen Phase bei kleinen U-Beladungen der wäßrigen Phase ( $U_{aq} = 10^{-3} \text{ M/l}$ ;  $H^+_{aq} = 0.50 \text{ M/l}$ ).

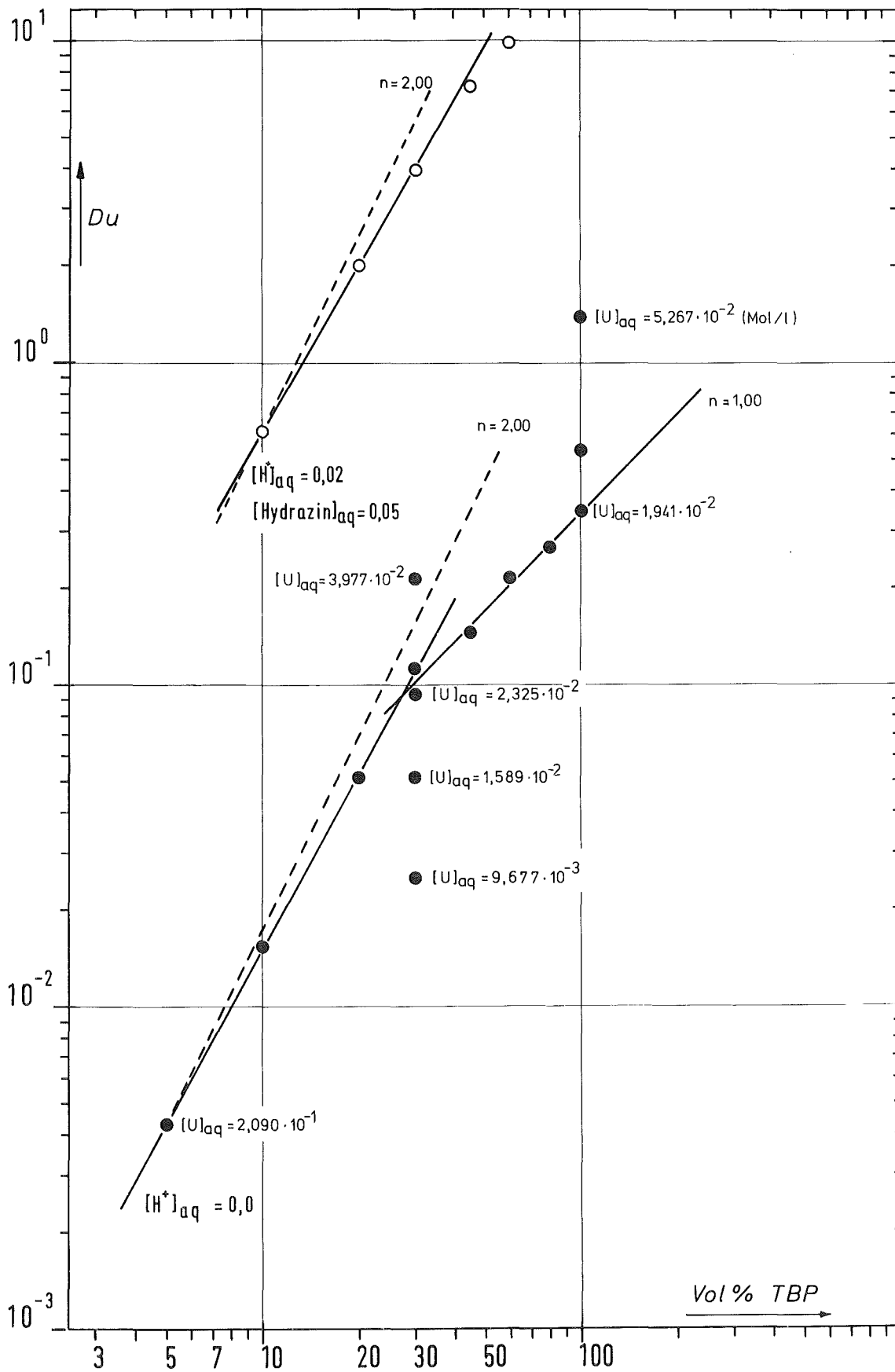


Abb.7: Verteilungskoeffizienten von  $UO_2(NO_3)_2$  in Abhängigkeit der TBP-Konzentration der organischen Phase bei verschiedenen U-Beladungen der wässrigen Phase

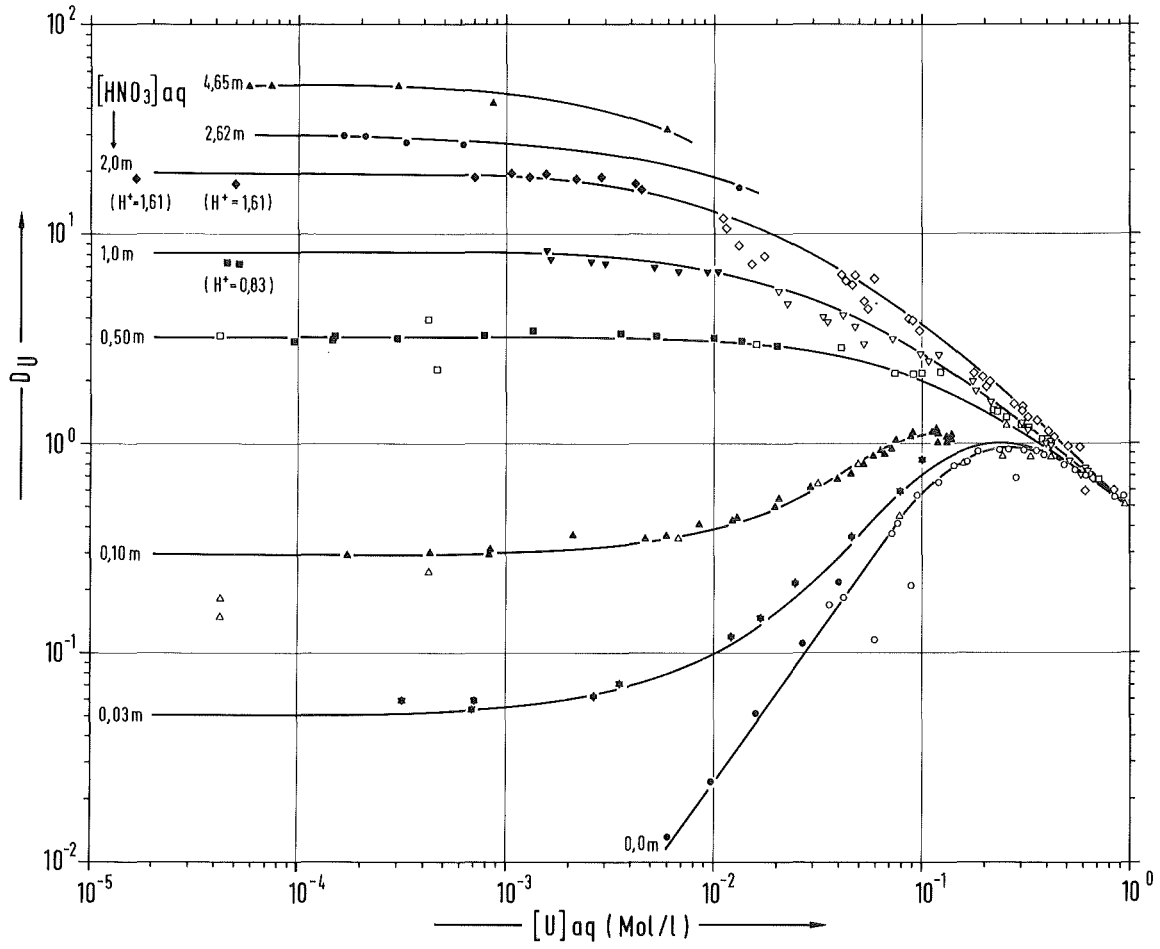


Abb. 8: Verteilungskoeffizienten von  $UO_2(NO_3)_2$  bei verschiedenen Säurekonzentrationen der wäßrigen Phase (offene Symbole sind Literaturdaten /1/).

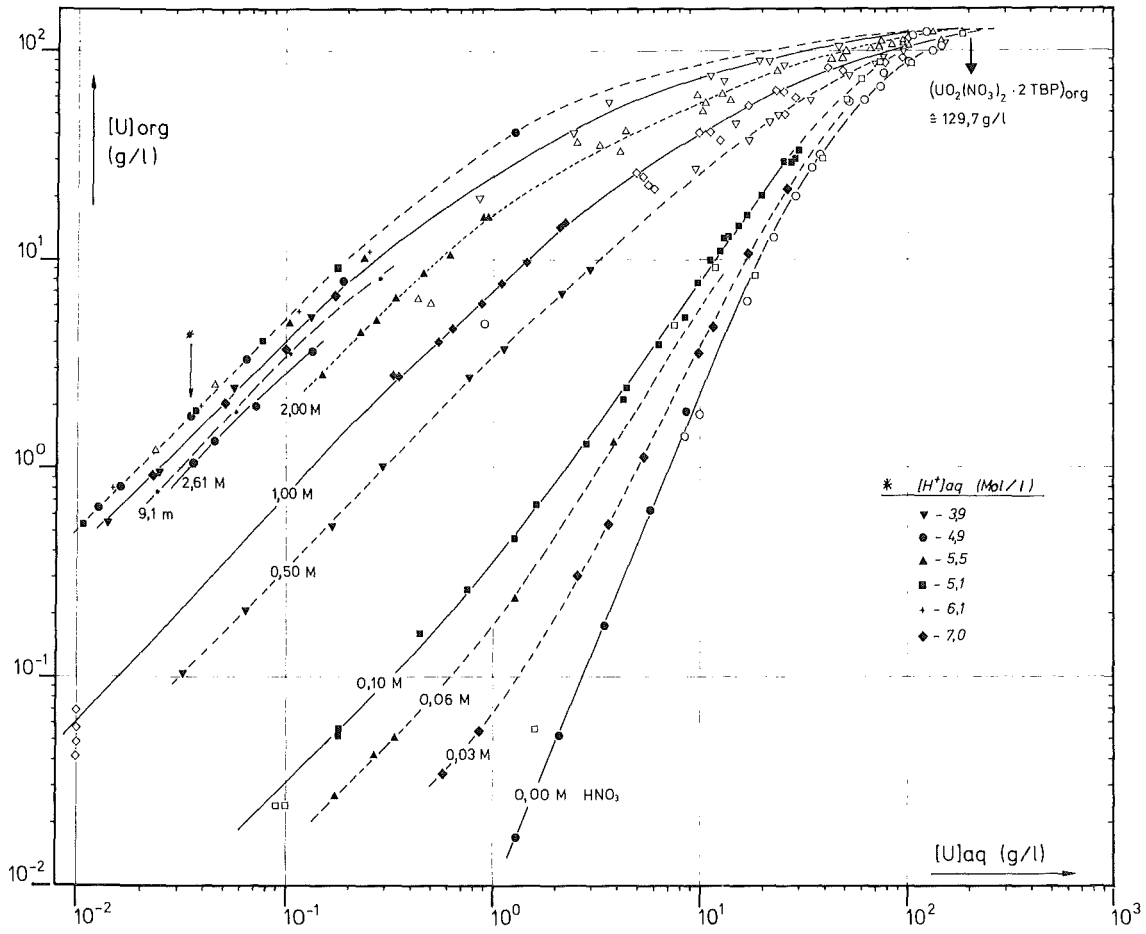


Abb.9: Die Uranylnitratverteilung zwischen organischer und wäßriger Phase bei verschiedenen Säurekonzentrationen.

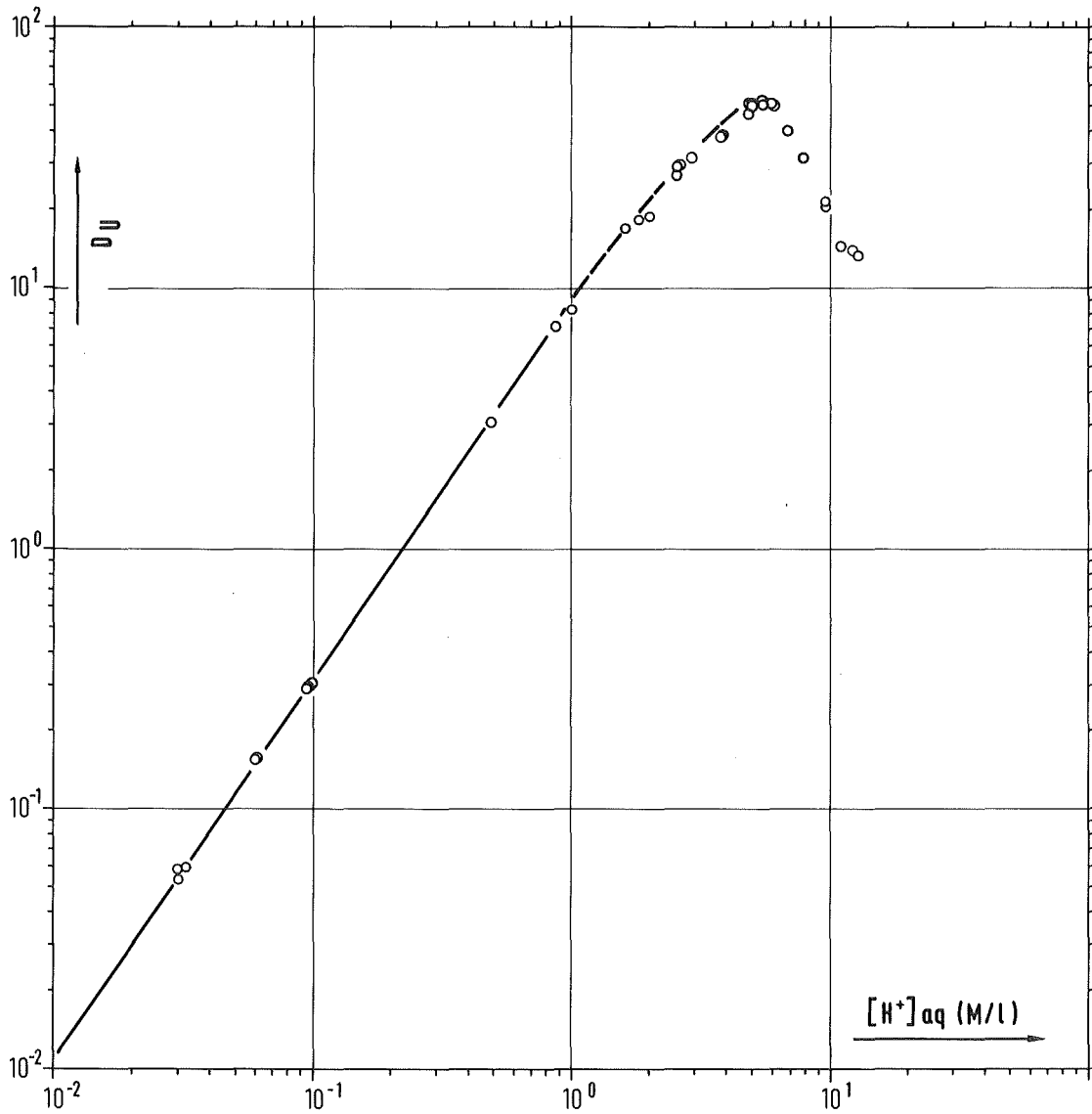


Abb.10: Der Verteilungskoeffizient von  $UO_2(NO_3)_2$  in Abhängigkeit der Säurekonzentrationen in der wässrigen Phase bei kleinen Uran-Beladungen



Tabelle 1: Eichung

Eingesetzte Menge $^{235}\text{U}$ ( $\mu\text{g}$ )	gemessenes $^{235}\text{U}$ ( $\mu\text{g}$ )
1.62	1.60
3.42	3.42
4.99	5.00
8.22	8.30
11.36	11.29
16.24	17.20
24.34	24.40
32.69	32.71
40.87	41.30
49.04	49.20
81.74	82.50
114.62	116.21
163.46	162.59

Tabelle 2

Einfluß der Meßzeit auf die gemessene  $^{235}\text{U}$  Menge

Meßzeit (sek)	Min.	( $\mu$ /ml) $^{235}\text{U}$	Abweichung $\Delta$ %
1. (Eingesetzte Menge: 33.05 $\mu\text{g/ml}$ )			
64	1.066	32.540	-1.56
128	2.133	32.749	-0.91
160	2.666	33.041	-0.02
256	4.266	32.957	-0.28
320	5.333	33.041	-0.02
1024	17.066	33.088	+0.11
1178	19.633	32.046	-0.01
2560	42.666	33.116	+0.19
46500	775.00	33.067	+0.05
2. (Eingesetzte Menge: 65.32 $\mu\text{g/ml}$ )			
128	2.133	65.246	-0.11
256	4.166	65.227	-0.14
512	8.533	65.311	-0.01
1024	17.066	65.318	$\pm 0.00$
2579	42.983	65.430	+0.16
72000	1200.0	65.318	$\pm 0.00$

Tabelle 2

Einfluß der Meßzeit auf die gemessene  $^{235}\text{U}$  Menge

Meßzeit (sek)	Min.	( $\mu$ /ml) $^{235}\text{U}$	Abweichung $\Delta$ %
3. (Eingesetzte Menge: 4310.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ )			
16	0.266	4038.0	-6.21
32	0.533	4030.8	-6.74
64	1.066	4303.3	-0.15
256	4.266	4307.6	-0.05
512	8.533	4308.1	-0.04
1619	26.963	4309.8	-0.004

Tabelle 3

$D_U$  in Abhängigkeit der TBP - Konzentration in Dodekan

$$[H^+]_{aq} = 0.0 \text{ m/l}$$

TBP (Vol.%)	$[^{235}\text{U}]_{org}$ ( $\mu\text{g/ml}$ )	$[^{235}\text{U}]_{aq}$ ( $\mu\text{g/ml}$ )	$D_U$	$[\text{U}^{total}]_{aq}$ (M/l)
5	23.20	5375	$4.316 \cdot 10^{-3}$	$2.090 \cdot 10^{-1}$
10	86.10	5423	$1.587 \cdot 10^{-2}$	$2.499 \cdot 10^{-2}$
20	259.0	5089	$5.089 \cdot 10^{-2}$	$2.345 \cdot 10^{-2}$
30	1870.0	8630	$2.166 \cdot 10^{-1}$	$3.977 \cdot 10^{-2}$
30	636.3	5718	$1.112 \cdot 10^{-1}$	$2.634 \cdot 10^{-2}$
30	473.0	5047	$9.371 \cdot 10^{-2}$	$2.325 \cdot 10^{-2}$
30	176.2	3448	$5.110 \cdot 10^{-2}$	$1.589 \cdot 10^{-2}$
30	52.17	2100	$2.484 \cdot 10^{-2}$	$9.677 \cdot 10^{-3}$
45	685.0	4740	$1.445 \cdot 10^{-1}$	$2.184 \cdot 10^{-2}$
60	982.0	4547	$2.159 \cdot 10^{-1}$	$2.095 \cdot 10^{-2}$
80	1195.0	4447	$2.687 \cdot 10^{-1}$	$2.049 \cdot 10^{-2}$
90	1297.0	4289	$3.024 \cdot 10^{-1}$	$1.976 \cdot 10^{-2}$
100	15970.0	11430	$1.397 \cdot 10^0$	$5.267 \cdot 10^{-2}$
100	4962.0	9264	$5.356 \cdot 10^{-1}$	$4.269 \cdot 10^{-2}$
100	1461.0	4214	$3.467 \cdot 10^{-1}$	$1.941 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4

$D_U$  als Funktion der TBP-Konzentration in Dodekan  
 $[H^+]_{aq} = 0.500 \text{ m/l HNO}_3$

TBP (% Vol)	(M/l)	$[^{235}\text{U}]_{org.}$ (mg/ml)	$[^{235}\text{U}]_{aq}$ (mg/ml)	$D_U$
0.05	$1.832 \cdot 10^{-3}$	$\leq 0.0003$	4.980	$\leq 6 \cdot 10^{-5}$
0.10	$3.665 \cdot 10^{-3}$	0.00133	4.897	$2.71 \cdot 10^{-4}$
0.20	$7.330 \cdot 10^{-3}$	0.00398	5.309	$7.50 \cdot 10^{-4}$
0.30	$1.099 \cdot 10^{-2}$	0.00868	5.545	$1.57 \cdot 10^{-3}$
0.45	$1.649 \cdot 10^{-2}$	0.01723	5.042	$3.43 \cdot 10^{-3}$
0.60	$2.199 \cdot 10^{-2}$	0.02442	5.322	$4.58 \cdot 10^{-3}$
0.90	$3.297 \cdot 10^{-2}$	0.0558	5.117	$1.09 \cdot 10^{-2}$
1.20	$4.398 \cdot 10^{-2}$	0.1090	5.274	$2.07 \cdot 10^{-2}$
1.60	$5.861 \cdot 10^{-2}$	0.1727	4.788	$3.61 \cdot 10^{-2}$
1.80	$6.597 \cdot 10^{-2}$	0.2134	4.846	$4.40 \cdot 10^{-2}$
2.40	$8.79 \cdot 10^{-2}$	0.3396	4.764	$7.13 \cdot 10^{-2}$
3.00	$1.099 \cdot 10^{-1}$	0.5540	4.807	$1.15 \cdot 10^{-1}$
3.20	$1.172 \cdot 10^{-1}$	0.5450	4.348	$1.253 \cdot 10^{-1}$
5.30	$1.942 \cdot 10^{-1}$	1.179	3.862	$3.052 \cdot 10^{-1}$
6.00	$2.199 \cdot 10^{-1}$	1.520	3.893	$3.904 \cdot 10^{-1}$
10.00	$3.664 \cdot 10^{-1}$	2.403	2.619	$9.175 \cdot 10^{-1}$
15.00	$5.497 \cdot 10^{-1}$	3.230	1.813	$1.781 \cdot 10^0$
15.00	$5.947 \cdot 10^{-1}$	3.188	1.943	$1.640 \cdot 10^0$
30.00	$1.099 \cdot 10^0$	4.295	0.951	$4.516 \cdot 10^0$

30% TBP in Dodekan

$$[H^+] = 0.00$$

$[^{235}\text{U}]_{\text{org}}$ (mg/ml)	$[^{235}\text{U}]_{\text{aq}}$ (mg/ml)	$D_U$	$[\text{U}^{\text{total}}]_{\text{aq}}$ (M/l)
1.870	8.630	0.216	$3.977 \cdot 10^{-2}$
0.6363	5.718	0.111	$2.634 \cdot 10^{-2}$
0.1762	3.448	0.051	$1.588 \cdot 10^{-2}$
0.0522	2.100	0.024	$9.677 \cdot 10^{-3}$
0.0173	1.300	0.013	$5.990 \cdot 10^{-3}$
0.0047	1.058	0.0044	$4.875 \cdot 10^{-3}$
0.0039	1.016	0.0038	$4.681 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 6

$D_U$  in Abhängigkeit der TBP - Konzentration in Dodekan

$$[H^+]_{aq} = 0.026 \text{ m/l}$$

$$\text{Hydrazin} = 0.059 \text{ m/l}$$

TBP (Vol. %)	$[^{235}\text{U}]_{org}$ ( $\mu\text{g/ml}$ )	$[^{235}\text{U}]_{aq}$ ( $\mu\text{g/ml}$ )	$D_U$	$[\text{U}^{total}]_{aq}$ (M/l)
0	35.0	1014.0	$3.451 \cdot 10^{-2}$	$4.672 \cdot 10^{-3}$
10	398.0	650.7	$6.116 \cdot 10^{-1}$	$2.998 \cdot 10^{-3}$
20	706.7	353.0	$2.002 \cdot 10^0$	$1.627 \cdot 10^{-3}$
30	819.6	207.4	$3.952 \cdot 10^0$	$9.557 \cdot 10^{-4}$
45	945.1	131.0	$7.214 \cdot 10^0$	$6.036 \cdot 10^{-4}$
60	941.9	95.1	$9.904 \cdot 10^0$	$4.382 \cdot 10^{-4}$
80	941.0	65.8	$14.476 \cdot 10^0$	$3.032 \cdot 10^{-4}$
90	952.1	57.4	$16.587 \cdot 10^0$	$2.645 \cdot 10^{-4}$
100	946.8	44.4	$21.324 \cdot 10^0$	$2.046 \cdot 10^{-4}$
100	932.8	50.9	$18.326 \cdot 10^0$	$2.345 \cdot 10^{-4}$

30% TBP in n-Dodekan

$$[H^+] = 0.03 \text{ HNO}_3$$

$[^{235}\text{U}]_{\text{org}}$ (mg/ml)	$[^{235}\text{U}]_{\text{aq}}$ (mg/ml)	$D_U$	$[\text{U}^{\text{total}}]_{\text{aq}}$ (M/l)
21.7646	26.5727	0.819	$1.224 \cdot 10^{-1}$
10.0657	17.1797	0.586	$7.916 \cdot 10^{-2}$
4.6819	11.5602	0.405	$5.327 \cdot 10^{-2}$
3.5445	10.0023	0.354	$4.609 \cdot 10^{-2}$
1.1286	5.3543	0.211	$2.467 \cdot 10^{-2}$
0.5363	3.6571	0.146	$1.685 \cdot 10^{-2}$
0.30554	2.6116	0.117	$1.203 \cdot 10^{-2}$
0.05469	0.77184	0.0708	$3.556 \cdot 10^{-3}$
0.034684	0.57631	0.0602	$2.655 \cdot 10^{-3}$
0.008999	0.15349	0.0586	$7.073 \cdot 10^{-4}$

Analyse:  $[H^+]_{\text{aq}} = 0.0297 \text{ M/l}$

$$[H^+] = 0.06 \text{ HNO}_3$$

$[^{235}\text{U}]_{\text{org}}$ ( $\mu\text{g/ml}$ )	$[^{235}\text{U}]_{\text{aq}}$ ( $\mu\text{g/ml}$ )	$D_U$	$[\text{U}^{\text{total}}]_{\text{aq}}$ (M/l)
237.123	1270.648	0.186	$5.855 \cdot 10^{-3}$
50.948	331.246	0.154	$1.526 \cdot 10^{-3}$
41.500	266.567	0.155	$1.228 \cdot 10^{-3}$
26.855	173.695	0.154	$8.004 \cdot 10^{-4}$



30% TBP in n-Dodekan[H<sup>+</sup>] = 0.100 m/l HNO<sub>3</sub>

$[^{235}\text{U}]_{\text{org}}$ (mg/ml)	$[^{235}\text{U}]_{\text{aq}}$ (mg/ml)	$D_{\text{U}}$	$[\text{U}^{\text{total}}]_{\text{aq}}$ (M/l)
33.0078	30.2460	1.091	$1.393 \cdot 10^{-1}$
30.4613	29.7888	1.022	$1.372 \cdot 10^{-1}$
30.1660	28.3100	1.065	$1.303 \cdot 10^{-1}$
28.0777	28.2426	0.994	$1.304 \cdot 10^{-1}$
27.9432	25.8385	1.081	$1.190 \cdot 10^{-1}$
25.4202	25.6716	0.990	$1.183 \cdot 10^{-1}$
29.3459	25.3596	1.157	$1.168 \cdot 10^{-1}$
24.6307	22.2131	1.108	$1.135 \cdot 10^{-1}$
21.6520	19.4367	1.112	$8.956 \cdot 10^{-2}$
20.2932	19.2678	1.053	$8.879 \cdot 10^{-2}$
16.9023	16.3162	1.035	$7.518 \cdot 10^{-2}$
14.3883	15.5319	0.926	$7.157 \cdot 10^{-2}$
12.5732	14.3032	0.880	$6.590 \cdot 10^{-2}$
12.5803	13.7790	0.913	$6.349 \cdot 10^{-2}$
10.8825	12.6268	0.862	$5.818 \cdot 10^{-2}$
9.5243	11.3673	0.838	$5.238 \cdot 10^{-2}$
9.2986	11.3471	0.792	$5.229 \cdot 10^{-2}$
7.8072	9.8424	0.706	$4.535 \cdot 10^{-2}$
5.2244	8.5298	0.671	$3.929 \cdot 10^{-2}$
3.9155	6.3448	0.617	$2.922 \cdot 10^{-2}$
2.4005	4.4368	0.541	$2.044 \cdot 10^{-2}$
2.1172	4.2818	0.494	$1.973 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 8

30% TBP in n-Dodekan

$[H^+] = 0.100 \text{ m/l HNO}_3$

$[^{235}\text{U}]_{\text{org}}$ (mg/ml)	$[^{235}\text{U}]_{\text{aq}}$ (mg/ml)	$D_U$	$[U^{\text{total}}]_{\text{aq}}$ (M/l)
1.3172	2.8141	0.468	$1.296 \cdot 10^{-2}$
1.1259	2.6639	0.423	$1.226 \cdot 10^{-2}$
0.6762	1.6334	0.414	$7.526 \cdot 10^{-3}$
0.4612	1.2893	0.358	$5.940 \cdot 10^{-3}$
0.2645	0.7549	0.350	$3.478 \cdot 10^{-3}$
0.1610	0.4407	0.365	$2.029 \cdot 10^{-3}$
0.0561	0.1803	0.311	$8.306 \cdot 10^{-4}$
0.0526	0.1802	0.292	$8.302 \cdot 10^{-4}$

Analyse:  $[H^+]_{\text{aq}} = 0.098 - 0.099 \text{ M/l}$

Tabelle 9

30% TBP in Dodekan

$$[H^+]_{aq} = 0.50$$

$[^{235}U]_{org}$ (mg/ml)	$[^{235}U]_{aq}$ (mg/ml)	$D_U$	$[U^{total}]_{aq}$ (M/l)
13.1930	4.305	3.064	$1.983 \cdot 10^{-2}$
12.700	4.293	2.958	$1.978 \cdot 10^{-2}$
8.936	2.931	3.049	$1.350 \cdot 10^{-2}$
6.869	2.164	3.174	$9.972 \cdot 10^{-3}$
3.730	1.149	3.246	$5.294 \cdot 10^{-3}$
2.759	0.770	3.349	$3.548 \cdot 10^{-3}$
1.019	0.2938	3.468	$1.353 \cdot 10^{-3}$
0.524	0.1699	3.275	$7.829 \cdot 10^{-4}$
0.2045	0.0650	3.146	$2.995 \cdot 10^{-4}$
0.1030	0.0321	3.209	$1.479 \cdot 10^{-4}$
0.1000	0.0322	3.105	$1.483 \cdot 10^{-4}$

Analyse: 0.49 - 0.50 M/l

Tabelle 10

30% TBP in n-Dodekan[H<sup>+</sup>] = 1.00 M/l HNO<sub>3</sub>

$[^{235}\text{U}]_{\text{org}}$ (mg/ml)	$[^{235}\text{U}]_{\text{aq}}$ (mg/ml)	$D_{\text{U}}$	$[\text{U}^{\text{total}}]_{\text{aq}}$ (M/l)
14.9253	2.2560	6.615	$1.039 \cdot 10^{-2}$
14.1585	2.1555	6.568	$9.923 \cdot 10^{-3}$
9.6308	1.4623	6.586	$6.738 \cdot 10^{-3}$
7.6570	1.1154	6.864	$5.140 \cdot 10^{-3}$
6.0609	0.8954	6.769	$4.136 \cdot 10^{-3}$
4.6745	0.6497	7.195	$2.993 \cdot 10^{-3}$
4.0663	0.5536	7.345	$2.551 \cdot 10^{-3}$
2.6232	0.3526	7.439	$1.624 \cdot 10^{-3}$
2.7958	0.3389	8.248	$1.562 \cdot 10^{-3}$

Analyse: 0.99 - 1.00 M HNO<sub>3</sub>

Tabelle 11

30% TBP in n-Dodekan

$$[H^+] = 2.0 \text{ M/l HNO}_3$$

$[^{235}\text{U}]_{\text{org}}$ (mg/ml)	$[^{235}\text{U}]_{\text{aq}}$ (mg/ml)	$D_U$	$[\text{U}^{\text{total}}]_{\text{aq}}$ (M/l)
15.8439	0.90806	17.448	$4.184 \cdot 10^{-3}$
15.7336	0.96114	16.372	$4.429 \cdot 10^{-3}$
10.4568	0.62088	16.841	$2.861 \cdot 10^{-3}$
8.5644	0.46943	18.244	$2.163 \cdot 10^{-3}$
6.4887	0.33494	19.372	$1.543 \cdot 10^{-3}$
5.1072	0.27697	18.439	$1.276 \cdot 10^{-3}$
4.4561	0.23063	19.321	$1.062 \cdot 10^{-3}$
2.7914	0.15067	18.526	$6.943 \cdot 10^{-4}$

Analyse: 1.89 - 1.99 M HNO<sub>3</sub>

Tabelle 12

30 % TBP in n - Dodekan

$[^{235}\text{U}]_{\text{org}}$ ( $\mu\text{g/ml}$ )	$[^{235}\text{U}]_{\text{aq}}$ ( $\mu\text{g/ml}$ )	$D_{\text{U}}$	$[\text{U}^{\text{total}}]_{\text{aq}}$ (M/l)
$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 2.63 - 2.59 \text{ m HNO}_3$			
48180.4	2880.900	16.723	$1.327 \cdot 10^{-2}$
3629.0	134.685	26.944	$6.206 \cdot 10^{-4}$
1958.1	71.375	27.433	$3.289 \cdot 10^{-4}$
1351.3	45.520	29.685	$2.097 \cdot 10^{-4}$
1063.7	35.777	29.732	$1.648 \cdot 10^{-4}$
$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 2.97 - 2.93 \text{ m HNO}_3$			
6093.023	212.922	28.616	$9.811 \cdot 10^{-4}$
1828.637	66.694	27.418	$3.073 \cdot 10^{-4}$
1359.614	47.268	28.763	$2.178 \cdot 10^{-4}$
636.289	19.970	31.862	$9.202 \cdot 10^{-5}$
$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 3.90 - 3.85 \text{ m HNO}_3$			
5236.120	133.310	39.277	$6.143 \cdot 10^{-4}$
2416.558	56.766	42.570	$2.615 \cdot 10^{-4}$
968.396	24.952	38.810	$1.149 \cdot 10^{-4}$
540.189	14.189	38.070	$6.530 \cdot 10^{-5}$
$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 4.94 - 4.92 \text{ m HNO}_3$			
40516.2	1297.7	31.221	$5.976 \cdot 10^{-3}$
7954.1	189.142	42.053	$8.716 \cdot 10^{-4}$
3340.73	65.430	51.058	$3.015 \cdot 10^{-4}$
1679.80	32.845	51.143	$1.513 \cdot 10^{-4}$

Fortsetzung B

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 4.94 - 4.92 \text{ m HNO}_3$$

826.45	16.140	51.205	$7.438 \cdot 10^{-5}$
652.27	12.717	51.291	$5.860 \cdot 10^{-5}$

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 5.11 - 5.09 \text{ m HNO}_3$$

9008.7	177.252	50.824	$8.168 \cdot 10^{-4}$
4156.8	79.414	52.343	$3.659 \cdot 10^{-4}$
1886.7	37.517	50.282	$1.728 \cdot 10^{-4}$
543.699	10.754	50.557	$4.955 \cdot 10^{-5}$

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 5.57 - 5.53 \text{ m HNO}_3$$

57552.0	3443.5	16.712	$1.586 \cdot 10^{-2}$
10068.2	238.42	42.223	$1.099 \cdot 10^{-3}$
4983.1	104.982	47.466	$4.837 \cdot 10^{-4}$
2464.0	46.784	52.667	$2.156 \cdot 10^{-4}$
1202.2	23.532	51.086	$1.084 \cdot 10^{-4}$

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 6.15 - 6.08 \text{ m HNO}_3$$

10933.2	251.495	43.479	$1.158 \cdot 10^{-3}$
5637.8	116.056	48.578	$5.348 \cdot 10^{-4}$
1992.2	39.056	51.008	$1.799 \cdot 10^{-4}$
802.877	15.490	51.832	$7.138 \cdot 10^{-5}$

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 7.03 - 6.99 \text{ m HNO}_3$$

6770.9	174.958	38.700	$8.062 \cdot 10^{-4}$
3663.1	101.062	36.246	$4.657 \cdot 10^{-4}$
2047.7	51.098	40.073	$2.354 \cdot 10^{-4}$
923.220	23.018	40.108	$1.060 \cdot 10^{-4}$

---


$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 8.05 - 8.01 \text{ m HNO}_3$$

8193.9	284.417	28.809	$1.310 \cdot 10^{-3}$
3550.2	108.589	32.693	$5.004 \cdot 10^{-4}$
1867.1	58.203	32.079	$2.682 \cdot 10^{-4}$
779.515	24.166	32.256	$1.113 \cdot 10^{-4}$

---

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 9.63 - 9.61 \text{ m HNO}_3$$

44134.7	4028.2	10.956	$1.856 \cdot 10^{-2}$
8424.9	437.603	19.252	$2.016 \cdot 10^{-3}$
3785.87	183.823	20.595	$8.470 \cdot 10^{-4}$
1979.65	92.954	21.297	$4.283 \cdot 10^{-4}$
924.59	45.760	20.205	$2.108 \cdot 10^{-4}$

---

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 11.3 \text{ m HNO}_3 ; [\text{H}^+]_{\text{org}} = 1.15$$

6414.67	435.675	14.723	$2.007 \cdot 10^{-3}$
---------	---------	--------	-----------------------

---

$$[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 12.4 \text{ m HNO}_3 ; [\text{H}^+]_{\text{org}} = 1.23$$

6316.10	441.879	14.293	$2.036 \cdot 10^{-3}$
---------	---------	--------	-----------------------

---



Tabelle 13

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $D_U$  von der Säurekonzentration

$[U]_{org}$ ( $\mu\text{g/ml}$ )	$[U]_{aq}$ ( $\mu\text{g/ml}$ )	$[H^+]_{aq}$ (M/l)	$[H^+]_{org}$ (M/l)	$D_U$	$D_H$	$[U^{total}]_{aq}$ (M/l)
3.900	1016.0	0.00	-	$3.8 \cdot 10^{-3}$	-	$4.681 \cdot 10^{-3}$
8.000	149.93	0.030	-	$5.33 \cdot 10^{-2}$	-	$6.909 \cdot 10^{-4}$
4.075	68.56	0.032	-	$5.94 \cdot 10^{-2}$	-	$3.159 \cdot 10^{-4}$
26.855	173.695	0.060	$\leq 0.012$	$1.54 \cdot 10^{-1}$	$\leq 0.200$	$8.004 \cdot 10^{-4}$
41.500	266.567	0.062	$\leq 0.012$	$1.54 \cdot 10^{-1}$	$\leq 0.200$	$1.228 \cdot 10^{-3}$
28.381	92.895	0.095	-	$3.055 \cdot 10^{-1}$	-	$4.280 \cdot 10^{-4}$
10.781	37.389	0.095	-	$2.883 \cdot 10^{-1}$	-	$1.723 \cdot 10^{-4}$
56.100	180.030	0.100	-	$3.116 \cdot 10^{-1}$	-	$8.306 \cdot 10^{-4}$
52.600	180.200	0.100	-	$2.918 \cdot 10^{-1}$	-	$8.304 \cdot 10^{-4}$
101.738	32.443	0.43	-	$3.135 \cdot 10^0$	-	$1.495 \cdot 10^{-4}$
62.752	20.608	0.43	-	3.045	-	$9.496 \cdot 10^{-5}$
78.962	11.028	0.83	-	7.157	-	$5.082 \cdot 10^{-5}$
69.830	9.740	0.83	-	7.169	-	$4.448 \cdot 10^{-5}$
2623.200	352.600	0.99	-	7.439	-	$1.624 \cdot 10^{-3}$
2791.400	150.670	2.00	-	18.526	-	$6.943 \cdot 10^{-4}$
1351.300	45.520	2.60	-	29.685	-	$2.097 \cdot 10^{-4}$
1063.700	35.779	2.63	0.60	29.732	0.228	$1.648 \cdot 10^{-4}$
636.289	19.970	2.93	0.63	31.862	0.215	$9.202 \cdot 10^{-5}$
540.189	14.189	3.85	0.80	38.070	0.207	$6.530 \cdot 10^{-5}$
968.396	24.952	3.89	0.79	38.810	0.203	$1.149 \cdot 10^{-4}$
826.450	16.140	4.90	-	51.205	-	$7.438 \cdot 10^{-5}$
652.270	12.717	4.92	-	51.291	-	$5.860 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 13

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $D_U$  von der Säurekonzentration

$[U]_{org}$ ( $\mu\text{g/ml}$ )	$[U]_{aq}$ ( $\mu\text{g/ml}$ )	$[H^+]_{aq}$ (M/l)	$[H^+]_{org}$ (M/l)	$D_U$	$D_H$	$[U^{total}]_{aq}$ (M/l)
543.699	10.754	5.09	0.99	50.557	0.194	$4.955 \cdot 10^{-5}$
1886.700	37.517	5.11	0.96	50.282	0.173	$1.728 \cdot 10^{-4}$
2464.000	46.784	5.55	-	52.667	-	$2.156 \cdot 10^{-4}$
1202.200	23.532	5.53	-	51.086	-	$1.084 \cdot 10^{-4}$
802.877	15.490	6.08	1.06	51.832	0.174	$7.138 \cdot 10^{-5}$
1992.200	39.056	6.14	1.00	51.008	0.163	$1.799 \cdot 10^{-4}$
923.220	23.018	6.99	1.07	40.108	0.153	$1.060 \cdot 10^{-4}$
2047.700	51.098	7.02	1.04	40.073	0.148	$2.354 \cdot 10^{-4}$
779.515	24.166	8.01	1.09	32.256	0.136	$1.113 \cdot 10^{-4}$
1867.100	58.203	8.02	1.08	32.079	0.135	$2.682 \cdot 10^{-4}$
3785.870	183.823	9.61	-	20.595	-	$8.470 \cdot 10^{-4}$
924.590	45.760	9.63	-	20.205	-	$2.108 \cdot 10^{-4}$
6414.670	435.675	11.3	1.15	14.723	0.102	$2.007 \cdot 10^{-3}$
6316.610	441.897	12.4	1.23	14.293	0.099	$2.036 \cdot 10^{-3}$