

KfK 3352  
Juni 1983

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

**II: Die Bildung einer dritten Phase im  
System  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -TBP- $\text{HNO}_3$**

**N. Boukis, B. Kanellakopulos  
Institut für Heiße Chemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Heiße Chemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3352

PWA 18/83

Extraktive Phasenverteilung des Uranyl-nitrats mit Tri(n-butyl)phosphat

II: Die Bildung einer dritten Phase im System  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-TBP-HNO}_3$

N. Boukis, B. Kanellakopoulos

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Die kritische Temperatur für die Bildung einer dritten Phase im System  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3/\text{TBP}$  (30% in Dodekan) wurde als Funktion der Uranyl- und der Säurekonzentration in der wässrigen Phase untersucht.

Das Volumen der zweiten organischen Phase nimmt mit abnehmender Temperatur bzw. zunehmender Säurekonzentration der wässrigen Phase zu.

Durch Messungen der Verteilung des Urans, der Säure und des TBP in den verschiedenen Phasen konnten Zusammenhänge der kritischen Temperatur für die Bildung der dritten Phase von der Uran- und Säurekonzentration erfaßt werden.

Spektroskopische Untersuchungen deuten daraufhin, daß das Uranylnitrat in der schweren organischen Phase in Form eines Trinitratokomplexes,  $\text{H}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{TBP}$ , vorliegt. Die drei Nitratogruppen sind offensichtlich ähnlich koordiniert wie im festen  $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$  <sup>27)</sup>.

Verglichen zum  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{TBP}$  Komplex ist die dative  $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{U}$  Bindung des Trinitratokomplexes länger und damit abgeschwächt.

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

II : The formation of a third phase in the system  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -TBP- $\text{HNO}_3$

### SUMMARY

In the system  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3/\text{TBP}$  (30% vol in dodecane) the critical temperature for the formation of a third (heavy organic) phase has been investigated as a function of the uranyl-concentration and/or of the acidity of the aqueous phase.

The volume of the second organic phase increases with decreasing temperature or with increasing acidity of the aqueous phase. The distribution of the uranyl nitrate, nitric acid, and TBP into the three phases has been measured. A correlation between these parameters and the critical temperature for the formation of the third phase could be found.

Spectroscopic investigations show that in the heavy organic phase the uranyl nitrate forms a trinitrato-complex  $\text{H}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{TBP}$ . Obviously the three nitrate groups are bidentate and coordinated to the  $\text{UO}_2^{2+}$  ion in a similar way as in the solid  $\text{RbUO}_2(\text{NO}_3)_3$ .

The dative  $\text{U} \leftarrow \text{P} = \text{O} \rightarrow \text{U}$  bonding in the trinitrato-complex is longer and thus weaker than in the  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{TBP}$  complex.

## INHALTSVERZEICHNIS

|   | Seite |
|---|-------|
| 1. Einleitung   | 1     |
| 2. Experimentelles  |       |
| 2.1 Reagenzien  | 5     |
| 2.2 Apparaturen   | 6     |
| 2.3 Versuchsdurchführung  | 6     |
| 3. Ergebnisse und Diskussionen  | 7     |
| 3.1 Der Einfluß der Säurekonzentration                                | 8     |
| 3.2 Säureverteilung   | 9     |
| 3.3 Tributylphosphatverteilung  | 12    |
| 3.4 Der Einfluß der Temperatur auf die<br>Bildung einer dritten Phase | 14    |
| 3.5 Die $UO_2^{2+}$ -Verteilung                                       | 16    |
| 3.6 Infrarotspektroskopische Untersuchungen                           | 17    |
| 3.7 Elektronenabsorptionsspektroskopische<br>Untersuchungen           | 20    |
| 4. Schlußbemerkungen  | 20    |
| Literatur   | 23    |
| Anhang  | 25    |

## 1. EINLEITUNG

Uranyl nitrat läßt sich mit Tri-n-butylphosphat (= TBP) aus salpetersauren wässrigen Lösungen extrahieren. Das Uranyl nitrat geht in Form eines 1:2 Komplexes mit TBP,  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ , in die organische Phase über. Der Verteilungskoeffizient  $D_U$  (definiert als das Verhältnis der Urankonzentrationen in der organischen und wässrigen Phase),

$$D_U = \frac{[UO_2^{2+}]_{org.}}{[UO_2^{2+}]_{aq.}}$$

hängt stark von der Säurekonzentration in der wässrigen Phase ab <sup>1)</sup>.

Für kleine Beladungen der wässrigen Phase mit Uran nimmt der Verteilungskoeffizient mit zunehmender Säurekonzentration der wässrigen Phase zu, erreicht bei  $[H^+]_{aq} \hat{=} 5.8 \text{ Mol/l}$  ein Maximum mit dem Wert  $D_U \hat{=} 58$  und fällt dann mit steigender  $[H^+]_{aq}$ -Konzentration wieder monoton ab, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist.

Bei größeren Säurekonzentrationen in der wässrigen Phase bildet sich eine zweite organische Phase, so daß das System  $UO_2^{++}/H_2O/HNO_3/TBP$ -Dodekan insgesamt aus drei Phasen besteht.

In der Literatur ist die Bildung einer zweiten organischen Phase bei der Extraktion von verschiedenen Ionen beschrieben worden: HEALY und MCKAY berichteten über eine dritte Phase in den Systemen  $Zr(NO_3)_4$  (0.16 Mol/l) /  $HNO_3$  (8 Mol/l) / TBP (19% Vol. in Kerosin) und Pu(IV)-Nitrat (0.063 Mol/l) /  $HNO_3$  (10 Mol/l) / TBP (19% Vol. in Kerosin) <sup>2)</sup>. Ähnliche Beobachtungen wurden auch während der Extraktion von vierwertigen Cer und Thorium gemacht <sup>2)</sup>. Die Autoren identifizierten das Zirkon in der dritten Phase als  $Zr(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ .



Die Grenze für die Bildung der dritten Phase wurde für verschiedene TBP-Konzentrationen als Funktion der Temperatur untersucht.

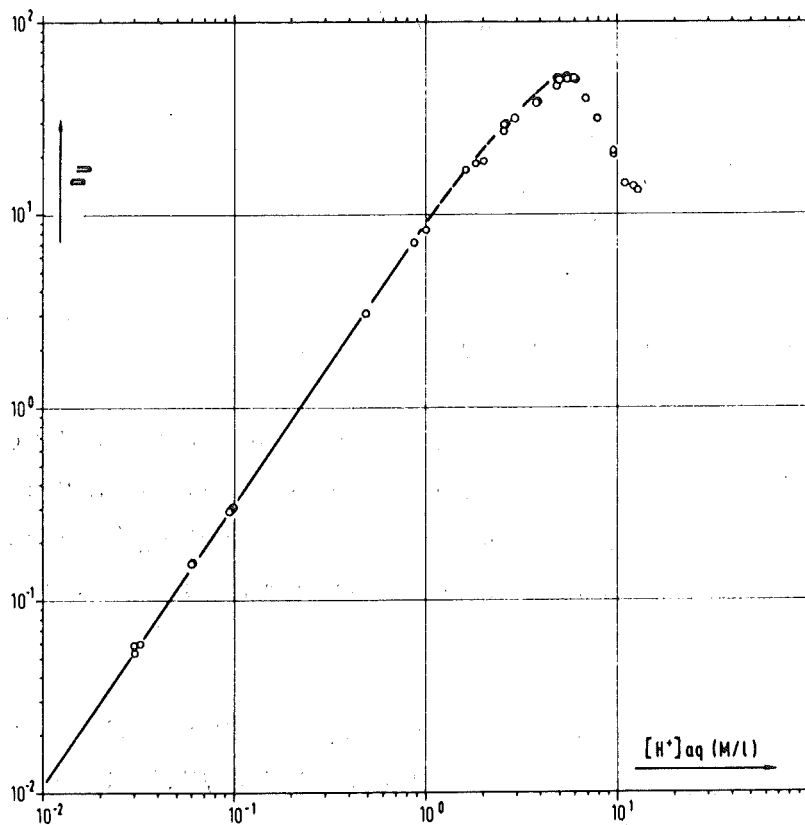


Abb.1: Verteilungskoeffizient von Uranyl nitrat als Funktion der  $HNO_3$ -Konzentration in der wässrigen Phase, für kleine Urankonzentrationen in der wässrigen Phase <sup>1)</sup>.

MILLS und LOGAN untersuchten die Bildung einer dritten Phase während der Extraktion von U(IV), Pu(IV) und Pu(VI) <sup>3)</sup>.

Der Einfluß des organischen TBP-Verdünners auf die Bildung der dritten Phase bei der Extraktion von Th(IV), U(IV) und Pu(IV) wurde von KOLARIK untersucht 4). Über die Bildung einer dritten Phase bei höheren Pu(IV)-Beladungen der organischen Phase (15-85 % in Dodekan) berichtete HORNER<sup>5)</sup>. Zusätzliche Informationen über die Bildung einer dritten Phase während der Extraktion von Th(IV), Pu(IV), U(VI) und Am(III) gibt die Arbeit von McKay<sup>6)</sup>.

HUDSWELL, WALDRON und HURDER haben die Bildung einer dritten Phase im System Zirkonylnitrat / HNO<sub>3</sub> / TBP in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht 7). Dabei lagen die ZrO<sub>2</sub><sup>+</sup> - Konzentrationen zwischen 1 und 10 Mol/l und die TBP-Konzentrationen zwischen 25 und 50% Vol. in Dekalin, Xylol und Tetrachlorkohlenstoff. Im Fall des Xylols und des CCl<sub>4</sub> wurde keine zweite organische Phase oberhalb 50°C beobachtet. Das entsprechende System für 30% TBP in Dekalin weist eine dritte Phase unterhalb 33°C für eine Zr-Beladung der wässrigen Phase von 30 g/l und HNO<sub>3</sub> von 10 Mol/l auf.

Über die Extraktion von HNO<sub>3</sub> mit TBP berichteten ALCOCK et.al. 8). Eine ausgezeichnete Zusammenfassung der Literaturdaten über das System HNO<sub>3</sub>/TBP gibt die Arbeit von LEROY 9).

Es konnte gezeigt werden, daß die Löslichkeit von Addukten zwischen TBP und anorganischen Säuren in Lösungen von neutralen Estern in Paraffin in der Reihe HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> abnimmt 10). Die Sättigung von 20% TBP in Kerosin mit 1 M HClO<sub>4</sub> bei Raumtemperatur führt zur Bildung einer zweiten organischen Phase, während für den Fall von HCl bzw. HNO<sub>3</sub> Molaritäten von 5 bzw. von 14 M zur Bildung einer dritten Phase erforderlich sind.

KORPAK beobachtete eine dritte Phase im System 5% TBP in Mepassin und Salpetersäure-Konzentrationen der wässrigen Phase zwischen 17.1 und 19.8 Mol/l bei 18 ± 2°C 11).

POVITSKII et. al. haben die Bildung einer dritten Phase im System TBP in Kerosin bzw. Benzol / H<sub>2</sub>O / HNO<sub>3</sub> bzw. HClO<sub>4</sub> untersucht 12).

Während über die Bildung einer dritten Phase bei der Extraktion von vierwertigen Ionen mehrmals berichtet worden ist, sind entsprechende Arbeiten über Uranylinitrat sehr wenig.

SOLOVKIN et. al. berichteten im Jahre 1960 über die Bildung einer dritten Phase im System  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 / \text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O} / 20\% \text{ TBP}$  in Kerosin <sup>13</sup>). Die Autoren arbeiteten mit hohen Uranbeladungen der organischen Phase (bis 1 Mol/l) und beobachteten die Bildung einer dritten Phase für  $[\text{H}^+]_{\text{aq}} \geq 8.5 \text{ Mol/l}$ , wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist.

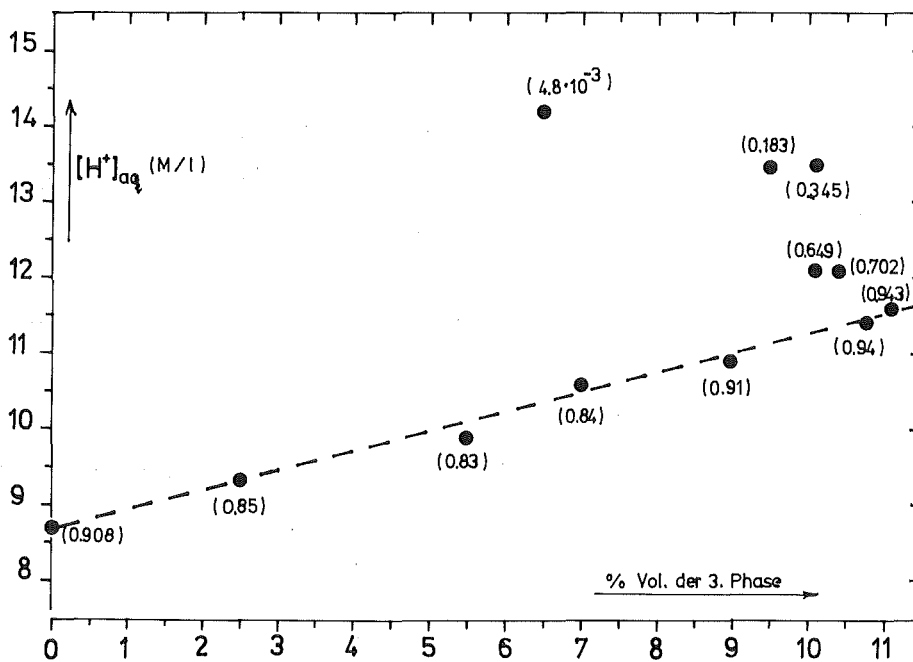


Abb.2: % Volumen der dritten (schweren organischen) Phase relativ zum gesamten Volumen als Funktion der Säurekonzentration der wässrigen Phase. Die Daten sind aus Ref. 13 entnommen. (Zahlen in Klammern:  $[\text{U}]_{\text{aq}}$  in Mol/l.)

Anhand von analytischen Ergebnissen (Verhältnis  $\text{UO}_2^{2+} : \text{HNO}_3 : \text{TBP}$ ) und spektroskopischen Messungen postulierten die Autoren die Bildung eines 1:1:2 Komplexes in der schweren organischen Phase, der Dioxouran(VI)trinitratsäure,  $\text{H} \left[ \text{UO}_2(\text{NO}_3)_3 \right] \cdot 2\text{TBP}$ .

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung des Uranylkomplexes in der schweren organischen Phase bei kleinen Uranbeladungen der wässrigen Phase. Weiterhin sollte untersucht werden in wie weit die Uranbeladung der wässrigen Phase für die Bildung der dritten Phase von Bedeutung ist.

## 2. EXPERIMENTELLES

### 2.1 Reagenzien

Sämtliche verwendeten Reagenzien waren analytisch reine Chemikalien der Fa. Merck bzw. Fluka. Die  $\text{HNO}_3$ -Lösungen wurden durch entsprechende Verdünnungen von analytisch reiner  $\text{HNO}_3$  hergestellt. Die Ermittlung der Molaritäten erfolgte durch Titration mit  $\text{NaOH}$ , deren Molarität durch Titration mit eingewogenen Mengen von Oxalsäure kontrolliert wurden.

Die TBP-Lösung wurde durch Einwägung von reinem TBP angesetzt unter Berücksichtigung der Dichte und der Temperatur. Weiterhin wurde die TBP-Konzentration durch gaschromatographische Untersuchungen kontrolliert.

Das verwendete  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (mit 93%igem U-235 Gehalt) wurde von E. DORNBERGER im IHCH/KfK präpariert.

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  wurde durch Reaktion von äquimolaren Mengen von  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  und Tributylphosphat in Pentan präpariert. Der bei Raumtemperatur flüchtige Komplex zeigt laut Literatur <sup>2)</sup> einen Gefrierpunkt von ca.  $6^\circ \text{C}$ .

Der Komplex  $H [UO_2(NO_3)_3] \cdot 2TBP$  wurde durch Zugabe von  $HNO_3$  in  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$  und Abtrennung der organischen Phase präpariert. Ähnlicherweise wurde der entsprechende Komplex mit Triethylphosphat,  $H [UO_2(NO_3)_3] \cdot 2TEP$ , synthetisiert.

## 2.2 Apparaturen

Die Infrarot-Spektren wurden mittels eines Perkin-Elmer-283 IR-Spektrometers aufgenommen.

Für die Elektronenabsorptionsspektren wurde ein Spektrometer Cary-14 verwendet.

Für die U-235 Messungen wurde ein Ge(Li)-Detektor unter Verwendung eines Multi-kanalanalysators benutzt <sup>1)</sup>.

Gaschromatographische Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe Dr. L. STIEGLITZ/IHCH durchgeführt.

## 2.3 Versuchsdurchführung

Es wurde das System  $UO_2(NO_3)_2 / HNO_3 / H_2O / TBP$  (30% Vol. in Dodekan) untersucht.

Die jeweils genau eingewogene Menge von analytisch reinem  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  wurde in einem Meßzylinder mit 5 ml der entsprechenden Säure gelöst und in die Lösung 5 ml der vorher mit  $HNO_3$  derselben Molarität gesättigte TBP-Lösung zugegeben. Die Äquilibration des TBP erfolgte durch mechanisches Schütteln der TBP/ $HNO_3$  Mischung für 20 Minuten.

Die Meßzylinder wurden eine Stunde lang geschüttelt um einen guten Kontakt der beiden Phasen zu erzielen und anschließend stehen gelassen. Nach Abtrennung der Phasen wurde das Volumen der beiden bzw. drei Phasen abgelesen. Dasselbe wurde in einem thermostatisierten Raum bei verschiedenen Temperaturen wiederholt.

Die Säurekonzentration wurde durch Titration mit 0.5 n NaOH gegen Phenolphthalein bestimmt.

Es wurden drei Versuchsserien durchgeführt. Bei der Serie 1 wurden jeweils 20 mg  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  verwendet, bei der Serie 2 betrug die Anfangskonzentration des Urans in der wässrigen Phase das Zehnfache (200 mg). Für die Serie 3 wurde Uran verwendet, das an U-235 stark angereichert war (ca. 93%) um die Urankonzentration in den zwei bzw. drei Phasen bestimmen zu können.

Die experimentell erhaltenen Daten sind in den Tabellen des Anhangs zusammengefaßt.

### 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSIONEN

Um das zu untersuchende System zu verstehen, sei folgendes erwähnt:

- a) Weil sämtliche Versuche bei hohen Aziditäten der wässrigen Phase (größer als 7 M/l  $\text{HNO}_3$ ) durchgeführt wurden, muß man annehmen, daß das Tributylphosphat in Form von Komplexen mit dem Uranylinitrat,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  und mit der Säure,  $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$ , vorliegt. Bei hohen Säurekonzentrationen kann man aber die Existenz von Komplexen mit höherer Koordination des TBP, wie  $\text{TBP} \cdot 2\text{HNO}_3$ ,  $\text{TBP} \cdot 3\text{HNO}_3$  nicht ausschließen<sup>8)</sup>. Solche Komplexe können aufgrund der Donor-Aktivität der Butoxy-Gruppen gebildet werden. Bei niedrigen Säurekonzentrationen andererseits ist die Bildung von  $\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$  auch möglich.
- b) Die Bildung einer dritten Phase beruht auf der beschränkten Löslichkeit von TBP-Komplexen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen<sup>2,7,12)</sup>. Je länger die aliphatische Kette ist, desto niedriger liegt die Säurekonzentration, die zur Bildung einer dritten Phase erforderlich ist<sup>14)</sup>. Auch die obere kritische Temperaturgrenze nimmt mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome des Verdünnungsmittels des TBP zu.

- c) Eine Temperaturerniedrigung des Systems führt zu einer Volumenvergrößerung der schweren organischen Phase <sup>15)</sup>. Gleichzeitig nimmt die Säurekonzentration, bei der man die Bildung einer dritten Phase beobachtet, ab.
- d) Mit zunehmender Temperatur und Säurekonzentration nimmt die Geschwindigkeit der Zersetzung bzw. Hydrolyse des TBP unter Bildung von Dibutylphosphorsäure (HDBP) und Monobutylphosphorsäure (H<sub>2</sub>MDP) zu <sup>16)</sup>.
- e) Systeme mit Benzol, Xylol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dibutyläther oder Dibutylcarbitol als Verdünnungsmittel des TBP, zeigen keine dritte Phase <sup>2,7)</sup>.

### 3.1 Der Einfluß der Säurekonzentration

Die Temperatur, bei der sich eine dritte Phase bildet, ist in Abb. 3 als Funktion der Säurekonzentration für zwei verschiedene Anfangskonzentrationen des Urans,  $[UO_2^{2+}]_{aq}$ , in der wässrigen Phase, aufgetragen.

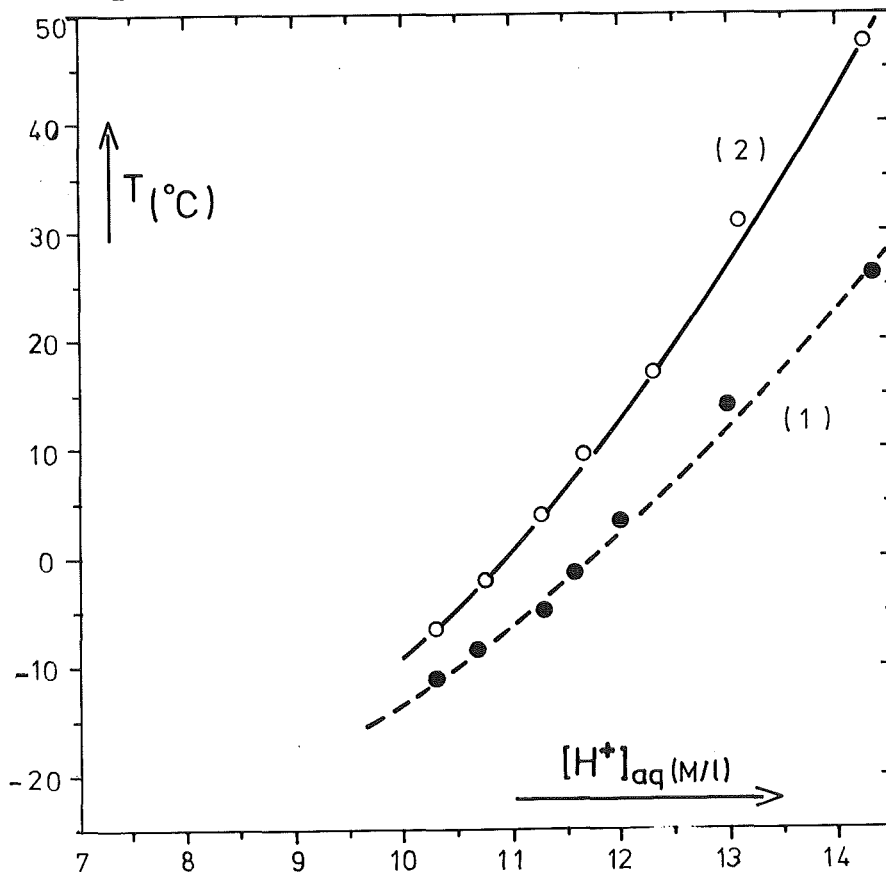


Abb.3: Temperaturgrenze für die Bildung einer dritten Phase als Funktion der HNO<sub>3</sub>-Konzentration der wässrigen Phase. (1):  $[UO_2^{2+}]_{aq} = 7.97 \cdot 10^{-3}$  Mol/l; (2):  $[UO_2^{2+}]_{aq} = 7.97 \cdot 10^{-2}$  Mol/l

Je höher die Uranbeladung der organischen Phase ist, desto höher ist die kritische Temperatur für die Bildung einer dritten Phase. So verläuft die Kurve (2) in Abb. 3 um 4 bis 20° C höher als die Kurve (1).

### 3.2 Säureverteilung

Die Verteilungskoeffizienten der  $\text{HNO}_3$  im System TBP/ $\text{HNO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$  sind im  $[\text{H}^+]_{\text{aq}}$ -Bereich zwischen 0 und 9 Mol/l recht genau untersucht worden <sup>9)</sup>.

Die experimentell ermittelten  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen in der leichten und schweren organischen Phase bei -9.5° C sind in Abb. 4, als Funktion der Säurekonzentration in der wässrigen Phase, graphisch aufgetragen. Die entsprechenden Werte bei einer Temperatur von 20° C gibt Abb. 5 wieder. Die  $[\text{H}^+]_{\text{aq}}$ -Werte für die Proben Nr. 10 bis 13 ( $[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 6$  bis 9 Mol/l) stimmen mit den Literaturwerten <sup>9)</sup> recht gut überein.

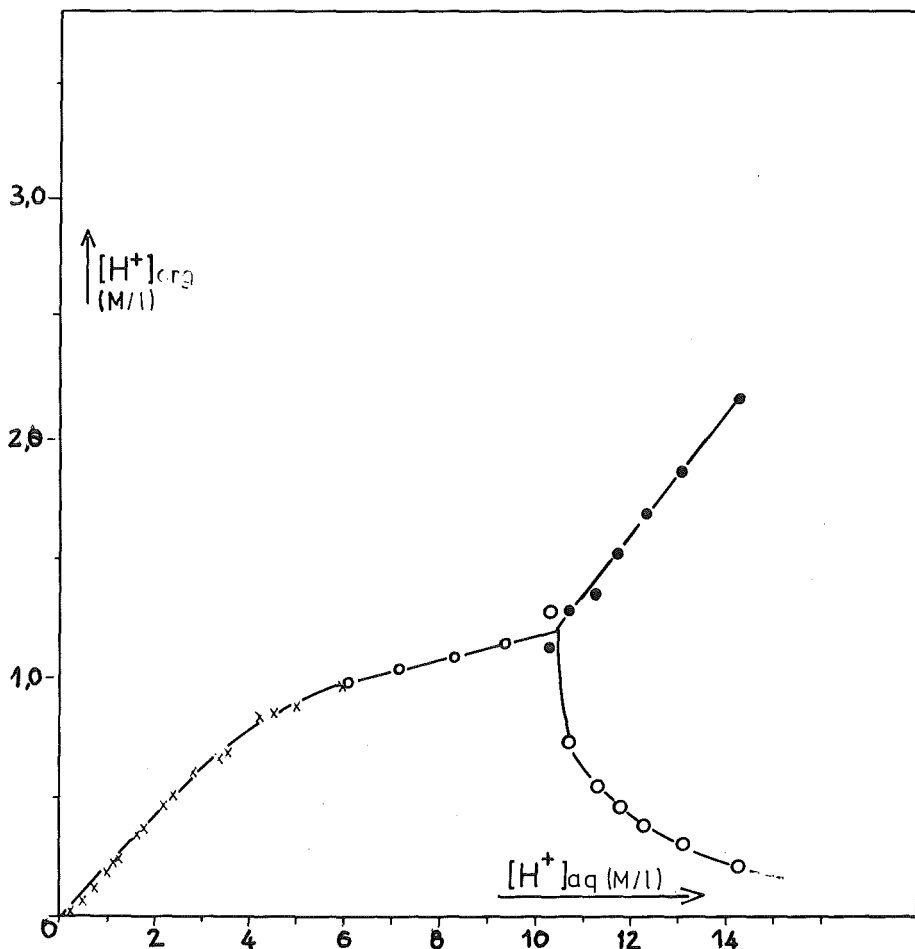


Abb.4: Säurekonzentration in der schweren (●) und in der leichten (○) organischen Phase als Funktion von  $[\text{H}^+]_{\text{aq}}$  (x: Ref.9;  $[\text{UO}^{2+}]_{\text{aq}} = 7.97 \cdot 10^{-2}$  Mol/l)



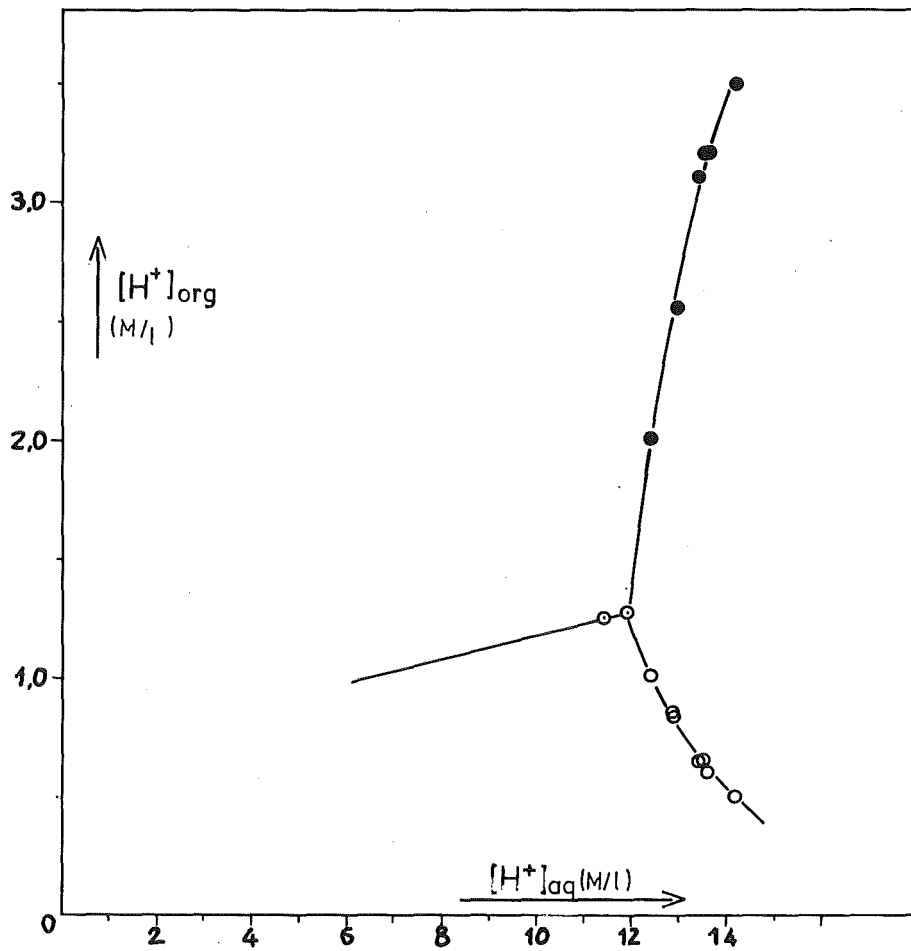


Abb.5: Säurekonzentration in der schweren (●) und in der leichten (○) organischen Phase als Funktion der Säurekonzentration der wässrigen Phase bei 20° C ( $[UO]_{aq} = 7.97 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ )

In dem Bereich, in dem zwei organische Phasen gebildet werden, erfolgt mit zunehmender  $[H^+]_{aq}$  eine Abnahme der Säurekonzentration in der leichten Phase und eine Zunahme der Säurekonzentration in der schweren Phase, was in Einklang mit der TBP-Konzentration in den beiden organischen Phasen steht.

In dem Bereich mit nur einer organischen Phase, ist das Verhältnis  $[HNO_3] : [TBP]$  1.1 bis 1.3 (gemeint ist hier das nicht an Uran koordinierte TBP). Dies ist zu erwarten, weil  $HNO_3$  hauptsächlich als  $HNO_3 \cdot TBP$  in die organische Phase übergeht.

In der leichten organischen Phase, deren Azidität mit zunehmender  $[H^+]_{aq}$  ständig abnimmt, ist das Verhältnis  $[HNO_3] : [TBP]$  kleiner als 1 (z.B. 0.6 für  $[H^+]_{aq} = 14.3 \text{ Mol/l}$ ). Dies bedeutet, daß ein erheblicher Teil des TBP nicht mit  $HNO_3$  assoziiert ist.

In der schweren organischen Phase wurde ein  $[HNO_3] : [TBP]$  Verhältnis von ca. 1.92 experimentell ermittelt, wenn man die Bildung eines  $H[UO_2(NO_3)_3] \cdot 2TBP$  berücksichtigt.

Die experimentellen Daten sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1  $H^+$  - und TBP- Konzentrationen in der schweren organischen Phase

| Probe Nr. | $[H^+]_{org}$<br>Mol/l | $[U]_{ges}$<br>Mol/l  | $[TBP]_2$<br>Mol/l | $[H^+] : [TBP]$ |
|-----------|------------------------|-----------------------|--------------------|-----------------|
| 1         | 1.21                   | $6.08 \cdot 10^{-2}$  | 1.1                | 1.18            |
| 2         | 1.28                   | $6.04 \cdot 10^{-2}$  | 1.1                | 1.25            |
| 3         | 1.91                   | $12.53 \cdot 10^{-2}$ | 1.63               | 1.29            |
| 4         | 2.56                   | $15.01 \cdot 10^{-2}$ | 1.88               | 1.53            |
| 5         | 2.56                   | $14.58 \cdot 10^{-2}$ | 1.86               | 1.54            |
| 6         | 3.20                   | $15.82 \cdot 10^{-2}$ | 1.94               | 1.87            |
| 7         | 3.20                   | $16.64 \cdot 10^{-2}$ | 1.98               | 1.84            |
| 8         | 3.51                   | $16.61 \cdot 10^{-2}$ | 2.07               | 1.92            |

Bem.: Die TBP-Konzentrationen stammen aus Tab.2; Für die Proben Nr. 1 und Nr. 2 existiert nur eine organische Phase (siehe Anhang, Tabelle III).

Die Säurebestimmung bei 20° C ergaben einen Wert für das Verhältnis  $[\text{HNO}_3] : [\text{TBP}]$  in der schweren organischen Phase von 1.36 bis 1.92. Der entsprechende Wert für die leichte Phase betrug 1.18 bis 1.25.

Die ermittelten Werte können durch folgendes erklärt werden 8):

- a) Es bilden sich Komplexe mit einem Verhältnis  $\text{HNO}_3 : \text{TBP}$  größer als 1 (z.B.  $2\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$ ,  $3\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$ ,  $4\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}$ ) durch Donor-Aktivität der Butoxy-Gruppen des TBP.

oder b) Die Salpetersäure löst sich als Molekül in der schweren organischen Phase, die aufgrund des polaren Charakters der in dieser Phase vorliegenden Komplexe erhebliche Mengen von  $\text{HNO}_3$  aufnehmen kann.

Wegen der starken Temperaturabhängigkeit des Phänomens könnte man annehmen, daß die zweite Möglichkeit wahrscheinlicher als die erste ist. Es wäre jedoch auch denkbar, daß beide Vorgänge gleichzeitig ablaufen.

Wahrscheinlich handelt es sich um eine einfache Lösung von  $\text{HNO}_3$  in der dritten Phase. Dies würde die starke Temperaturabhängigkeit der Bildung der dritten Phase und ihr Volumen erklären was in der Literatur belegt worden ist <sup>15)</sup>. Das Einleiten von Stickstoff in die dritte Phase des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{TBP}$  + Lösungsmittel führt bald zu einem  $\text{HCl} : \text{TBP}$  Verhältnis von 1 : 1 <sup>15)</sup>.

### 3.3 Tributylphosphat-Verteilung

Laut Literaturangaben, beinhaltet die schwere organische Phase fast nur  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TBP}$  und  $\text{HNO}_3/\text{TBP}$  Komplexe, während die TBP-arme Phase (leichte organische Phase) eine Lösung von TBP in das Verdünnungsmittel darstellt <sup>6)</sup>.

Die Messdaten der vorliegenden Arbeit über die TBP-Konzentrationen in den zwei organischen Phasen der Serie 3 sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt und in der Abb. 6 graphisch dargestellt.

Wegen der kleinen Uranbeladungen befindet sich ein erheblicher TBP-Anteil noch in der leichten organischen Phase. Die Löslichkeit von TBP in salpetersaurem Wasser ist gering<sup>8)</sup>, so daß man die  $[TBP]_{aq}$  bei der Stoffbilanz vernachlässigen kann.

Tabelle 2 TBP-Konzentrationen (mg/ml) in den beiden organischen Phasen (gaschromatographische Bestimmung)

| Probe Nr. | $[TBP]_1$<br>leichte Phase |         | $[TBP]_2$<br>schwere Phase |         |
|-----------|----------------------------|---------|----------------------------|---------|
|           | (mg/ml)                    | (Mol/l) | (mg/ml)                    | (Mol/l) |
| 3         | 223                        | 0.84    | 434                        | 1.63    |
| 4         | 163                        | 0.61    | 500                        | 1.88    |
| 5         | 183                        | 0.69    | 496                        | 1.86    |
| 7         | 117                        | 0.44    | 516                        | 1.94    |
| 8         | 105                        | 0.39    | 526                        | 1.98    |
| 9         | 91                         | 0.34    | 552                        | 2.07    |

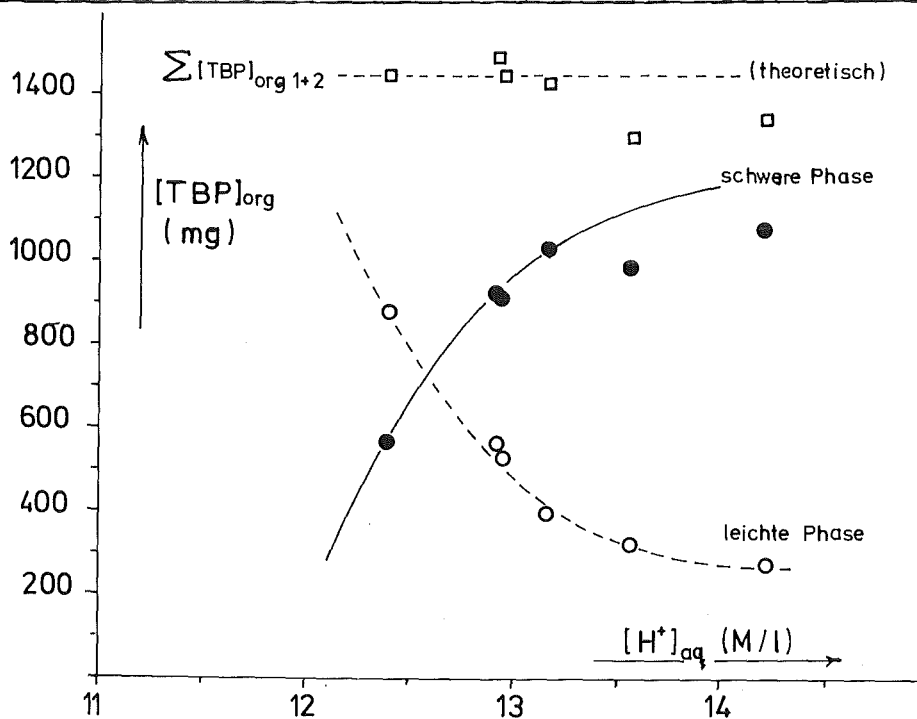


Abb.6: Gesamte TBP-Menge in den beiden organischen Phasen als Funktion der Säurekonzentration der wässrigen Phase. ( $[U]_{aq} = 4.2$  bis  $5.2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l)

### 3.4 Der Einfluß der Temperatur auf die Bildung einer dritten Phase

In Abb. 7 und 8 ist die Abhängigkeit des prozentualen Volumens der dritten Phase von der Temperatur für zwei verschiedene U-Anfangskonzentrationen der wässrigen Phase, bei verschiedenen Säurekonzentrationen aufgetragen.

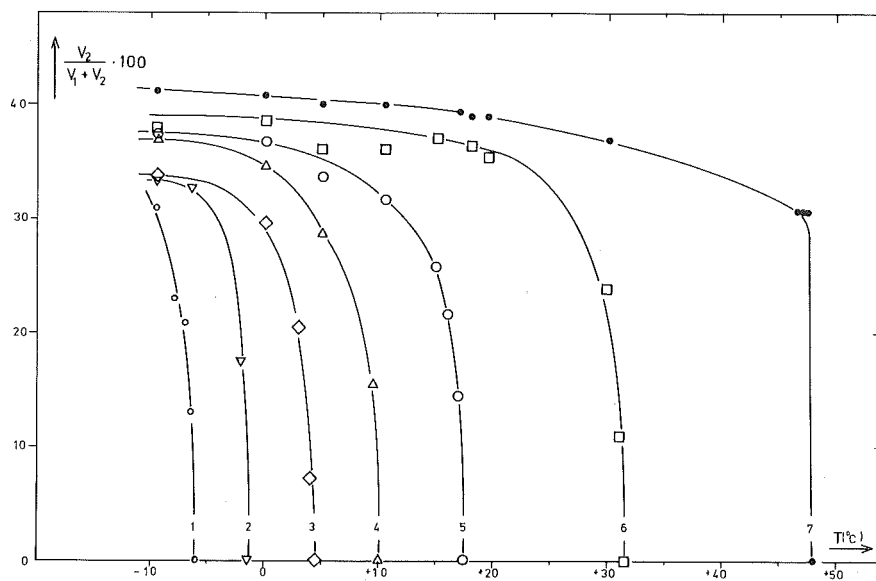


Abb. 7: % Volumen der dritten Phase als Funktion der Temperatur (1:10.3; 2; 10.7; 3:11.3; 4:11.6; 5:12.0; 6:13.0; 7:14.3; Mol/l  $\text{HNO}_3$ )  $[U]_{\text{aq}} = 7.97 \cdot 10^{-3}$  Mol/l.

Aus den beiden Abbildungen wird ersichtlich, daß die Bildung der dritten Phase innerhalb eines sehr engen Temperaturbereiches erfolgt.

Die Tatsache, daß das prozentuale Volumen der dritten Phase den theoretischen Wert von 30% übersteigt, ist auf die kleine Uranbeladung der organischen Phase zurückzuführen. Selbst die schwere organische Phase enthält Verdünnungsmittel, weil das TBP nicht vollständig zum Uran koordiniert ist.

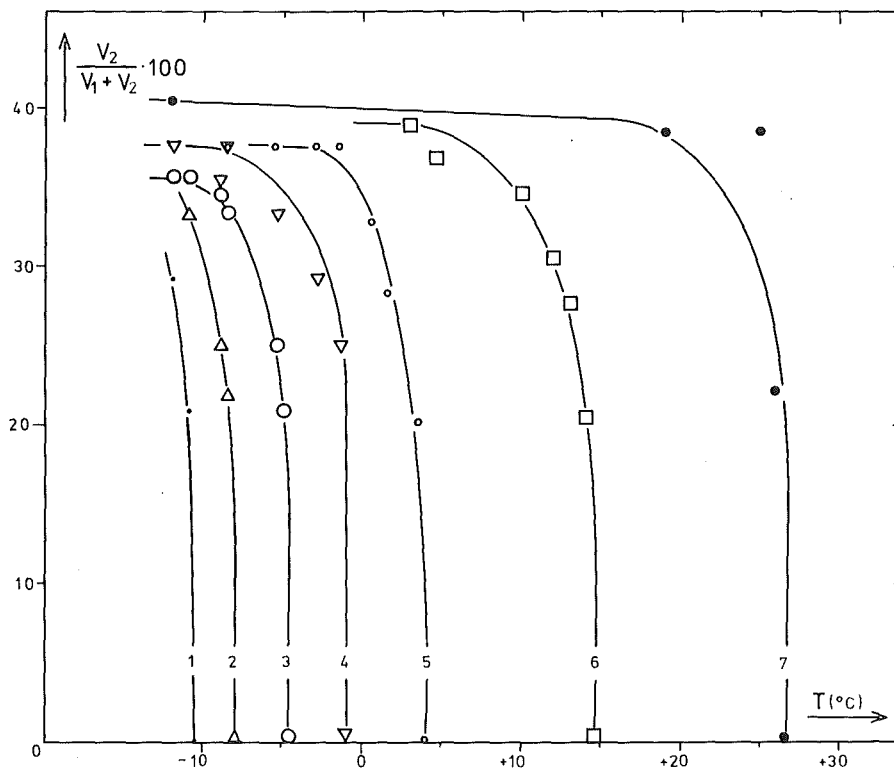


Abb. 8: % Volumen der dritten Phase als Funktion der Temperatur für verschiedene Säurekonzentrationen der wässrigen Phase (1:10.30; 2:10.73; 3:11.28; 4:11.64; 5:12.33; 6:13.10; 7:14.28 Mol/l HNO<sub>3</sub>) · [UO<sub>2</sub>]<sub>aq</sub> = 7.97 · 10<sup>-2</sup> Mol/l

In Abb. 9 ist die Abhängigkeit des relativen Volumens der dritten Phase als Funktion der Säurekonzentration der wässrigen Phase für verschiedene Temperaturen zwischen -9.5 und +19.5° C aufgetragen.

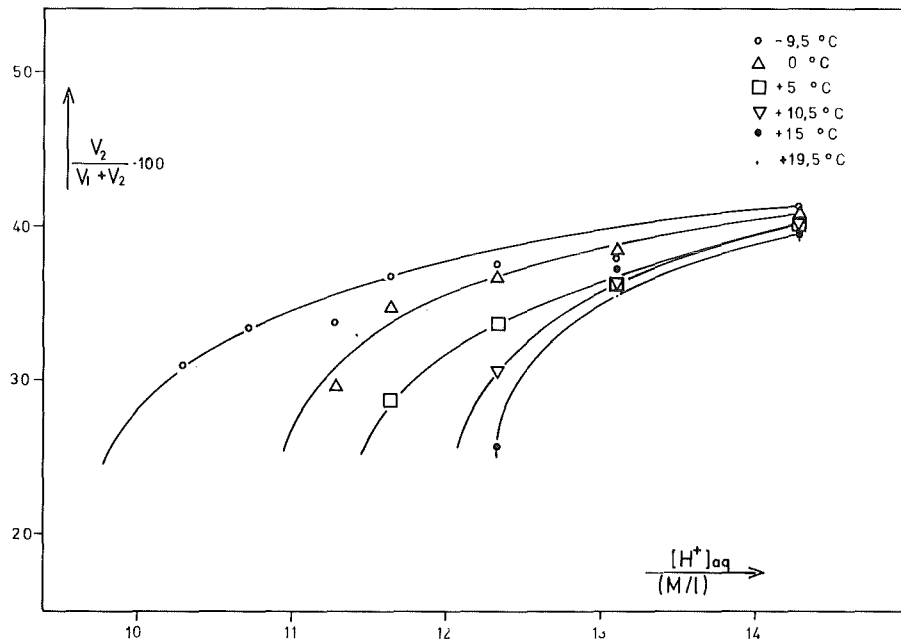


Abb. 9: % Volumen der dritten Phase in Abhängigkeit der Säurekonzentration in der wässrigen Phase bei verschiedenen Temperaturen. ( $[U]_{\text{aq}}^{\text{anfang}} = 7.97 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/l}$ )

### 3.5 Die $\text{UO}_2^{2+}$ -Verteilung

Bei der Serie 3 wurde die Urankonzentration in den beiden organischen Phasen (Messung des U-235) bestimmt.

Die Meßdaten sind in der Tabelle 3 des Anhangs zusammengefaßt. Rechnet man das gesamte Uran in den beiden Phasen (Tabelle 3) für die verschiedenen Säurekonzentrationen der wässrigen Phase, so stellt man fest, daß für  $[\text{H}^+]_{\text{aq}} = 13 \text{ Mol/l}$  mehr als 80% des gesamten Urans in der zweiten organischen Phase vorliegt.

Tabelle 3 Uranverteilung in den beiden organischen Phasen bei verschiedenen Säurekonzentrationen

| Probe Nr. | $[UO_2^{2+}]_{anf.}$ | $[H^+]_{aq}$ | $\frac{[U]_{aq}}{[U]_{ges}}$ % | $\frac{[U^1]_{org}}{[U]_{ges}}$ % | $\frac{[U^2]_{org}}{[U]_{ges}}$ % |
|-----------|----------------------|--------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|           | (Mol/l)              | (Mol/l)      |                                |                                   |                                   |
| 1         | $8.00 \cdot 10^{-2}$ | 11.61        | 6.49                           | 93.51                             | keine 2. Phase                    |
| 2         | $8.03 \cdot 10^{-2}$ | 11.90        | 7.28                           | 92.72                             | keine 2. Phase                    |
| 3         | $8.00 \cdot 10^{-2}$ | 12.40        | 7.11                           | 48.50                             | 44.39                             |
| 4         | $7.99 \cdot 10^{-2}$ | 12.93        | 6.45                           | 22.97                             | 70.58                             |
| 5         | $8.02 \cdot 10^{-2}$ | 12.88        | 6.15                           | 23.46                             | 70.39                             |
| 6         | $8.01 \cdot 10^{-2}$ | 13.40        | 6.35                           | 12.95                             | 80.84                             |
| 7         | $8.00 \cdot 10^{-2}$ | 13.52        | 5.31                           | 14.02                             | 80.66                             |
| 8         | $8.19 \cdot 10^{-2}$ | 13.60        | 6.71                           | 10.40                             | 82.94                             |
| 9         | $8.01 \cdot 10^{-2}$ | 14.16        | 5.71                           | 8.58                              | 85.71                             |

### 3.6 Infrarot-spektroskopische Untersuchungen

Es wurde der Versuch unternommen, Unterschiede in den IR-Spektren der untersuchten Komplexe  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ ,  $H[UO_2(NO_3)_3] \cdot 2TBP$ , sowie der entsprechenden Komplexe mit Triäthylphosphat (TEP) festzustellen. Die charakteristischen Schwingungen in solchen Komplexen mit der entsprechenden Zuordnung sind in der Tabelle 4 zusammengefaßt.

Von besonderem Interesse für die Uranylsalze ist die Lage der  $\nu_3$ -Schwingung der  $UO_2^{2+}$ -Gruppe. Sie gibt Informationen über die Stärke der chemischen Bindung der Liganden. Diese Schwingung für die vier Komplexe mit TBP und TEP sind in der Tabelle 5 aufgelistet.



Tabelle 4 Charakteristische Schwingungen von Uranylnitrat/TBP bzw. TEP-Komplexen

| Absorptions-<br>Lage in $\text{cm}^{-1}$ | Zuordnung                               | Lit.          |
|--|---|---------------|
| 742-749                                  | $\nu_3(\text{ONO}_2)$                   | 18            |
| 934-945                                  | $\nu_3\text{-UO}_2^{2+}$                | 18, 21-24, 28 |
| 1030-1040                                | P(O)C                                   | 19            |
| 1165-1190                                | P=O Valenzschw.,<br>C-H Rotationsschw., | 19, 20        |
| 1270-1285                                | P=O                                     | 8, 19         |
| 1370                                     | $\nu_3\text{-NO}_3$                     | 18            |
| 1448-1480                                | C-H                                     | 19            |
| 1525-1535                                | $\nu_4\text{-(ONO)}_2$                  | 18            |
| 2880-3000                                | C-H                                     | 19            |

Tabelle 5 Die  $\nu_3$  -Schwingung der untersuchten Komplexe

| Verbindung  | $\nu_3\text{-UO}_2^{2+}$ -Schwingung<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|---|--|
| a) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 945  |
| b) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$         | 935  |
| c) $\text{HUO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TBP}$        | 941,5  |
| d) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TEP}$         | 934 und 940  |
| e) $\text{HUO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TEP}$        | 942,5  |

Untersucht man die Spektren der vier Komplexe näher, so stellt man fest, daß die Schwingungen bei  $742-749\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3\text{-ONO}_2$ ), bei  $1525-1535\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4\text{-ONO}_2$ ) sowie die  $\text{P=O}$  Schwingung im Fall der Trinitrato-Komplexe im allgemeinen schwächer erscheinen als bei den Uranylнитrat-Addukten mit Trialkylphosphat. Dagegen ist die  $\nu_3\text{-NO}_3$  Schwingung bei ca.  $1370\text{ cm}^{-1}$  in den genannten Komplexen stärker als bei den Dinitrato-Addukten. Diese Bande wird offensichtlich durch das dritte  $\text{HNO}_3$ -Molekül, das zum  $\text{UO}_2^{2+}$  koordiniert wird, stärker.

Aus Tabelle 5 wird ersichtlich, daß bei den Trinitrato-Komplexen c) und d) eine Verschiebung der  $\nu_3$ -Schwingung des Uranylion nach höheren Wellenzahlen, relativ zu den Dinitratoaddukten, erfolgt. Dies deutet auf eine stärkere  $\text{U=O}$  Bindung in den Trinitratoaddukten hin.

Wie bekannt, tritt eine Verschiebung dieser Bande im Falle einer dativen Bindung auf <sup>25)</sup>. Dann wird die Ordnung der  $\text{U=O}$  Bindung, die größer als 2 ist, herabgesetzt. Als Beispiel kann man das  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  mit dem Uranylнитrat-hexahydrat, das als  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  definiert werden kann, erwähnen: Der Ligand  $\text{H}_2\text{O}$  bildet eine schwächere dative Bindung zum  $\text{UO}_2^{2+}$  -Ion als der Ligand Tributylphosphat, folglich ist die  $\text{U=O}$  Bindung stärker im Hydrat und erscheint bei höheren Wellenzahlen als bei  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ .

Die Bandenverschiebungen in den untersuchten Komplexen mit TBP und TEP deuten daraufhin, daß die dative Bindung  $\text{U} \leftarrow \text{O=P}(\text{OBu})_3$  schwächer beim  $\text{H}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{TBP}$  ist als beim  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ . Dasselbe gilt für die zwei TEP-Komplexe.

In den untersuchten Komplexen  $\text{KUO}_2(\text{NO}_3)_3$  (sechsfach koordiniertes  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ion) tritt die  $\nu_3\text{-UO}_2^{2+}$ -Schwingung bei  $943.1\text{ cm}^{-1}$  und im  $\text{K}_2\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4$  bei  $949.5\text{ cm}^{-1}$  auf. <sup>28)</sup> Die Differenz beträgt also  $+6.4\text{ cm}^{-1}$ . Die Energieverschiebung der Bande zwischen Uranylнитrat $\cdot 2\text{TBP}$  und  $\text{H}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{TBP}$  beträgt  $6.5\text{ cm}^{-1}$ .

Aufgrund von stereochemischen Gründen kann der Sauerstoff der  $\text{P=O}$  Gruppe im Trinitratkomplex das Uranylion nicht so gut koordinieren, weil er in größerer Entfernung liegt als im Fall von  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ , dadurch ist die Bindung geschwächt.

### 3.7 Elektronenabsorptions-spektroskopische Untersuchungen

Das Absorptionsspektrum von  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  zwischen 350 und 500 nm (Abb.10) stimmt mit den Literaturangaben (2, 26) überein. Laut Klassifikation der  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Spektren nach KAPLAN (26) gehört das Spektrum des TBP-Addukts dem B-Typ an. Charakteristisch für diesen Spektren-Typ sind Absorptionen bei 426, 441, 456 und 470 nm, deren Intensität jedoch relativ niedrige ist.

Das Absorptionsspektrum des Trinitrato-TBP-Adduktes ähnelt sich stark demjenigen des Uranyl-nitrat-hexahydrats in konzentrierter Essigsäure oder in 16 M  $\text{HNO}_3$  (26). In Abb. 11 sind die Spektren von Uranyl-nitrat-hexahydrat in verschiedenen  $\text{HNO}_3$ -Lösungen aufgetragen. Das Spektrum Nr. 4 der Abb. 11 (aufgenommen in 14.3 M  $\text{HNO}_3$ ) ist mit dem von  $\text{H UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TBP}$  der Abb. 10 sehr ähnlich.

### 4. Schlußbemerkungen

Anhand der durchgeführten Untersuchungen ist anzunehmen, daß das Uranylion in der schweren organischen Phase als ein Trinitratokomplex,  $\text{H UO}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TBP}$ , vorliegt. Die drei Nitratogruppen sind zweizählig. Die zwei TBP-Gruppen müssen aus sterischen Gründen gewinkelt sein, während die Sauerstoff-Uran-Abstände länger als im Dinitratokomplex  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  sind.

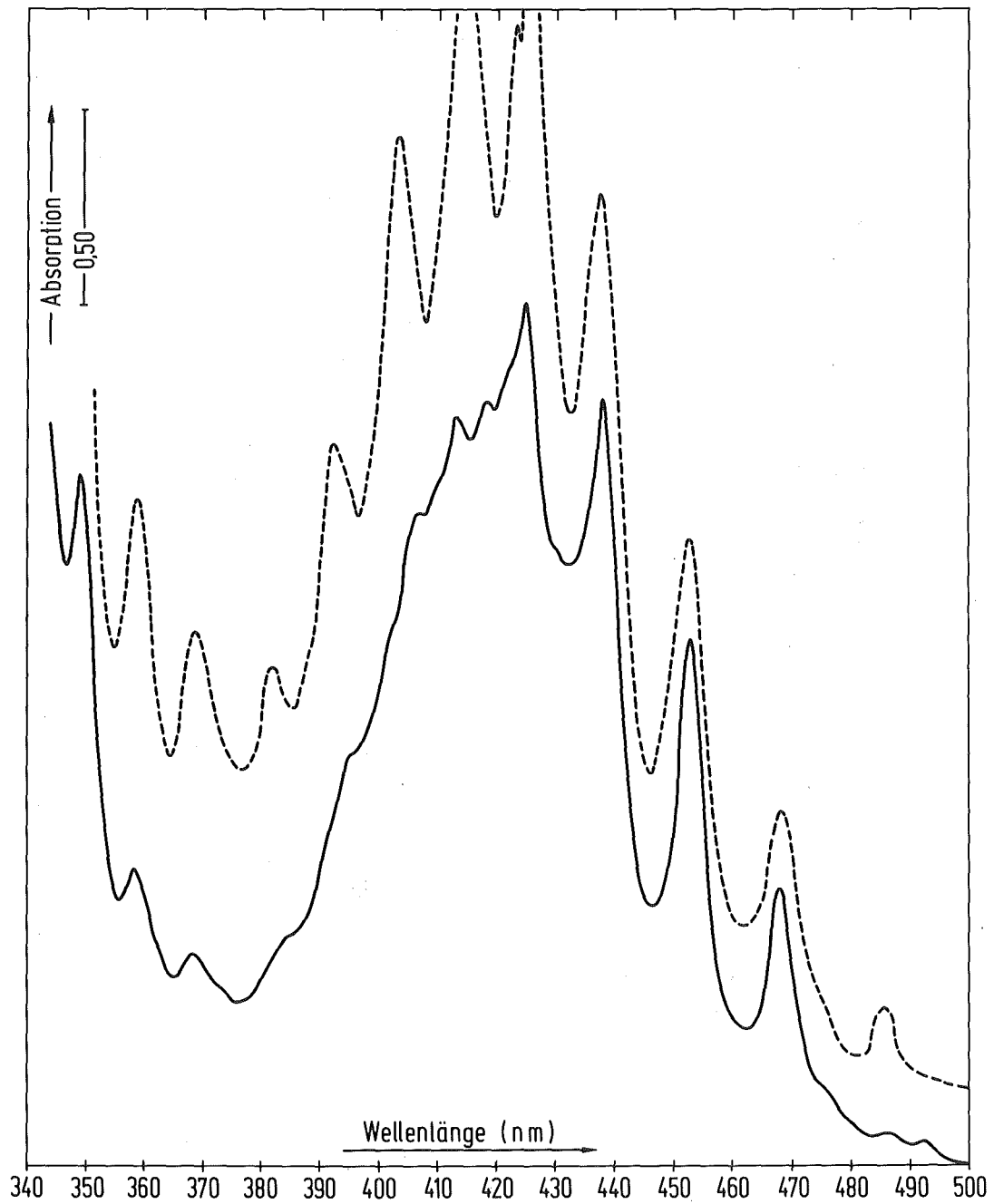


Abb.10: Absorptionsspektren von  $\text{H}[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{TBP}$  (—) und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  (-----)

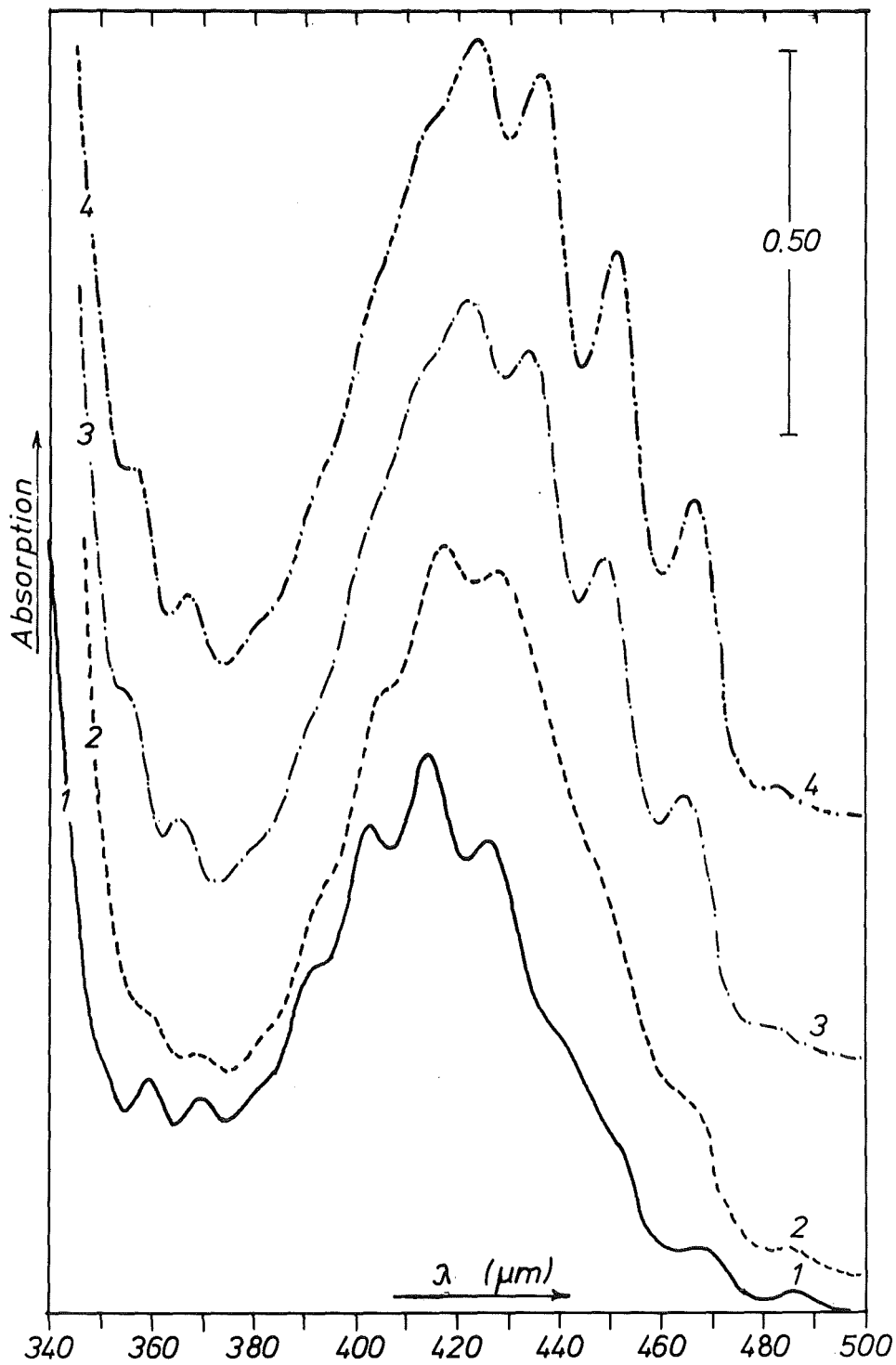


Abb.11: Absorptionsspektren von  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in (1):1,25; (2):5; (3):10; (4):14,3 M  $\text{HNO}_3$ . ( $\text{UO}_2^{2+} = 7,96 \cdot 10^{-2} \text{M/l}$ ).

LITERATUR

- 1) B. Kanellakopoulos, P. Dressler, D. Ertel: KfK-Bericht 3351 (1983)
- 2) T.V. Healy, H.A.C. McKay: Trans. Farad. Soc. 52 (1956) 633/642
- 3) A.L. Mills, W.R. Logan: Proc. Int. Solv. Extr. Chem. Göteborg Sweden 1966, North Holland, Amsterdam (1967) 322/324
- 4) Z. Kolarik: Proc. Int. Solv. Extr. Conf. Toronto 1977, Vol.I 178/182
- 5) D.E. Horner: ORNL-4724 (1971) 1/22
- 6) H.A.C. McKay: Proc. Int. Conf. Peac. Uses Atomic Energy Conf. 1955, 7, (1956) 314/317
- 7) F. Hudswell, J.C.H. Waldron, B.R. Harder: AERE C/R 1520 (1956) 1/7
- 8) K. Alcock, S.S. Grimley, T.V. Healy, J. Kennedy H.A.C. McKay: Trans. Far. Soc. 52 (1956) 39/47
- 9) P. Leroy: Rapport CEA-R-3207 (1967) 126 pp
- 10) A.S. Kertes: "Solvent Extraction Chemistry of Metals" Mc Millan London (1965) 377/400
- 11) W. Korpak: Nukleonika 53 (1963) 5  
Polnischer Report NP 7237 (1956)
- 12) N.S. Povitskii, A.S. Solovkin, I.V. Shilin:  
Zhuz. Neorg. Khim. 3 (1958) 222/226
- 13) A.S. Solovkin, N.S. Povitski, K.P. Lunichkina: Russ. J. Inorg. Chemie. 5  
(1960) 1026/1028
- 14) E.M. Indikov, A.S. Solovkin, E.G. Teterin, N.N. Shestizikov: Zhuz. Neorg. Khim 8 (1963) 2187 (zitiert in Ref.10)

- 15) E. Foa, N. Rosintal, Y. Markus: J. Inorg. Nucl. Chem. 23 (1961) 109/114
- 16) A.S. Kertes, M. Halpern: J. Inorg. Nucl. Chem. 20 (1961), 117/126.
- 17) R.L. Moore: AECD-3196 (1951) 9 pp
- 18) A.A. Lipovskii, M.G. Kuzina: Radiokhimiya 5 (No.6) Nov. Dec. (1963), 668/674.
- 19) A. Coulon: Rapport CEA-R 2882
- 20) F.A. Hart, J.E. Newbery: J. Inorg. Nucl. Chem. 28 (1966) 1334/1336.
- 21) L.H. Jones: J. Chem. Phys. 23 No.11 (1955) 2105/2107.
- 22) Ken Ohwada: Spectrochimica Acta 24A (1968) 595/599.
- 23) J.I. Bullock: J. Chem. Soc. A (1969) 781/784
- 24) K.W. Bagnall, M.W. Wakerley: J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975) 329/330
- 25) M.E. Dyatkina, V.P. Markov, I.V. Tsapkina, Yu.N. Mikhailov: Russ. J. Inorg. Chem. 6 (1961) 293/295
- 26) L. Kaplan R.A. Hildebrandt, H. Adez: Rep. AECD-2920 (ANL-4521 (1950)) 1/16
- 27) G.A. Barclay, T.M. Sabine, J.C. Taylor: Acta Cryst. 19 (1965) 205/209
- 28) S.P. McGlynn, J.K. Smith, W.C. Neely: J. Chem. Phys. 35 (1) (1961) 105/116.

Anhang

Tabelle I: Das Volumen der wässrigen und der organischen Phase als Funktion der Temperatur und der Säurekonzentration der wässrigen Phase (Serie 1)

| Nr.   | [J0 <sub>2</sub> <sup>++</sup> ]anf.<br>(M/l) | [H <sup>+</sup> ] aq<br>(M/l) | T<br>(°C) | V <sub>1</sub> org. (leicht)<br>(ml) | V <sub>2</sub> org. (schwer)<br>(ml) | V <sub>aq</sub><br>(ml) | V <sub>ges</sub><br>(M/l) | V <sub>2</sub> ·100<br>V <sub>1</sub> +V <sub>2</sub> |      |       |      |
|-------|---|-------------------------------|-----------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------|---|------|-------|------|
| 1     | 8.13·10 <sup>-3</sup>                         | 9.1                           | +19       | 5.0                                  | 0                                    | 5.1                     | 10.1                      | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | -12       | 4.8                                  | 0                                    | 5.0                     | 9.8                       | 0   |      |       |      |
| 2     | 8.13·10 <sup>-3</sup>                         | 9.6                           | +19       | 4.9                                  | 0                                    | 5.1                     | 10.0                      | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | -12       | 4.8                                  | 0                                    | 5.0                     | 9.8                       | 0   |      |       |      |
| 3     | 7.81·10 <sup>-3</sup>                         | 10.3                          | +19       | 4.9                                  | 0                                    | 5.1                     | 10.0                      | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | -10.5     | 4.8                                  | 0                                    | 5.0                     | 9.8                       | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | -11       | 3.8                                  | 1.0                                  | 5.0                     | 9.8                       | 20.8  |      |       |      |
|       |   |                               | -12       | 3.4                                  | 1.4                                  | 5.0                     | 9.8                       | 29.2  |      |       |      |
| 4     | 7.97·10 <sup>-3</sup>                         | 10.7                          | +19       | 4.9                                  | 0                                    | 5.1                     | 10.0                      | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | - 6.5     | 4.8                                  | 0                                    | 5.0                     | 9.8                       | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | - 7.5     | 4.8                                  | 0                                    | 5.0                     | 9.8                       | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | - 8       | 4.8                                  | 0                                    | 5.0                     | 9.8                       | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | - 8.5     | 3.75                                 | 1.05                                 | 5.0                     | 9.8                       | 21.9  |      |       |      |
|       |   |                               | - 9       | 3.6                                  | 1.2                                  | 5.0                     | 9.8                       | 25.0  |      |       |      |
|       |   |                               | -11       | 3.2                                  | 1.6                                  | 5.0                     | 9.8                       | 33.3  |      |       |      |
| 5     | 8.05·10 <sup>-3</sup>                         | 11.3                          | +19       | 5.0                                  | 0                                    | 5.05                    | 10.05                     | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | - 3       | 4.85                                 | 0                                    | 5.0                     | 9.85                      | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | - 4.5     | 4.8                                  | 0                                    | 5.0                     | 9.8                       | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | - 5       | 3.8                                  | 1                                    | 5.0                     | 9.8                       | 20.8  |      |       |      |
|       |   |                               | - 5.5     | 3.6                                  | 1.2                                  | 5.0                     | 9.8                       | 25.0  |      |       |      |
|       |   |                               | - 8.5     | 3.2                                  | 1.6                                  | 5.0                     | 9.8                       | 33.3  |      |       |      |
|       |   |                               | - 9       | 3.15                                 | 1.65                                 | 5.0                     | 9.8                       | 34.4  |      |       |      |
|       |   |                               | -11       | 3.1                                  | 1.7                                  | 5.0                     | 9.8                       | 35.4  |      |       |      |
|       |   |                               | -12       | 3.1                                  | 1.7                                  | 5.0                     | 9.8                       | 35.4  |      |       |      |
|       |   |                               | 6         | 8.17·10 <sup>-3</sup>                | 11.6                                 | +19                     | 4.9                       | 0   | 5.1  | 10    | 0    |
| + 0.5 | 4.8   | 0                             |           |                                      |                                      | 5.0                     | 9.8                       | 0   |      |       |      |
| - 1   | 4.8   | 0                             |           |                                      |                                      | 5.0                     | 9.8                       | 0   |      |       |      |
| - 1.5 | 3.6   | 1.2                           |           |                                      |                                      | 5.0                     | 9.8                       | 25.0  |      |       |      |
| - 3   | 3.4   | 1.4                           |           |                                      |                                      | 5.0                     | 9.8                       | 29.2  |      |       |      |
| - 5.5 | 3.2   | 1.6                           |           |                                      |                                      | 5.0                     | 9.8                       | 33.3  |      |       |      |
| - 9   | 3.1   | 1.7                           |           |                                      |                                      | 5.0                     | 9.8                       | 35.4  |      |       |      |
| - 8.5 | 3.0   | 1.8                           |           |                                      |                                      | 5.0                     | 9.8                       | 37.5  |      |       |      |
| -12   | 3.0   | 1.8                           |           |                                      |                                      | 4.95                    | 9.75                      | 37.5  |      |       |      |
| 7     | 7.93·10 <sup>-3</sup>                         | 12.0                          |           |                                      |                                      | 19                      | 5.0                       | 0   | 5.0  | 10.0  | 0    |
|       |   |                               | 13        | 5.0                                  | 0                                    | 5.0                     | 10.0                      | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | 12        | 5.0                                  | 0                                    | 5.0                     | 10.0                      | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | 4         | 5.0                                  | 0                                    | 5.0                     | 10.0                      | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | 3.5       | 4.0                                  | 1                                    | 5.0                     | 10.0                      | 20.0  |      |       |      |
|       |   |                               | 1.5       | 3.6                                  | 1.4                                  | 5.0                     | 9.95                      | 28.3  |      |       |      |
|       |   |                               | 0.5       | 3.4                                  | 1.6                                  | 5.0                     | 9.9                       | 32.7  |      |       |      |
|       |   |                               | - 1.5     | 3.2                                  | 1.8                                  | 5.0                     | 9.8                       | 37.5  |      |       |      |
|       |   |                               | - 3       | 3.2                                  | 1.8                                  | 5.0                     | 9.8                       | 37.5  |      |       |      |
|       |   |                               | - 5.5     | 3.2                                  | 1.8                                  | 5.0                     | 9.8                       | 37.5  |      |       |      |
|       |   |                               | - 8.5     | 3.2                                  | 1.8                                  | 5.0                     | 9.8                       | 37.5  |      |       |      |
|       |   |                               | 8         | 7.85·10 <sup>-3</sup>                | 13.0                                 | 19                      | 4.9                       | 0   | 5.15 | 10.05 | 0    |
|       |   |                               |           |                                      |                                      | 17                      | 4.9                       | 0   | 5.15 | 10.05 | 0    |
| 16.5  | 4.9   | 0                             |           |                                      |                                      | 5.1                     | 10.0                      | 0   |      |       |      |
| 16    | 4.9   | 0                             |           |                                      |                                      | 5.1                     | 10.0                      | 0   |      |       |      |
| 15    | 4.9   | 0                             |           |                                      |                                      | 5.1                     | 10.0                      | 0   |      |       |      |
| 14.5  | 4.9   | 0                             |           |                                      |                                      | 5.1                     | 10.0                      | 0   |      |       |      |
| 14    | 3.9   | 1                             |           |                                      |                                      | 5.1                     | 10.0                      | 20.4  |      |       |      |
| 13    | 3.55  | 1.35                          |           |                                      |                                      | 5.1                     | 10.0                      | 27.6  |      |       |      |
| 12    | 3.4   | 1.5                           |           |                                      |                                      | 5.1                     | 10.0                      | 30.6  |      |       |      |
| 10    | 3.2   | 1.7                           |           |                                      |                                      | 5.1                     | 10.0                      | 34.7  |      |       |      |
| 4.5   | 3.1   | 1.8                           |           |                                      |                                      | 5.1                     | 10.0                      | 36.7  |      |       |      |
| 3     | 3.0   | 1.9                           |           |                                      |                                      | 5.1                     | 10.0                      | 38.8  |      |       |      |
| 9     | 7.97·10 <sup>-3</sup>                         | 14.3                          |           |                                      |                                      | -12                     | 2.95                      | 2   | 4.9  | 9.85  | 40.4 |
|       |   |                               | +19       | 3.05                                 | 1.9                                  | 5.1                     | 10.05                     | 38.4  |      |       |      |
|       |   |                               | 25        | 3.05                                 | 1.9                                  | 5.1                     | 10.05                     | 38.4  |      |       |      |
|       |   |                               | 26        | 3.9                                  | 1.1                                  | 5.1                     | 10.1                      | 22.0  |      |       |      |
|       |   |                               | 26.5      | 5.05                                 | 0                                    | 5.1                     | 10.15                     | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | 27        | 5.0                                  | 0                                    | 5.15                    | 10.15                     | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | 28        | 5.0                                  | 0                                    | 5.15                    | 10.15                     | 0   |      |       |      |
|       |   |                               | 30        | 5.0                                  | 0                                    | 5.15                    | 10.15                     | 0   |      |       |      |



Anhang

Tabelle II (Serie 2): Das Volumen der wässrigen und der organischen Phase als Funktion der Temperatur und Säurekonzentration der wässrigen Phase

| Nr. | [UO <sub>2</sub> <sup>++</sup> ] anf.<br>(M/l) | [H <sup>+</sup> ] aq<br>(M/l) | [T]<br>( C) | V <sub>1</sub> <sup>org</sup> (leicht)<br>(ml) | V <sub>2</sub> <sup>org</sup> (schwer)<br>(ml) | V <sub>aq</sub><br>(ml) | V <sub>ges</sub><br>(ml) | V <sub>2</sub> ·100<br>V <sub>1</sub> +V <sub>2</sub> |
|-----|--|-------------------------------|-------------|--|--|-------------------------|--------------------------|---|
| 10  | 7.95·10 <sup>-2</sup>                          | 6.14                          | - 9.5       | 4.95   | 0  | 5.05                    | 10.0                     | 0   |
| 11  | 7.95·10 <sup>-2</sup>                          | 7.16                          | - 9.5       | 4.8  | 0  | 5.0                     | 9.8                      | 0   |
| 12  | 7.95·10 <sup>-2</sup>                          | 8.29                          | - 9.5       | 4.8  | 0  | 5.0                     | 9.8                      | 0   |
| 13  | 7.98·10 <sup>-2</sup>                          | 9.35                          | - 9.5       | 4.85   | 0  | 4.95                    | 9.8                      | 0   |
| 14  | 7.98·10 <sup>-2</sup>                          | 10.3                          | 19.5        | 5.0  | 0  | 5.2                     | 10.2                     | 0   |
|     |  |                               | 18          | 5.0  | 0  | 5.2                     | 10.2                     | 0   |
|     |  |                               | 15          | 4.9  | 0  | 5.2                     | 10.1                     | 0   |
|     |  |                               | 10.5        | 4.8  | 0  | 5.2                     | 10.0                     | 0   |
|     |  |                               | 5           | 4.8  | 0  | 5.2                     | 10.0                     | 0   |
|     |  |                               | 0           | 4.85   | 0  | 5.15                    | 10.0                     | 0   |
|     |  |                               | - 6         | 4.8  | 0  | 5.1                     | 9.9                      | 0   |
|     |  |                               | - 6.5       | 4.2  | 0.6  | 5.1                     | 9.9                      | 12.5  |
|     |  |                               | - 7         | 3.8  | 1  | 5.1                     | 9.9                      | 20.8  |
|     |  |                               | - 8         | 3.7  | 1.1  | 5.1                     | 9.9                      | 22.9  |
|     |  |                               | - 9.5       | 3.35   | 1.5  | 5.05                    | 9.9                      | 30.9  |
|     |  |                               | - 10        | 3.25   | 1.55   | 5.05                    | 9.85                     | 32.3  |
| 15  | 7.98·10 <sup>-2</sup>                          | 10.73                         | 19.5        | 4.95   | 0  | 5.2                     | 10.15                    | 0   |
|     |  |                               | 18          | 4.9  | 0  | 5.2                     | 10.1                     | 0   |
|     |  |                               | 15          | 4.9  | 0  | 5.2                     | 10.1                     | 0   |
|     |  |                               | 10.5        | 4.85   | 0  | 5.15                    | 10.0                     | 0   |
|     |  |                               | 5           | 4.9  | 0  | 5.1                     | 10.0                     | 0   |
|     |  |                               | 0           | 4.9  | 0  | 5.1                     | 10.0                     | 0   |
|     |  |                               | - 1.5       | 4.9  | 0  | 5.05                    | 9.95                     | 0   |
|     |  |                               | - 2.1       | 4.0  | 0.85   | 5.05                    | 9.9                      | 17.5  |
|     |  |                               | - 6.5       | 3.3  | 1.6  | 5.0                     | 9.9                      | 32.6  |
|     |  |                               | - 9.5       | 3.2  | 1.6  | 5.0                     | 9.8                      | 33.3  |
|     |  |                               | -10         | 3.15   | 1.65   | 5.0                     | 9.8                      | 34.4  |
| 16  | 7.97·10 <sup>-2</sup>                          | 11.28                         | 19.5        | 4.95   | 0  | 5.20                    | 10.15                    | 0   |
|     |  |                               | 18          | 4.95   | 0  | 5.15                    | 10.1                     | 0   |
|     |  |                               | 15          | 4.9  | 0  | 5.15                    | 10.05                    | 0   |
|     |  |                               | 10.5        | 4.9  | 0  | 5.10                    | 10.0                     | 0   |
|     |  |                               | 5           | 4.9  | 0  | 5.10                    | 10.0                     | 0   |
|     |  |                               | 4.5         | 4.9  | 0  | 5.10                    | 10.0                     | 0   |
|     |  |                               | 4           | 4.5  | 0.35   | 5.15                    | 10.0                     | 7.2   |
|     |  |                               | 3           | 3.9  | 1.0  | 5.05                    | 9.95                     | 20.4  |
|     |  |                               | 0           | 3.45   | 1.45   | 5.05                    | 9.95                     | 29.6  |
|     |  |                               | - 9.5       | 3.25   | 1.65   | 5.00                    | 9.9                      | 33.7  |
|     |  |                               | -10         | 3.04   | 1.78   | 5.00                    | 9.82                     | 36.9  |
| 17  | 7.98·10 <sup>-2</sup>                          | 11.64                         | 19.5        | 5.0  | 0  | 5.2                     | 10.2                     | 0   |
|     |  |                               | 18          | 5.0  | 0  | 5.2                     | 10.2                     | 0   |
|     |  |                               | 15          | 4.95   | 0  | 5.2                     | 10.15                    | 0   |
|     |  |                               | 10.5        | 4.9  | 0  | 5.15                    | 10.05                    | 0   |
|     |  |                               | 10.0        | 4.9  | 0  | 5.15                    | 10.05                    | 0   |
|     |  |                               | 9.5         | 4.1  | 0.75   | 5.15                    | 10.0                     | 15.5  |
|     |  |                               | 5           | 3.5  | 1.4  | 5.1                     | 10.0                     | 28.6  |
|     |  |                               | 0           | 3.2  | 1.7  | 5.1                     | 9.95                     | 34.7  |
|     |  |                               | - 9.5       | 3.1  | 1.8  | 5.0                     | 9.9                      | 36.7  |
|     |  |                               | -10         | 3.1  | 1.8  | 5.0                     | 9.9                      | 36.7  |
| 18  | 7.98·10 <sup>-2</sup>                          | 12.33                         | 19.5        | 4.85   | 0  | 5.2                     | 10.05                    | 0   |
|     |  |                               | 18          | 4.85   | 0  | 5.15                    | 10.0                     | 0   |
|     |  |                               | 17.5        | 4.85   | 0  | 5.15                    | 10.0                     | 0   |
|     |  |                               | 17          | 4.15   | 0.7  | 5.15                    | 10.0                     | 14.4  |
|     |  |                               | 16          | 3.8  | 1.05   | 5.15                    | 10.0                     | 21.6  |
|     |  |                               | 15          | 3.6  | 1.25   | 5.15                    | 10.0                     | 25.8  |
|     |  |                               | 10.5        | 3.4  | 1.5  | 5.1                     | 10.0                     | 30.6  |
|     |  |                               | 5           | 3.25   | 1.65   | 5.05                    | 9.95                     | 33.7  |
|     |  |                               | 0           | 3.1  | 1.8  | 5.0                     | 9.9                      | 36.7  |
|     |  |                               | - 9.5       | 3.0  | 1.8  | 5.0                     | 9.8                      | 37.5  |
|     |  |                               | -10         | 3.0  | 1.8  | 5.0                     | 9.8                      | 37.5  |
| 19  | 7.96·10 <sup>-2</sup>                          | 13.10                         | 31.5        | 5.05   | 0  | 5.25                    | 10.3                     | 0   |
|     |  |                               | 31          | 4.5  | 0.55   | 5.25                    | 10.3                     | 10.9  |
|     |  |                               | 30          | 3.85   | 1.2  | 5.2                     | 10.25                    | 23.8  |
|     |  |                               | 19.5        | 3.2  | 1.75   | 5.15                    | 10.1                     | 35.4  |
|     |  |                               | 18          | 3.15   | 1.8  | 5.15                    | 10.1                     | 36.4  |
|     |  |                               | 15          | 3.05   | 1.8  | 5.15                    | 10.0                     | 37.1  |
|     |  |                               | 10.5        | 3.1  | 1.75   | 5.15                    | 10.0                     | 36.1  |

(Fortsetzung Tabelle 2)

| Nr. | [ $\text{JO}_2^{++}$ ]anf.<br>(M/l) | [ $\text{H}^+$ ] aq<br>(M/l) | T<br>(°C) | $V_1$ org.(leicht)<br>(ml) | $V_2$ org.(schwer)<br>(ml) | $V_{\text{aq}}$<br>(ml) | $V_{\text{ges}}$<br>(ml) | $\frac{V_2 \cdot 100}{V_1 + V_2}$ |
|-----|-------------------------------------|------------------------------|-----------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| 19  | $7.96 \cdot 10^{-2}$                | 13.10                        | 5         | 3.1                        | 1.75                       | 5.15                    | 10.0                     | 36.1                              |
|     |                                     |                              | 0         | 2.95                       | 1.85                       | 5.1                     | 9.9                      | 38.5                              |
|     |                                     |                              | - 9.5     | 2.95                       | 1.8                        | 5.05                    | 9.8                      | 37.9                              |
|     |                                     |                              | -10       | 2.9                        | 1.8                        | 5.1                     | 9.8                      | 38.3                              |
| 20  | $7.96 \cdot 10^{-2}$                | 14.28                        | 48        | 5.2                        | 0                          | 5.2                     | 10.4                     | 0                                 |
|     |                                     |                              | 47.5      | 3.6                        | 1.6                        | 5.2                     | 10.4                     | 30.7                              |
|     |                                     |                              | 47        | 3.6                        | 1.6                        | 5.2                     | 10.4                     | 30.7                              |
|     |                                     |                              | 46.5      | 3.6                        | 1.6                        | 5.2                     | 10.4                     | 30.7                              |
|     |                                     |                              | 30        | 32.5                       | 1.9                        | 5.15                    | 10.3                     | 36.9                              |
|     |                                     |                              | 19.5      | 3.05                       | 1.95                       | 5.1                     | 10.1                     | 39.0                              |
|     |                                     |                              | 18        | 3.05                       | 1.95                       | 5.1                     | 10.1                     | 39.0                              |
|     |                                     |                              | 15        | 3.0                        | 1.95                       | 5.05                    | 10.0                     | 39.4                              |
|     |                                     |                              | 10.5      | 3.0                        | 2.0                        | 5.0                     | 10.0                     | 40.0                              |
|     |                                     |                              | 5         | 3.0                        | 2.0                        | 5.0                     | 10.0                     | 40.0                              |
|     |                                     |                              | 0         | 2.9                        | 2.0                        | 5.0                     | 9.9                      | 40.8                              |
|     |                                     |                              | - 9.5     | 2.85                       | 2.0                        | 4.95                    | 9.8                      | 41.2                              |
|     |                                     |                              | -10       | 2.9                        | 1.95                       | 4.95                    | 9.8                      | 40.2                              |

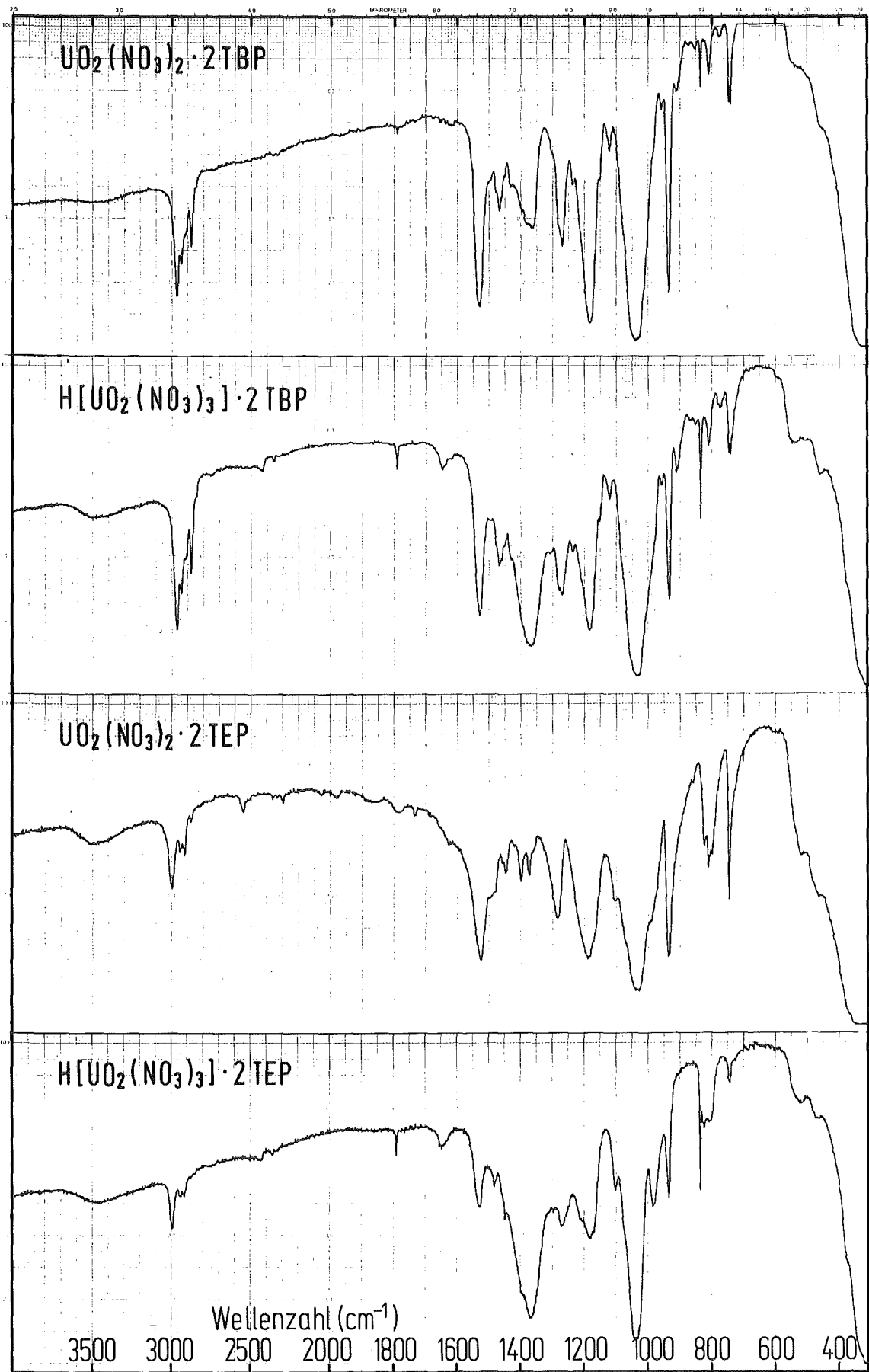
Tabelle III (Serie 3): Uran- und Säurekonzentration der wässrigen und der organischen Phasen.

| Nr. | wässrige Phase       |                             |                  |                       | erste organische Phase (leicht) |                              |                     |                          | zweite organische Phase (schwer) |                              |                     |                          |
|-----|----------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------|--------------------------|----------------------------------|------------------------------|---------------------|--------------------------|
|     | $[U]_{aq}$           |                             | $V_{aq}$<br>(ml) | $[H]_{aq}$<br>(Mol/l) | $[U]_{org}^1$                   |                              | $V_{org}^1$<br>(ml) | $[H]_{org}^1$<br>(Mol/l) | $[U]_{org}^2$                    |                              | $V_{org}^2$<br>(ml) | $[H]_{org}^2$<br>(Mol/l) |
|     | $^{235}U$<br>(mg/ml) | $[U]_{aq}^{ges}$<br>(Mol/l) |                  |                       | $^{235}U$<br>(mg/ml)            | $[U]_{org}^{ges}$<br>(Mol/l) |                     |                          | $^{235}U$<br>(mg/ml)             | $[U]_{org}^{ges}$<br>(Mol/l) |                     |                          |
| 1   | 0,9901               | $4.563 \cdot 10^{-3}$       | 4.9              | 11.61                 | 13.1885                         | $6.077 \cdot 10^{-2}$        | 5.30                | 1.21                     | keine                            |                              |                     |                          |
| 2   | 1.0693               | $4.928 \cdot 10^{-3}$       | 5.0              | 11.90                 | 13.0978                         | $6.035 \cdot 10^{-2}$        | 5.20                | 1.28                     | keine                            |                              |                     |                          |
| 3   | 1.14276              | $5.266 \cdot 10^{-3}$       | 4.95             | 12.40                 | 9.7739                          | $4.504 \cdot 10^{-2}$        | 3.59                | 0.90                     | 27.1842                          | $12.527 \cdot 10^{-2}$       | 1.30                | 1.91                     |
| 4   | 1.13439              | $5.227 \cdot 10^{-3}$       | 4.85             | 12.93                 | 5.6017                          | $2.581 \cdot 10^{-2}$        | 3.50                | 0.83                     | 32.5669                          | $15.007 \cdot 10^{-2}$       | 1.85                | 2.56                     |
| 5   | 1.0404               | $4.794 \cdot 10^{-3}$       | 4.90             | 12.88                 | 5.6328                          | $2.595 \cdot 10^{-2}$        | 3.45                | 0.85                     | 31.6323                          | $14.576 \cdot 10^{-2}$       | 1.85                | 2.56                     |
| 6   | 1.0334               | $4.762 \cdot 10^{-3}$       | 5.10             | 13.40                 | 3.4358                          | $1.583 \cdot 10^{-2}$        | 3.20                | 0.65                     | 36.1322                          | $16.651 \cdot 10^{-2}$       | 1.90                | 3.10                     |
| 7   | 0.94251              | $4.343 \cdot 10^{-3}$       | 4.80             | 13.52                 | 3.5115                          | $1.618 \cdot 10^{-2}$        | 3.40                | 0,66                     | 34.3397                          | $15.824 \cdot 10^{-2}$       | 2.00                | 3.20                     |
| 8   | 1.0404               | $4.794 \cdot 10^{-3}$       | 5.15             | 13.60                 | 2.7034                          | $1.245 \cdot 10^{-2}$        | 3.10                | 0.60                     | 36.1109                          | $16.640 \cdot 10^{-2}$       | 1.85                | 3.20                     |
| 9   | 0.93254              | $4.297 \cdot 10^{-3}$       | 5.05             | 14.16                 | 2.3598                          | $1.087 \cdot 10^{-2}$        | 3.00                | 0.50                     | 36.2568                          | $16.607 \cdot 10^{-2}$       | 1.95                | 3.51                     |

Tabelle IV: Volumen und Säurekonzentration der drei Phasen für eine Uran-Beladung der wässrigen Phase von  $7.97 \cdot 10^{-2} M$

T = 9,5° C

| Nr. | $V_{aq}$ | $V_{org}^1$ (leicht)<br>(ml) | $V_{org}^2$ (schwer)<br>(ml) | $[H^+]_{aq}$ (M) | $[H^+]_{org}^1$ (leicht)<br>(M/l) | $[H^+]_{org}^2$ (schwer)<br>(M/l) | $\frac{V_2}{V_1+V_2} \cdot 100$ |
|-----|----------|------------------------------|------------------------------|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| 10  | 5.05     | 4.95                         | 0                            | 6.14             | 0.98                              |                                   |                                 |
| 11  | 5.       | 4.8                          | 0                            | 7.16             | 1.04                              |                                   |                                 |
| 12  | 5        | 4.8                          | 0                            | 8.29             | 1.09                              |                                   |                                 |
| 13  | 4.95     | 4.85                         | 0                            | 9.35             | 1.15                              |                                   |                                 |
| 14  | 5.05     | 3.35                         | 1.5                          | 10.30            | 1.28                              | 1.13                              | 30.9                            |
| 15  | 5        | 3.2                          | 1.6                          | 10.73            | 0.73                              | 1.28                              | 33.3                            |
| 16  | 5        | 3.25                         | 1.65                         | 11.28            | 0.55                              | 1.35                              | 33.7                            |
| 17  | 5        | 3.1                          | 1.8                          | 11.64            | 0.46                              | 1.52                              | 36.7                            |
| 18  | 5        | 3                            | 1.8                          | 12.33            | 0.38                              | 1.69                              | 37.5                            |
| 19  | 5.05     | 2.95                         | 1.8                          | 13.10            | 0.31                              | 1.86                              | 37.9                            |
| 20  | 4.95     | 2.85                         | 2                            | 14.28            | 0.20                              | 2.18                              | 41.2                            |



Infrarot-Spektren der Dinitrato- und Trinitratokomplexe des Uranylions mit TBP und TEP.