

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

Februar 1969

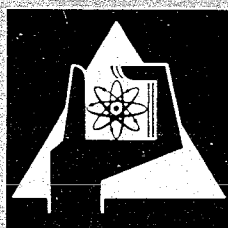
KFK 920

Institut für Heiße Chemie

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

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

R. v. Ammon, G. Baumgärtel, P. Dressler



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Februar 1969

KFK-920

Institut für Heiße Chemie

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

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

R. von Ammon, G. Baumgärtel und P. Dressler

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Inhaltsverzeichnis	1
Einleitung	2
A. Experimenteller Teil und Ergebnisse	2
B. Diskussion der Ergebnisse	3
I. $\alpha$ -CH <sub>2</sub> -Protonen	5
II. Das Phosphoratom	8
III. Die H <sub>2</sub> O/HNO <sub>3</sub> -Protonen	10
Zusammenfassung	14
Literatur	16
Tabellen	18

## Einleitung

Im ersten Bericht dieser Reihe teilten wir die Ergebnisse von kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen der Extraktion von  $\text{HNO}_3$  durch Tributylphosphat (TBP) mit (1). Wir hatten dabei festgestellt, daß die Veränderungen der chemischen Verschiebung des Phosphoratoms und der  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Protonen der Organophosphorverbindung in Abhängigkeit von der Säurekonzentration ausschließlich durch eine Veränderung der Bindungsverhältnisse am Phosphorylsauerstoff des Extraktionsmittels verursacht werden. Die Wasserstoffbrücke, über die  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  an die  $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe gebunden sind, äußert sich zudem erwartungsgemäß in einer starken negativen Verschiebung der Protonenlinie, in der sich infolge schnellen Austausches das Säureproton und die Wasserprotonen in verschiedenen Bindungszuständen (am TBP, "frei", in polymerer Form) ausdrücken. Während der Konzentrationsverlauf dieser Protonenlinie daher ziemlich komplexer Natur ist und quantitativ nur näherungsweise erfaßt werden kann, ist die Phosphorresonanz linear von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration abhängig. Wird nun aus salpetersaurer Lösung Uranyl nitrat (UN) durch TBP extrahiert, dann wird die Deutung der chemischen Verschiebungen noch verwickelter. Jetzt kommt nämlich zu den Veränderungen am Komplexbildungszentrum ( $\text{P}=\text{O}$ ) noch die magnetische Anisotropie der  $\text{UO}_2$ -Gruppe hinzu (2). Damit befaßt sich der vorliegende Bericht.

## A. Experimenteller Teil und Ergebnisse

Die Verteilungsversuche wurden wie im Teil I (1) beschrieben ausgeführt. Das verwendete UN war ein Handelsprodukt der Fa. Merck  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ . Die Säurestärke der wäßrigen Phase betrug bei allen Urankonzentrationen 4 Mol/l.

Der Urangehalt der organischen Phase wurde röntgenfluoreszenzspektrometrisch (3) bestimmt. Die Säurebestimmung erfolgte durch Titration (4), die Wasserbestimmung nach Karl-Fischer (Dead-Stop-Methode).

Die  $^1\text{H}$ -KMR-Messungen wurden bei 90 MHz, die  $^{31}\text{P}$ -Messungen bei 36.46 MHz mit einem Spectrospin-Bruker Gerät ausgeführt, ebenfalls wie in (1) beschrieben. Alle Protonenresonanzen wurden zunächst auf ein internes Signal bezogen und nachträglich zur Vereinheitlichung auf TMS umgerechnet, das den Proben nicht beigegeben war. Ebenso wurde bei den Phosphormessungen verfahren, die nachträglich auf 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bezogen wurden.

Die zur Errechnung der relativen Konzentrationen ( $c_{\text{UN}}/c_{\text{TBP}}$  etc.) nötigen Dichtewerte der organischen Phase wurden der Literatur (5, 6) entnommen.

Die drei Kernresonanzdaten jeder Probe (Wasserstoffbrückenproton, Phosphoratom und  $\text{L-CH}_2$ -Protonen) sind zusammen mit den analytischen Daten (UN,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) für drei Versuchsreihen verschiedenen Verdünnungsgrades (100, 50 und 20 Vol.-% TBP in Dodekan) in den Tabellen 1 - 3 aufgeführt. Die entsprechenden graphischen Darstellungen befinden sich in den Abbildungen 2,5 und 6.

## B. Diskussion der Ergebnisse

Wie schon erwähnt, muß zur Erklärung der chemischen Verschiebungen die magnetische Anisotropie der  $\text{UO}_2$ -Gruppe herangezogen werden. Nach allgemein anerkannten Vorstellungen (2) besitzt die lineare Uranylgruppe ein diamagnetisches Feld parallel zu ihrer Achse und ein paramagnetisches Feld senkrecht dazu. Die molare Suszeptibilität ( $+57 \cdot 10^{-6}$ ) setzt sich daher aus diesen beiden Anteilen zusammen.

Die Abschirmung bzw. chemische Verschiebung, die ein in der Nähe der  $\text{UO}_2$ -Gruppe befindliches Atom erfährt, hängt nun ganz davon ab,

welche der beiden Komponenten an seinem Ort überwiegt. Pople, Schneider und Bernstein (7) haben die Gleichung angegeben, die den Verschiebungsbeitrag  $\Delta\sigma$  (in ppm) von Kernen im Bereich solcher anisotroper Felder bestimmt:

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\chi_{\text{Atom}} (1 - 3\cos^2\varphi)}{3 R^3} \quad \text{Gl. (1)}$$

wobei  $\Delta\chi_{\text{Atom}} = \chi_{\text{Atom}_{\parallel}} - \chi_{\text{Atom}_{\perp}}$

(Atomsuszeptibilität parallel und senkrecht zur Symmetrieachse),

R = Abstand des Kerns vom Zentrum der anisotropen Gruppe  
und  $\varphi$  = der Winkel, den die Verbindungslinie und die Symmetrieachse einschließen.

Mit den geschätzten Angaben von Einstein und Pryce (2) von ca.  $-55 \cdot 10^{-6}$  für den molaren diamagnetischen und ca.  $80 \cdot 10^{-6}$  für den paramagnetischen Anteil kommt man zu einem  $\Delta\chi_{\text{Atom}}$  von  $-2.24 \cdot 10^{-28}$ . Siddall und Prohaska (8), die die Verschiebung der Protonen von Tetraalkyl-Alkyldiphosphonat-Addukten mit Uranylinitrat zu berechnen versuchten, hatten mehr Erfolg mit  $\Delta\chi_{\text{Atom}} = -2.74 \cdot 10^{-28}$ . Mit diesem Wert bestimmten sie die Konturen des magnetischen Feldes in der Nähe der  $\text{UO}_2$ -Gruppe (Abb. 1). Da die Bindungsabstände und Winkel des in unserem System auftretenden Adduktes  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  aus Kristallstrukturdaten recht

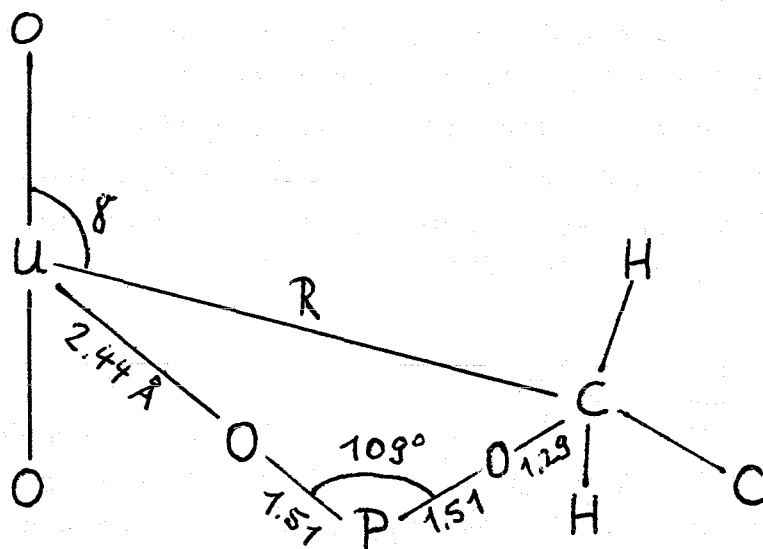


genau bekannt sind (9)<sup>x)</sup>, kann versucht werden, an Hand dieses skizzierten Modells die experimentell gemessenen Gesamtverschiebungen zu deuten, d.h. in ihre einzelnen Anteile aufzugliedern.

### I. $\mathcal{L}$ -CH<sub>2</sub>-Protonen

Die relative Verschiebung der  $\mathcal{L}$ -CH<sub>2</sub>-Protonen im Protonenspektrum der Verbindung UN.2TBP gegenüber dem freien Liganden wurde von Siddall (10) mit etwa 0.43 ppm gemessen. Unsere Messung beim höchsten Urangehalt, der jedoch noch nicht ganz dem 1:2 Addukt entspricht, ergab einen etwas höheren Wert (0.48 ppm) (Abb. 2). Burger (11) fand für UN.2TÄP 0.5 ppm.

Errechnet man nun den durch die Anisotropie hervorgerufenen Verschiebungsbeitrag nach Gleichung (1), wenn man die Strukturdaten von Fleming und Lynton (9) heranzieht (siehe Skizze),



<sup>x)</sup> In (9) wurde eine Strukturanalyse der Verbindung UN.2 TÄP (TÄP = Träthylphosphat) durchgeführt. Eine Übertragung dieser Daten auf die entsprechende TBP-Verbindung erscheint wohl gerechtfertigt.

und zur Vereinfachung die mittlere Lage der um die O-C-C-Achse rotierenden  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen in das C-Atom verlegt, so erhält man als Werte für R = 5.5 Å und  $\gamma = 62^\circ$  und somit

$$\Delta \delta = \frac{-2.74 \cdot 10^{-28} (1 - 3 \cos^2 62)}{3 \cdot 5.5^3} = -0.19 \text{ ppm.}$$

Dieser Betrag ist offensichtlich viel kleiner als der experimentelle Wert. Da aber keine Veranlassung besteht, die wenigstens angenäherte Korrektheit des Modells zu bezweifeln, nehmen wir an, daß das von der Anisotropie der UO<sub>2</sub>-Gruppe bewirkte  $\Delta \delta$  nur ein Teil der experimentell beobachteten Verschiebung ist. Der andere, hier um den Faktor 1.4 größere Beitrag ist dann dem induktiven Effekt über die Phosphorylgruppe zuzuschreiben. Der Verlauf der Verschiebung mit dem Urangehalt (Abb. 2) ist erwartungsgemäß nicht linear<sup>x)</sup>, da er sich aus mehreren Anteilen von verschiedenem Gewicht zusammensetzt, entsprechend den verschiedenen Bindungszuständen des TBP:

---

<sup>x)</sup> Die größere Schwankung der Meßwerte für die verdünnten TBP-Lösungen gegenüber 100%igem TBP hängt nicht mit der Ungenauigkeit der Umrechnung auf relativen UN-Gehalt zusammen und ist unbekannter Natur.

1. TBP am Uranylnitrat (UN.2TBP),
2. TBP als TBP.HNO<sub>3</sub>,
3. als TBP.H<sub>2</sub>O und evtl. noch 4. als freies TBP.

Bei niedrigen Uragehalten, wo die Anteile 2 und 3 am meisten ins Gewicht fallen, ist natürlich die Abweichung von der Linearität am größten. Verbindet man nun den Punkt auf der Ordinate, der dem freien Liganden entspricht (3.975 ppm) mit den Punkten höchsten Uragehalts, so erhält man die hypothetische Gerade, die den Verschiebungsbeitrag 1 wiedergibt. Da die Abhängigkeit der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Verschiebung auch vom H<sub>2</sub>O- und vom HNO<sub>3</sub>-Gehalt linear ist (1), was in den Abb. 3 und 4 in etwas anderer Darstellungsweise als in (1) gezeigt ist, sind die Beiträge 2 und 3 ebenfalls bekannt. Faßt man alle drei Geraden zusammen, so erhält man eine Summengleichung folgender Form:

Gl. (2):

$$\delta_{\text{Ges.}} = - (3.975 + 0.0078 \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} + 0.0227 \cdot c_{\text{HNO}_3} + 0.330 \cdot c_{\text{UN}})$$

c bedeutet dabei die jeweilige Konzentration in Mol/l. Diese Gleichung gilt für 100 % TBP; für die verdünnten Lösungen verändern sich die Konstanten.

Um die Gültigkeit dieser Gleichung mit den experimentellen Daten zu testen, machen wir wie schon in Teil (1) die Annahme, daß neben der Verbindung UN.2TBP nur die Komplexe TBP.HNO<sub>3</sub> und TBP.H<sub>2</sub>O existieren und ferner, daß die gesamte Säure an TBP gebunden ist.

Das bedeutet, daß wir den analytischen  $H_2O$ -Wert um den Betrag verringert einsetzen müssen, der das Verhältnis  $(c_{HNO_3} + 2c_{UN})/TBP$  gerade zu 1.0 ergänzt. Das restliche Wasser wird dann als "frei" angenommen, jedenfalls nicht an TBP gebunden, so daß es ohne Einfluß auf die  $\alpha$ - $CH_2$ -Protonen bleibt. Die experimentellen Werte werden dann von der Gleichung mit einem Fehler von - 7 % bis + 5 % wiedergegeben, d.h. die berechneten Werte liegen im Durchschnitt etwas zu hoch.

## II. Das Phosphoratom.

Der Verlauf der  $^{31}P$ -Resonanzverschiebung mit der Urankonzentration ist in Abb. 5 dargestellt. Während die Addition von  $HNO_3$  an TBP eine mit der Säurekonzentration stark zunehmende Verschiebung nach hohem Feld verursacht (1), hat die Bildung des Komplexes  $UN_2TBP$  eine Verschiebung nach tiefem Feld zur Folge.

Abnehmende  $HNO_3$ - und zunehmende Urankonzentration wirken also beide in derselben Richtung. Der Unterschied von 1.0 ppm der Verbindung  $UN_2TBP$  gegenüber dem freien Liganden ist erheblich stärker als der von Burger beim TAP gemessene (0.7 ppm) (11). Da die Lage des P-Atoms gegenüber der  $UO_2$ -Gruppe in beiden Verbindungen dieselbe ist, ist klar, daß die Anisotropie der  $UO_2$ -Gruppe nur einen Teil der Verschiebung bestimmt, und daß der andere Teil durch eine induktive Veränderung der  $\pi$ -Elektronendichte am Phosphor zustande kommt. Eine Abschätzung des Anisotropie-Anteils nach Gleichung (1) liefert

$$\Delta\sigma = \frac{-2.74 \cdot 10^{-28} (1 - 3 \cos^2 90^\circ)}{3 \cdot 3.95^3} = -1.48 \text{ ppm.}$$

Dieser Wert liegt in der richtigen Größenordnung. Nun ist aber auch ein beträchtlicher induktiver Effekt des Metalls über den Phosphoryl-Sauerstoff auf das Phosphoratom zu erwarten. In welcher Weise dessen  $\pi$ -Elektronendichte dadurch beeinflusst wird, ist unbekannt; doch ist nach allem, was über die  $^{31}\text{P}$ -KMR-Spektroskopie bekannt ist (12), eher zu vermuten, daß ebenfalls eine Verringerung der Abschirmung des Phosphors die Folge ist. Die Form der Kurven in Abb. 5 und die Gesamtverschiebung ist nur scheinbar stark vom Verdünnungsgrad abhängig. Da immer aus einer 4-molaren  $\text{HNO}_3$  extrahiert wurde, ist der  $\text{HNO}_3$ -Gehalt der organischen Phase und damit der Ausgangspunkt ein verschiedener. Legt man für die Abhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung von der Urankonzentration ohne  $\text{HNO}_3$ -Einfluß genauso wie bei der  $\text{HNO}_3$ -Addition (1) einen linearen Verlauf zugrunde<sup>x)</sup>, und zwar von + 0,57 bis - 0.43 ppm (für 100 % TBP), so kommt man wieder zu einer empirischen Gleichung für die Gesamtverschiebung:

$$\delta_{\text{P}} = + 0.55 + 0.627 \cdot c_{\text{HNO}_3} - 0.69 \cdot c_{\text{UN}} \quad \text{Gl. (3)}$$

Sie gibt die experimentellen Werte mit einem Fehler von -5 bis +7.5 % wieder. Auch hier verändern sich die Konstanten für die verdünnten Lösungen.

Wie schon im System TBP- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  (1) bemerkt wurde, würde sich die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz wegen des fehlenden Wasser-Einflusses prinzipiell zur Verwendung für ein analytisches Verfahren eignen. Nach Gleichung (3) müßte eine der beiden Variablen mit einer anderen Methode bestimmt werden, um dann die zweite mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -

---

x) Wie in (1) gezeigt wurde, hat der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt praktisch keinen Einfluß auf die  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung.

Resonanz zu erhalten. Eine solche Differenz-Methode ist natürlich nur dann sinnvoll, wenn für eine der beiden Komponenten kein vernünftiges anderweitiges Analysenverfahren existiert. Dieser Fall ist gerade bei den Prozeßlösungen des Purex-Verfahrens zur Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe gegeben, wo die Säurebestimmung oft Schwierigkeiten bereitet. In reinem TBP, wo die Resonanzfrequenz mit etwa  $\pm 0.3$  Hz Genauigkeit gemessen werden kann, ist dabei mit einem Fehler der genannten Größe zu rechnen (ca. 5 - 7.5 %). In verdünnten Lösungen, wo die Linienbreite so groß wird (ca. 30 Hz), daß die Feinstruktur des TBP- $^{31}\text{P}$ -Signals (Septett) verschwindet, ist die Ungenauigkeit dagegen noch größer.

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

In Teil (1) zeigten wir, daß die Protonen des Wassers und der Säure wegen ihres schnellen Austausches nur ein Signal hervorrufen. Die Verschiebung dieser Linie setzt sich also aus mehreren Anteilen zusammen, je nachdem, wie viele Protonen-"Sorten" auftreten. Wie wir fanden, kommt der stärkste Beitrag zur negativen Verschiebung von der Wasserstoffbrücke in der Verbindung  $\text{TBP}\cdot\text{HNO}_3$ . Wir konnten Schätzwerte für die Beiträge der Protonen in den verschiedenen Umgebungen angeben und so eine empirische Näherungsgleichung für die Gesamtverschiebung im System  $\text{TBP}\text{-}\text{HNO}_3\text{-}\text{H}_2\text{O}$  aufstellen.

Da alle Arbeiten über die Uranextraktion durch TBP übereinstimmend angeben, daß das Uranylнитrat die Säure und das Wasser vom TBP verdrängt (13-15), oder anders ausgedrückt, daß das TBP als stär-

kerer Elektronendonator die zunächst in wäßriger Phase am UN befindlichen beiden  $H_2O$ -Moleküle verdrängt, war zu erwarten, daß die negative Verschiebung dieser Protonen mit steigendem Urangehalt, d.h. abnehmendem  $HNO_3$ - und  $H_2O$ -Gehalt abnimmt. Wie Abb. 6 zeigt, ist gerade das Gegenteil der Fall: die negative Verschiebung nimmt mit steigendem Urangehalt zunächst zu, um erst bei einem bestimmten, für alle Verdünnungen etwa gleichen relativen Urangehalt scharf abzuknicken. Dieser Befund ist u.E. nur so zu erklären, daß sich zunächst ein Teil des Wassers (oder der Säure) in unmittelbarer Nähe der  $UO_2$ -Gruppe, und zwar in ihrem paramagnetischen Einflußbereich befindet, während bei hohem Urangehalt dieser Anteil völlig verschwindet, so daß die Abnahme der negativen Verschiebung etwa in dem Maße erfolgt, wie sie dem abnehmenden  $HNO_3$ - und  $H_2O$ -Gehalt nach Gleichung (4) entsprechen würde (1):

$$\delta_{\text{Ges.}} = \frac{20 p_1 + 8 p_{2,3}}{p_1 + 2 p_{2,3}} \quad (\text{Gl. (4)})$$

Dabei bedeutet:  $p_1$  = Protonenkonzentration der an TBP gebundenen Säure und  $p_{2,3}$  = Protonenkonzentration des an TBP gebundenen Wassers. Man kann nun die Teilverschiebung der an UN gebundenen Spezies ( $\delta_5$ ) abschätzen, wenn man Gleichung (4) erweitert und unter folgenden Annahmen die Protonenkonzentration dieser Spezies ( $p_5$ ) festlegt:

1.  $\text{HNO}_3$  ist nur an TBP gebunden als  $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ ,
2. UN ist nur als  $\text{UN} \cdot 2\text{TBP}$  gebunden;
3. Dann noch freies TBP bindet  $\text{H}_2\text{O}$  als  $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
4. Dann noch vorhandenes  $\text{H}_2\text{O}$  ist an UN gebunden oder ist "frei".

Aus der erweiterten Gleichung (5) ergibt sich dann für  $\delta_5$  ein mittlerer Wert von 7.0 ppm.

$$\delta_{\text{Ges.}} = \frac{20 p_1 + 8 p_{2,3} + 2 p_5 \cdot \delta_5}{p_1 + 2 p_{2,3,5}} \quad \text{Gl. (5)}$$

Da  $\delta_5$  auch noch den Anteil einer unbekannt Menge von "freiem" Wasser enthält (ca. 4 - 5 ppm), dürfte der Verschiebungsbeitrag der an UN gebundenen Protonen noch größer als 7.0 ppm sein.

Es gibt nun fünf Möglichkeiten, wie man sich diese UN -  $\text{H}_2\text{O}$  Bindung vorstellen kann:

1. Über Wasserstoffbrücken an die  $\text{UO}_2$  - Sauerstoffe;
2. " " " " Nitrat- " ;
3. Austausch eines einzähnigen TBP-Liganden gegen  $\text{H}_2\text{O}$ ;
4. " einer zweizähnigen Nitratgruppe gegen zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle.
5. Umkoordinierung, indem eine Nitratgruppe einzähnig und die freigewordene Stelle von einem  $\text{H}_2\text{O}$  - Molekül eingenommen wird.



Wir wollen untersuchen, wie sich die Anisotropie der Uranylgruppe auf H<sub>2</sub>O-Protonen in den vier angedeuteten Positionen auswirken würde. Wegen der bekannten Strukturparameter ist der Verschiebungsbeitrag am sichersten für die Fälle 3, 4 und 5 zu errechnen. Für die Abstände U - O = 2.44 Å und O - H = 1.013 Å, sowie den Winkel H - O - H = 105° ergibt sich aus Gleichung (1):

$$\Delta\sigma = \frac{-2.74 \cdot 10^{-28} (1 - 3 \cos^2 75^\circ)}{3 \cdot 3.15^3} = -2.3 \text{ ppm}$$

Addiert man diesen Betrag zu dem auf TMS bezogenen Wert von normalem Wasser (4.8 ppm)<sup>x)</sup>, so erhält man 7.1 ppm. Da dieser Betrag erstaunlich gut mit unserem  $\delta_5$  übereinstimmt, was Zufall sein mag, müssen wir diese drei Möglichkeiten in die engere Wahl ziehen. Gegen Fall 3 (Austausch von TBP-Liganden) spricht allerdings die Tatsache, daß sich dies in einer stärkeren Verringerung der Verschiebung  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen äußern müßte, als es tatsächlich der Fall ist (siehe Abschnitt I). Fall 5 (einzählige Nitratgruppen) ist ebenfalls nicht sehr wahrscheinlich, da er allen bisherigen Angaben über die Bindung von Nitratgruppen an die Uranylgruppe widersprechen würde, die aufgrund von Untersuchungen in organischer Lösung (16) und in festem Zustand (9) gemacht wurden.

---

<sup>x)</sup> Die  $\delta$ -Werte der Gleichungen 4 und 5 sind auf TMS bezogen.

Da im Falle einer Wasserstoffbrückenbindung nach 1 oder 2 die Lage der  $H_2O$  - Protonen höchst ungewiß erscheint, kann hier der Anisotropie-Anteil nur grob geschätzt werden: Möglichkeit 1 (an den  $UO_2$  - Sauerstoffen) ist jedenfalls unwahrscheinlich, da in diesem Fall die Protonen sicherlich zu nahe der O - U - O - Achse und damit in den diamagnetischen Bereich zu liegen kämen, als daß eine negative Verschiebung von 7.0 ppm resultieren könnte. Möglichkeit 2 läßt immerhin eine solche Lage denkbar erscheinen, die einen negativen Anisotropie-Anteil der genannten Größenordnung ermöglichen würde. Nach diesen Ergebnissen und Überlegungen halten wir es für wahrscheinlich, daß das Wasser an der Stelle der Nitratgruppen angreift, sei es durch direkten Austausch, oder über Wasserstoffbrücken zu den Sauerstoffen.

### Zusammenfassung

Es wird der Einfluß der Urankonzentration auf die chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ - $CH_2$ -Protonen, des Phosphoratoms und der  $HNO_3/H_2O$ -Protonen im System TBP-Dodekan-Uranyl nitrat- $HNO_3$ - $H_2O$  untersucht. Die gemessenen Gesamtverschiebungen lassen sich dabei immer auf zwei verschiedene Einflüsse der  $UO_2$ -Gruppe zurückführen:

1. Auf den magnetischen Anisotropie-Effekt und
2. auf den induktiven Effekt, der über die Phosphorylgruppe eine Veränderung der Elektronendichte bewirkt.

In fast allen Fällen resultiert dabei eine negative Gesamtverschiebung.

Da außer der Verbindung  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$  auch noch die Komplexe  $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$  und  $\text{TBP} \cdot \text{H}_2\text{O}$  vorliegen, da aber immer nur ein mittleres Signal gemessen wird, ergibt sich keine lineare Abhängigkeit der Meßwerte vom Urangehalt. Die erhaltenen Kurven können jedoch durch empirische Gleichungen wiedergegeben werden, in denen die einzelnen Teilbeiträge auftreten, die ihrerseits linear von der jeweiligen Konzentration abhängen, was für die Richtigkeit der Modellvorstellung vom Extraktionsmechanismus in diesem System spricht. Bei kleinen und mittleren Urangehalten enthält der Komplex  $\text{UN} \cdot 2\text{TBP}$  noch beträchtliche Wassermengen. Wir nehmen an, daß die Bindung dieses Wassers über die oder an der Stelle der Nitratgruppen erfolgt.

Die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz läßt sich prinzipiell für eine analytische Bestimmung entweder der Säure oder des Urans verwenden, wenn die eine Komponente durch ein anderes Verfahren bestimmt wird, doch ist in verdünnten Lösungen, in denen die Linienbreite recht groß wird, keine große Genauigkeit zu erzielen.

#### Anerkennung

Herrn Prof. F. Baumgärtner sei herzlich für die Anregung dieser Arbeit gedankt, sowie Herrn Dr. W. Ochsenfeld für wertvolle Diskussionen; Herr W. Troye führte die KMR-Messungen mit Geschick aus.

Literatur

1. R. v. Ammon und G. Baumgärtel, KfK-Bericht Nr. 867 (1968)
2. J.C. Eisenstein und M.H.L. Pryce, Proc.Roy.Soc.(London) A 229,  
20 (1955)
3. D. Ertel und W. Wettstein, KfK-Bericht Nr. 747 (1968)
4. K. Motojima und K. Izawa, Anal.Chem. 36, 733 (1964)
5. W. Davis, Jr. und J. Mrochek, p. 283 in Solvent Extraction  
Chemistry, Proc.Int.Conf. Göteborg 1966 (D. Dyrssen, J.-O.  
Liljenzin und J. Rydberg, Eds.), North-Holland, Amsterdam 1967
6. Reactor Handbook, Vol. II: Fuel Reprocessing, p. 128, (S.M.  
Stoller und R.B. Richards, Eds.), Interscience Publ., New York  
1961
7. J.A. Pople, W.G. Schneider und H.J. Bernstein, p. 178 in:  
High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance, McGraw-Hill,  
New York, Toronto, London 1959
8. T.H. Siddall, III und C.A. Prohaska, Inorg.Chem. 4, 783 (1965)
9. J.E. Fleming und H. Lynton, Chem.Ind. 1960, 1415
10. T.H. Siddall, III und W.E. Stewart, Inorg.Nucl.Chem.Letters  
3, 279 (1967)
11. J.L. Burdett und L.L. Burger, Canad.J.Chem. 44, 111 (1966)
12. J.R. Van Wazer und J.H. Letcher in: <sup>31</sup>P Nuclear Magnetic  
Resonance, Interscience Publ., New York, London, Sydney 1967

13. A. Apelblat und M. Faraggi, J.Nucl.En. A/B 20, 55 (1966)
  14. J.J. v. Aartsen und A.E. Korvezee, Trans.Far.Soc. 60, 510 (1964)
  15. A.M. Rozen und L.P. Khorkhorina, Zh.Neorg.Khim. 2, (8), 1956
  16. J.I. Bullock, J.inorg.nucl. Chem. 29, 2257 (1967)
-

Tab. 1: System TBP (100 %) -  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  -  $\text{HNO}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$ ; Zusammensetzung der organischen Phase und chemische Verschiebungen.

$(\text{HNO}_3)_o$ (Mol/l)	$(\text{H}_2\text{O})_o$ (Mol/l)	$(\text{UN})_o$		$^1\text{H}$ -Resonanz, $\delta_{\text{TMS}}$ (ppm)		$^{31}\text{P}$ -Resonanz $\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ (ppm)
		(Mol/l)	$c_{\text{UN}}/c_{\text{TBP}}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$	$\alpha\text{-CH}_2$	
1.62	2.85	-	-	- 8.86	- 4.024	+ 1.57
1.75	1.97	0.0844	0.027	- 9.00	- 4.046	+ 1.55
1.80	1.97	0.166	0.054	- 9.18	- 4.068	+ 1.47
1.55	2.00	0.242	0.079	- 9.23	- 4.086	+ 1.42
1.45	1.89	0.328	0.106	- 9.43	- 4.113	+ 1.31
1.30	1.80	0.416	0.134	-	- 4.131	+ 1.23
1.29	1.69	0.492	0.160	- 9.73	- 4.156	+ 1.12
1.24	1.41	0.563	0.183	- 9.86	- 4.181	+ 1.00
1.12	1.27	0.664	0.215	- 9.99	- 4.209	+ 0.92
1.03	1.13	0.748	0.242	-10.14	- 4.239	+ 0.80
0.950	1.06	0.798	0.258	-	- 4.253	+ 0.69
0.783	0.68	0.958	0.309	-10.56	- 4.293	+ 0.45
0.633	0.51	1.10	0.349	-10.64	- 4.332	+ 0.20
0.483	0.37	1.23	0.397	-10.48	- 4.379	- 0.04
0.344	0.28	1.27	0.408	-10.10	- 4.402	- 0.20
0.236	0.34	1.34	0.440	- 9.60	- 4.428	- 0.30
-	0.21	1.46	0.461	-	- 4.454	- 0.43

Tab. 2: System TBP (50 Vol.-%)-Dodekan- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ;  
Zusammensetzung der organischen Phase und chemische  
Verschiebungen

$[\text{HNO}_3]_o$ (Mol/l)	$[\text{H}_2\text{O}]_o$ (Mol/l)	$[\text{UN}]_o$		$^1\text{H}$ -Resonanz, $\delta_{\text{TMS}}$ (ppm)		$^{31}\text{P}$ -Resonanz
		(Mol/l)	$c_{\text{UN}}/c_{\text{TBP}}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$	$\alpha\text{-CH}_2$	$\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ (ppm)
1.08	0.80	-	-	-10.81	-4.036	-
1.00	0.82	0.0205	0.012	-10.53	-4.058	+1.84
1.06	0.82	0.0458	0.027	-10.56	-4.073	+1.76
0.958	0.66	0.0949	0.055	-10.95	-4.081	+1.70
0.770	0.44	0.262	0.152	-11.36	-4.170	+1.20
0.542	0.34	0.433	0.254	-11.68	-4.253	+0.70
0.330	0.17	0.575	0.336	-12.10	-4.341	+0.13
0.214	0.14	0.630	0.368	-11.31	-4.386	-0.16
0.210	0.10	0.664	0.389	-10.94	-4.400	-0.30
0.188	0.10	0.697	0.409	-10.70	-4.411	-0.36
0.167	0.09	0.702	0.411	-10.39	-4.420	-0.42
0.152	0.09	0.710	0.417	-10.15	-4.426	-0.44
0.113	0.08	0.726	0.425	-9.75	-4.418	-0.46
0.108	0.08	0.731	0.428	-9.60	-4.421	-0.48
0.110	0.08	0.726	0.430	-9.47	-4.421	-0.49

Tab. 3: System TBP (20 Vol-%)-Dodekan- $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ; Zusammensetzung der organischen Phase und chemische Verschiebungen.

$(\text{HNO}_3)_o$ (Mol/l)	$(\text{H}_2\text{O})_o$ (Mol/l)	$(\text{UN})_o$		$^1\text{H}$ -Resonanz, $\delta_{\text{TMS}}$ (ppm)		$^{31}\text{P}$ -Resonan
		(Mol/l)	$c_{\text{UN}}/c_{\text{TBP}}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$	$\alpha\text{-CH}_2$	$\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ (ppm)
0.500	0.17	-	-	-12.47	-4.028	+ 2.02
0.448	0.16	0.042	0.058	-12.13	-4.073	+ 1.77
0.372	0.13	0.089	0.124	-12.24	-4.123	+ 1.35
0.268	0.14	0.161	0.226	-12.41	-4.217	-
0.167	0.07	0.227	0.318	-12.62	-4.326	+ 0.19
0.123	0.07	0.258	0.361	-12.26	-4.339	-
0.072	0.04	0.305	0.428	-11.51	-4.391	-
0.053	0.04	0.310	0.435	-10.95	-4.402	-
0.040	0.03	0.314	0.441	-10.37	-	-
0.033	0.02	0.318	0.447	- 9.84	-4.420	-
0.036	0.02	0.326	0.459	- 9.75	-4.421	-
0.027	0.02	0.331	0.467	- 9.52	-4.418	-



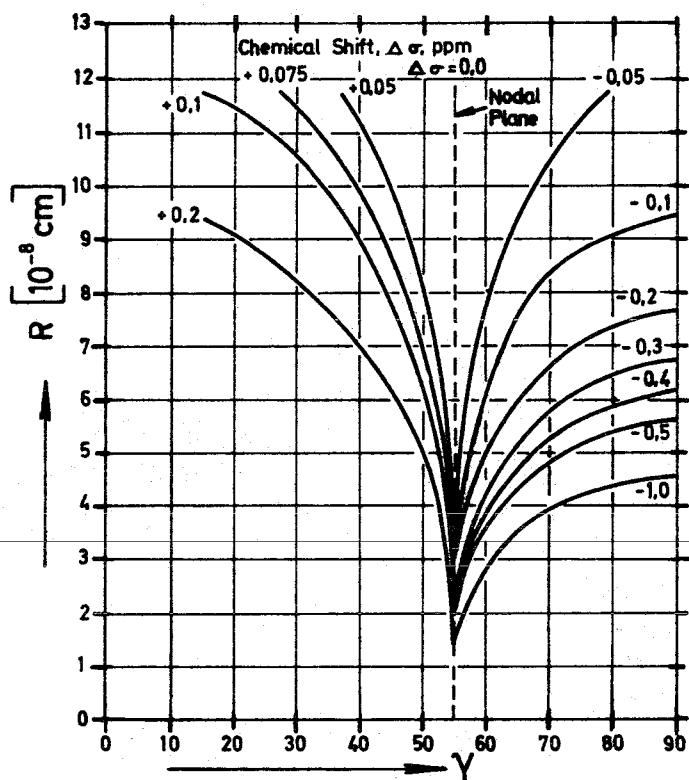


Abb.1 : Das magnetische Feld in der Umgebung der Uranyl-Gruppe, nach Siddall u. Prohaska (8).

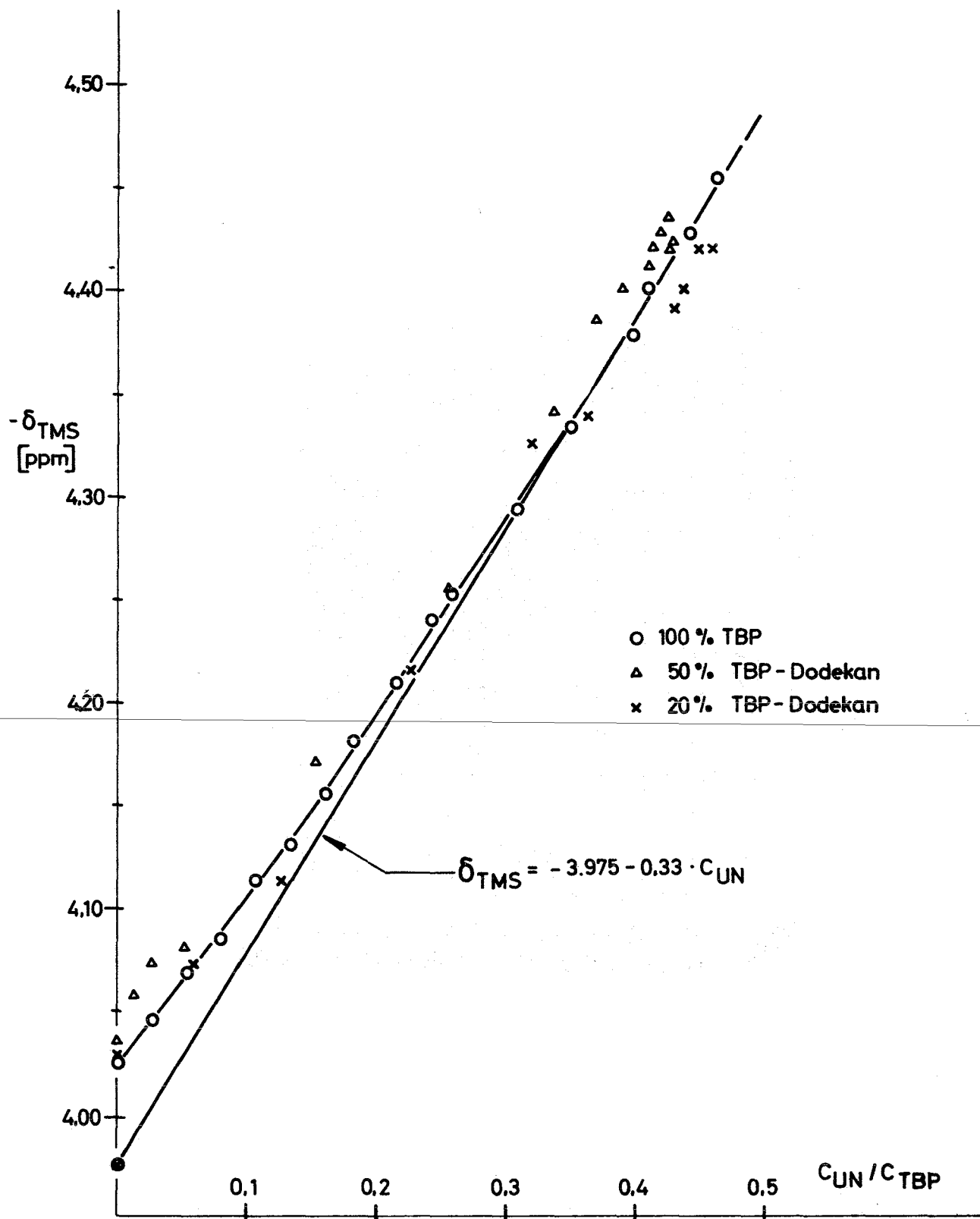
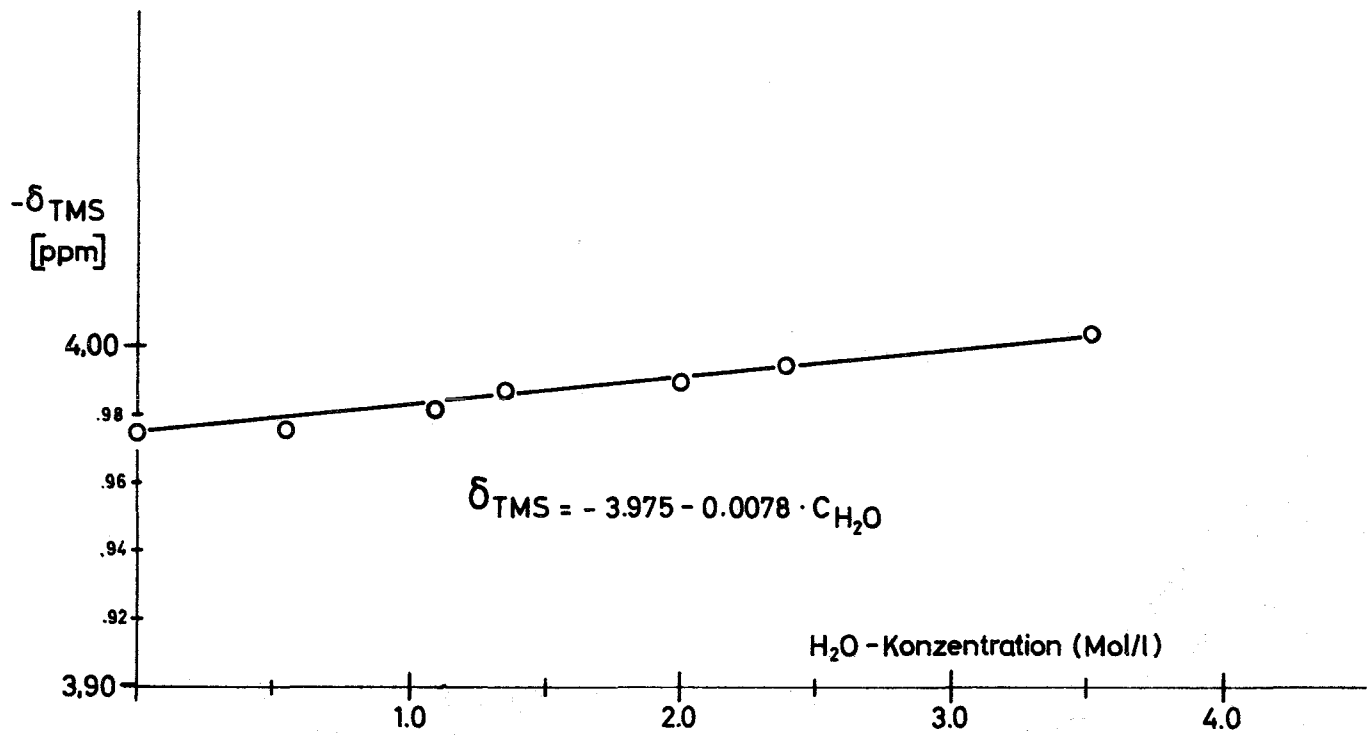
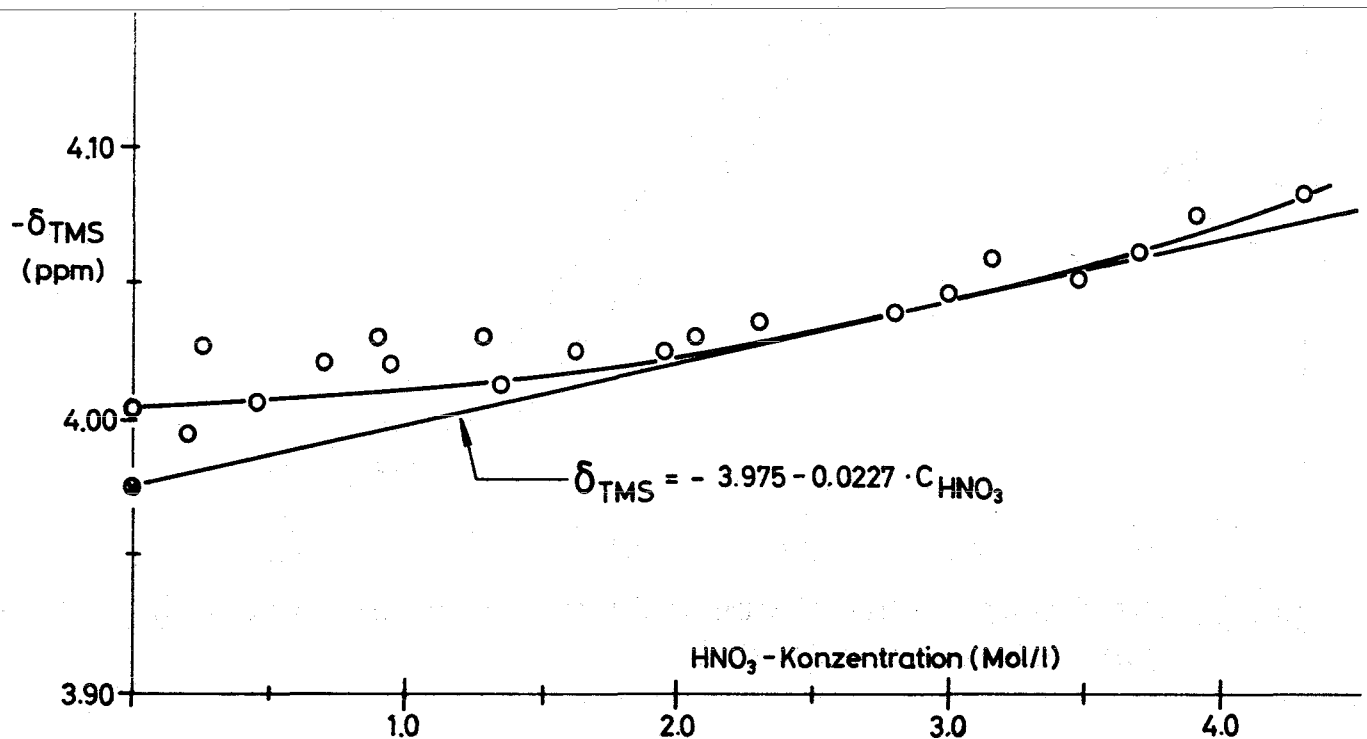


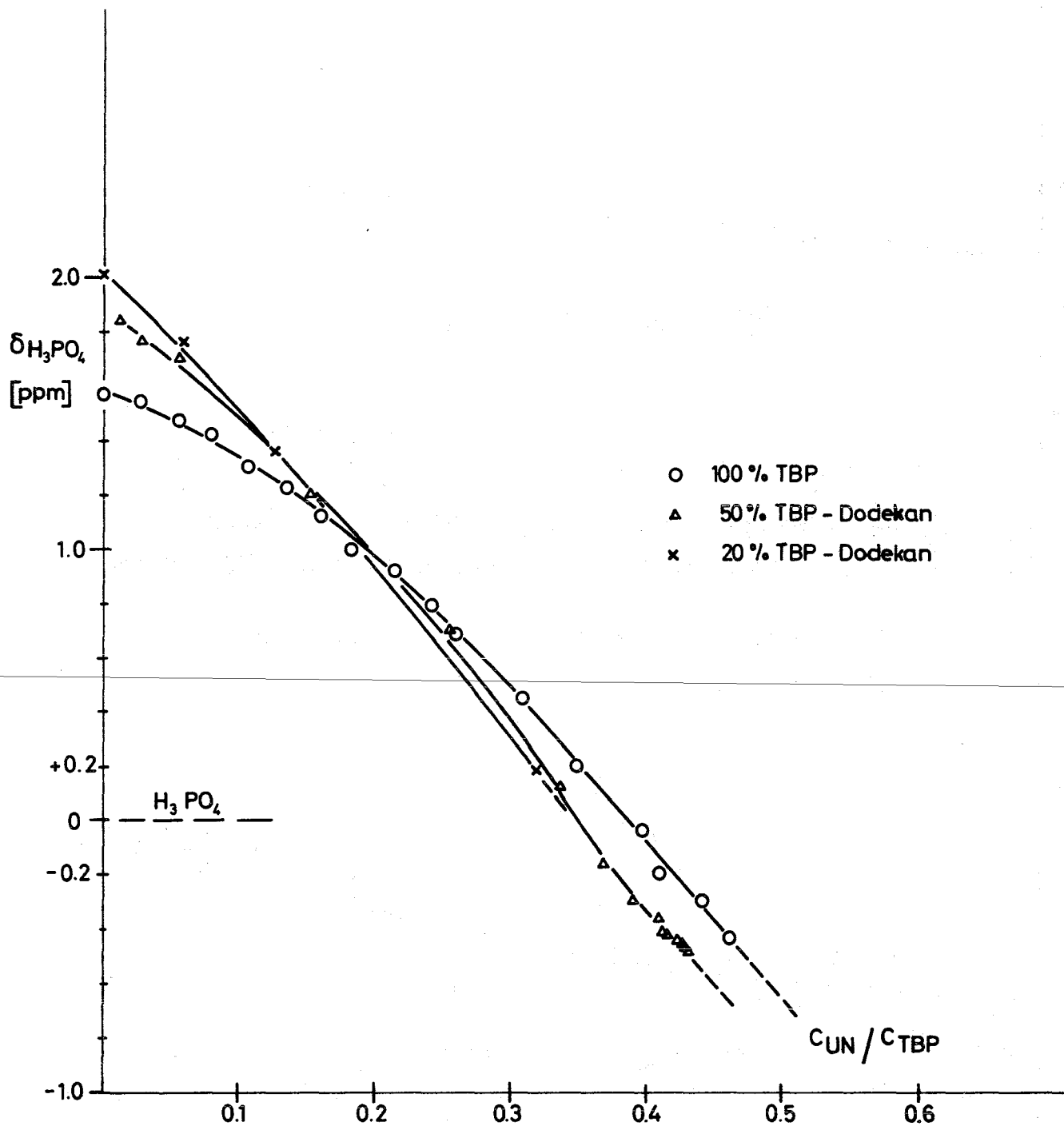
Abb. 2: Die chemische Verschiebung der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonen in Abhängigkeit von der Uran-Konzentration



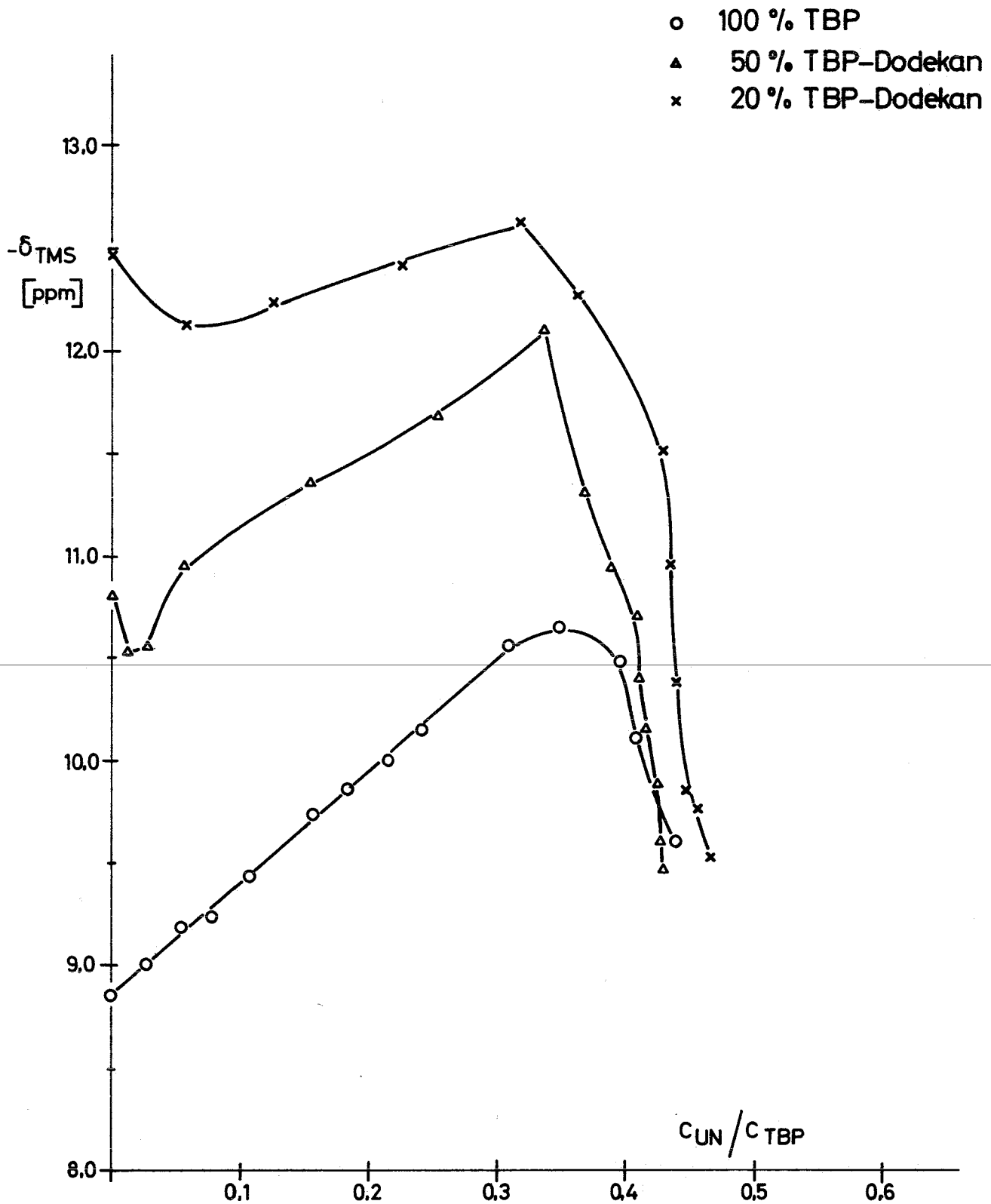
**Abb. 3:** System TBP(100%)- $\text{H}_2\text{O}$  : Die chemische Verschiebung der  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Protonen in Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration



**Abb. 4:** System TBP(100%)- $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  : Die chemische Verschiebung der  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -Protonen in Abhängigkeit von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration



**Abb. 5:** Die chemische Verschiebung der  $^{31}P$ -Resonanz in Abhängigkeit von der Uran-Konzentration



**Abb. 6:** Die chemische Verschiebung der  $H_2O/HNO_3$ -Protonenresonanz in Abhängigkeit von der Uran-Konzentration