

EUR 2635.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

**MESSUNG DER VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN VON AKTINIDEN
UND LANTHANIDEN ZWISCHEN WÄSSRIGER SALPETERSÄURE
UND LÖSUNGEN VON TRI-n-OKTYLPHOSPHINOXID (TOPO)
UND TRILAURYLAMIN (TLA) IN DIÄTHYLBENZOL
SYNERGISTISCHE EFFEKTE**

von

H. IHLE, H. MICHAEL und A. MURRENHOF
(Universität Bonn)



1966

**Bericht abgefasst von der
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.,
Jülich - Deutschland**

**Vortrag gehalten bei der
Hauptversammlung der Deutschen Chemischen Gesellschaft und Kekulé-Feier
Bonn, Deutschland - 13.-18. September 1965**

Euratom-Vertrag Nr. 009-63-10 TPUD

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder dass die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 3,20 FF 2,50 FB 40 Lit. 500 Fl 3,-
--

verkauft.

Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.

Gedruckt von SMEETS

Brüssel, Januar 1966

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 2635.d

MEASUREMENT OF THE DISTRIBUTION COEFFICIENT OF ACTINIDES AND LANTHANIDES BETWEEN AQUEOUS NITRIC ACID AND SOLUTIONS OF TRI-*n*-OCTYLPHOSPHINE OXIDE (TOPO) AND TRI-LAURYLAMINE (TLA) IN DIETHYLBENZENE: SYNERGISTIC EFFECTS
by H. IHLE, H. MICHAEL and A. MURRENHOF (Bonn University)

European Atomic Energy Community - EURATOM
Report prepared by the Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V., Jülich (Germany)
Paper presented at the « Hauptversammlung der Deutschen Chemischen Gesellschaft und Kekulé-Feier », Bonn, Germany - September 13-18, 1965
Euratom Contract No. 009-63-10 TPUD
Brussels, January 1966 - 18 Pages - 9 Figures - FB 40

Coefficients for the distribution of Pu⁴⁺, Am³⁺, Cm³⁺ and Pm³⁺ between aqueous nitric acid and organic solutions of TOPO and TLA in diethylbenzene were measured as a

EUR 2635.d

MEASUREMENT OF THE DISTRIBUTION COEFFICIENT OF ACTINIDES AND LANTHANIDES BETWEEN AQUEOUS NITRIC ACID AND SOLUTIONS OF TRI-*n*-OCTYLPHOSPHINE OXIDE (TOPO) AND TRI-LAURYLAMINE (TLA) IN DIETHYLBENZENE: SYNERGISTIC EFFECTS
by H. IHLE, H. MICHAEL and A. MURRENHOF (Bonn University)

European Atomic Energy Community - EURATOM
Report prepared by the Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V., Jülich (Germany)
Paper presented at the « Hauptversammlung der Deutschen Chemischen Gesellschaft und Kekulé-Feier », Bonn, Germany - September 13-18, 1965
Euratom Contract No. 009-63-10 TPUD
Brussels, January 1966 - 18 Pages - 9 Figures - FB 40

Coefficients for the distribution of Pu⁴⁺, Am³⁺, Cm³⁺ and Pm³⁺ between aqueous nitric acid and organic solutions of TOPO and TLA in diethylbenzene were measured as a

function of the nitric-acid and lithium-nitrate concentration in the aqueous phase, the TOPO and TLA concentration in the organic phase and the TOPO/TLA ratio in the organic phase. When a mixture of TOPO and TLA is used, the distribution coefficient is influenced by a synergistic effect.

For the trivalent ions in the lithium-nitrate-containing system, the synergistic coefficient

$$S = \log \frac{D_{exp,1,2}}{D_{add,1,2}}$$

is greatest when the TOPO/TLA ratio in the organic phase is 1:10 to 1:100. The Am/Cm separation factor measured for TLA solutions without an admixture of TOPO is only slightly reduced by this small addition of TOPO, whereas the distribution coefficients can be substantially increased thereby. Without the addition of lithium nitrate to the aqueous phase, a negative synergistic coefficient was found in the measured range for the four ions investigated.

function of the nitric-acid and lithium-nitrate concentration in the aqueous phase, the TOPO and TLA concentration in the organic phase and the TOPO/TLA ratio in the organic phase. When a mixture of TOPO and TLA is used, the distribution coefficient is influenced by a synergistic effect.

For the trivalent ions in the lithium-nitrate-containing system, the synergistic coefficient

$$S = \log \frac{D_{exp,1,2}}{D_{add,1,2}}$$

is greatest when the TOPO/TLA ratio in the organic phase is 1:10 to 1:100. The Am/Cm separation factor measured for TLA solutions without an admixture of TOPO is only slightly reduced by this small addition of TOPO, whereas the distribution coefficients can be substantially increased thereby. Without the addition of lithium nitrate to the aqueous phase, a negative synergistic coefficient was found in the measured range for the four ions investigated.

EUR 2635.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

**MESSUNG DER VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN VON AKTINIDEN
UND LANTHANIDEN ZWISCHEN WÄSSRIGER SALPETERSÄURE
UND LÖSUNGEN VON TRI-n-OKTYLPHOSPHINOXID (TOPO)
UND TRILAURYLAMIN (TLA) IN DIÄTHYLBENZOL
SYNERGISTISCHE EFFEKTE**

von

H. IHLE, H. MICHAEL und A. MURRENHOF
(Universität Bonn)



1966

**Bericht abgefasst von der
Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V.,
Jülich - Deutschland**

**Vortrag gehalten bei der
Hauptversammlung der Deutschen Chemischen Gesellschaft und Kekulé-Feier
Bonn, Deutschland - 13.-18. September 1965**

Euratom-Vertrag Nr. 009-63-10 TPUD

Zusammenfassung

Verteilungskoeffizienten des Pu^{4+} , Am^{3+} , Cm^{3+} und Pm^{3+} zwischen wäßriger Salpetersäure und organischen Lösungen von TOPO und TLA in Diäthylbenzol wurden in

Abhängigkeit von der Salpetersäure- und der Lithiumnitratkonzentration in der wäßrigen Phase, von der TOPO- und der TLA-Konzentration in der organischen Phase und vom Verhältnis TOPO/TLA in der organischen Phase gemessen. Bei Verwendung der Mischung von TOPO und TLA wird der Verteilungskoeffizient durch synergistische Wirkung beeinflusst. Der synergistische Koeffizient

$$S = \log \frac{D_{\text{exp},1,2}}{D_{\text{add},1,2}}$$

ist für die dreiwertigen Ionen im lithiumnitratthaltigen System am größten, wenn das Verhältnis TOPO/TLA in der organischen Phase 1:10 bis 1:100 beträgt. Der für TLA-Lösungen ohne TOPO-Zusatz gemessene Am/Cm-Trennfaktor wird durch diesen geringen TOPO-Zusatz nur wenig vermindert, während die Verteilungskoeffizienten dabei erheblich erhöht werden können. Ohne Zusatz von Lithiumnitrat zur wäßrigen Phase wurde im gemessenen Bereich für die vier untersuchten Ionen ein negativer synergistischer Koeffizient gefunden.

INHALTSVERZEICHNIS

Einleitung	4
Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Salpetersäure- und von der Lithiumnitratkonzentration.	5
Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der TOPO- und von der TLA-Konzentration bei Verwendung von jeweils nur einem Extraktionsmittel	9
Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten vom Konzentrationsverhältnis TOPO:TLA	9
Diskussion	10
Literatur	13
Erklärung zu den Bildern	13
Abbildungen	14

LISTE DER ABKÜRZUNGEN

- $(C_X)_a$ = Gesamtkonzentration des Stoffes X in der wäßrigen Phase
- $(C_X)_o$ = Gesamtkonzentration des Stoffes X in der organischen Phase
- $[X]_a$ = Gleichgewichtskonzentration des Stoffes X in der wäßrigen Phase
- $[X]_o$ = Gleichgewichtskonzentration des Stoffes X in der organischen Phase
- γ_X = Aktivitätskoeffizient des Stoffes X
- D = Verteilungskoeffizient
- TOPO = Tri-n-oktylphosphinoxid
- TLA = Trilaurylamin

Einleitung

Für die Trennung der Aktinide wie auch der Lanthanide untereinander gewinnt die Flüssig-flüssig-Extraktion gegenüber der Trennung an Ionenaustauschern an Interesse, weil sich mit Extraktionsverfahren leichter ein kontinuierlicher Verfahrensablauf erreichen läßt. Einzeltrennfaktoren, die für eine technisch einfache und nahezu vollständige Trennung mit dieser Methode ausreichend sind, lassen sich häufig nur sehr schwer erreichen, besonders für im Periodensystem nebeneinander stehende Aktinide oder Lanthanide. Aussichten, eine weitere Verbesserung der Trennfaktoren zu erreichen, liegen u.a.

- 1.) in der Suche nach geeigneteren, neuen Extraktionsmitteln;
- 2.) in einer Optimalisierung der Arbeitsbedingungen in bekannten Systemen mit einem einzelnen Extraktionsmittel in der organischen Phase;
- 3.) in der Anwendung von mehr als einem Extraktionsmittel in der organischen Phase.

Wir haben uns mit der 2. und 3. Möglichkeit befaßt.

Zu 2.)

Im System: wäßrige Salpetersäure - organische Trilaurylamin-Lösung werden für die dreiwertigen Aktinide und Lanthanide sehr niedrige Verteilungskoeffizienten, jedoch relativ hohe Trennfaktoren für die Am/Cm-Trennung gemessen. Salzzusatz erhöht die Verteilungskoeffizienten. Es wurde daher der Einfluß des Zusatzes von LiNO_3 zur wäßrigen Phase auf den Trennfaktor Am/Cm untersucht.

Zu 3.)

Bei Anwendung von mehr als einem Extraktionsmittel in der organischen Phase können durch Wechselwirkung der beiden Extraktionsmittel untereinander oder durch Bildung von Metallkomplexen, in denen beide Extraktionsmittel als Liganden gebunden sind, synergistische Effekte auftreten. Ein positiver

Manuskript erhalten am 16. November 1965.

oder negativer synergistischer Effekt liegt vor, wenn der experimentell bestimmte Verteilungskoeffizient eines Metallions für die Mischung zweier Extraktionsmittel größer oder kleiner ist als der Verteilungskoeffizient, der sich auf der Basis einfacher Additivität der Verteilungskoeffizienten für die einzelnen Extraktionsmittel berechnet.

Für eine Mischung, die als Komponenten ein großes, neutrales, nichtionisches Molekül, z.B. Tri-n-oktylphosphinoxid (TOPO) und ein großes organisches Kation, z.B. das Salpetersäuresalz des Trilaurylamins ($\text{TLA} \cdot \text{HNO}_3$) enthält, sind nach SIEKIERSKI und TAUBE¹⁾ synergistische Effekte möglich.

Um die günstigsten Meßbedingungen zu ermitteln und Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen zu können, wurden bei der Messung von Verteilungskoeffizienten der dreiwertigen Ionen von Americium, Curium und Promethium die folgenden Parameter variiert:

- 1.) die Konzentration der Salpetersäure und des Lithiumnitrats in der wäßrigen Phase,
- 2.) die Konzentration des TOPO und des TLA in der organischen Phase bei Verwendung von jeweils nur einem Extraktionsmittel,
- 3.) das Verhältnis TOPO:TLA in der organischen Phase bei Verwendung der Mischung der beiden Extraktionsmittel.

Das Lösungsmittel der organischen Phase war Diäthylbenzol.

Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Salpetersäure- und von der Lithiumnitratkonzentration

Bei konstanter Lithiumnitrat- und TOPO-Konzentration wurde die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten der drei Ionen von der Salpetersäure-Konzentration in der wäßrigen Phase bestimmt; für Americium auch ohne Zusatz von LiNO_3 zur wäßrigen Phase. Trägt man den Logarithmus der unter Lithiumnitratzusatz gefundenen Verteilungskoeffizienten gegen den Logarithmus der Salpetersäure-Konzentration auf, erhält man eine Gerade mit der Steigung von -3 (Bild 1). ISHIMORI und Mitarbeiter²⁾ finden

unter etwas anderen Bedingungen das gleiche Verhalten.

Für die Bildung des Metallkomplexes gilt nach DUYKAERTS und GOFFART³⁾:

$$K_1 = \frac{[\text{Me}(\text{NO}_3)_3(\text{TOPO})_3]_o}{[\text{Me}^{3+}]_a \cdot [\text{NO}_3^-]_a^3 \cdot [\text{TOPO}]_o^3} \cdot \frac{\gamma_{\text{Me} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{TOPO}}}{\gamma_{\text{Me}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3}^3 \cdot \gamma_{\text{TOPO}}^3} \quad (1)$$

Der Verteilungskoeffizient ist definiert durch:

$$D = \frac{[\text{Me}]_o}{[\text{Me}]_a} = \frac{[\text{Me}(\text{NO}_3)_3(\text{TOPO})_3]_o}{[\text{Me}^{3+}]_a} \quad (2)$$

Daraus folgt durch Einsetzen und Umformen:

$$D = K_1 \cdot [\text{NO}_3^-]_a^3 \cdot [\text{TOPO}]_o^3 \cdot \frac{\gamma_{\text{Me}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3}^3 \cdot \gamma_{\text{TOPO}}^3}{\gamma_{\text{Me} \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{TOPO}}} \quad (3)$$

Für die Konkurrenzreaktion der Anlagerung von HNO_3 an TOPO gilt: 2), 3), 4), 5).

$$K_2 = \frac{[\text{TOPO} \cdot \text{HNO}_3]_o}{[\text{H}^+]_a \cdot [\text{NO}_3^-]_a \cdot [\text{TOPO}]_o} \cdot \frac{\gamma_{\text{TOPO} \cdot \text{HNO}_3}}{\gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3} \cdot \gamma_{\text{TOPO}}} \quad (4)$$

Es ist:

$$[\text{TOPO} \cdot \text{HNO}_3]_o = (c_{\text{TOPO}})_o - [\text{TOPO}]_o \quad (5)$$

Aus Gleichung (4) und (5) folgt:

$$[\text{TOPO}]_o = \frac{(c_{\text{TOPO}})_o}{1 + [\text{H}^+]_a \cdot [\text{NO}_3^-]_a \cdot K_2 \cdot \frac{\gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3} \cdot \gamma_{\text{TOPO}}}{\gamma_{\text{TOPO} \cdot \text{HNO}_3}}} \quad (6a)$$

Für K_2 geben ZINGARO und WHITE⁵⁾ 9,1, DUYKAERTS und GOFFART³⁾ 16,5 an.

Für hohe $[\text{NO}_3^-]_a$ und nicht zu kleine $[\text{H}^+]_a$ kann man näherungsweise schreiben:

$$[\text{TOPO}]_o \cong \frac{(C_{\text{TOPO}})_o}{[\text{H}^+]_a \cdot [\text{NO}_3^-]_a \cdot K_2 \cdot \frac{\gamma_{\text{H}} \cdot \gamma_{\text{NO}_3} \cdot \gamma_{\text{TOPO}}}{\gamma_{\text{TOPO} \cdot \text{HNO}_3}}} \quad (6b)$$

Setzt man (6b) in (3) ein, so folgt:

$$D \cong \frac{K_1 \cdot (C_{\text{TOPO}})_o^3}{K_2^3 \cdot [\text{H}^+]_a^3} \cdot \frac{\gamma_{\text{Me}} \cdot \gamma_{\text{TOPO} \cdot \text{HNO}_3}^3}{\gamma_{\text{Me} \cdot \text{NO}_3} \cdot \text{TOPO} \cdot \gamma_{\text{H}}^3} \quad (7)$$

Gleichung (7) entspricht der gefundenen Steigung von -3 für $\log D$ gegen $\log (C_{\text{HNO}_3})_a$, wenn man im betrachteten System den Quotienten der Aktivitätskoeffizienten konstant setzt. Für kleine Säurekonzentrationen kann man die Vernachlässigung, die von Gleichung (6a) zu (6b) führt, nicht zulassen. Nach Gleichung (6a) erhält man, unter sonst gleichen Bedingungen, eine kleinere freie TOPO-Konzentration als nach Gleichung (6b). Setzt man (6a) in (3) ein, wird demnach auch D kleiner als beim Einsetzen von (6b). Dies steht im Einklang mit der gemessenen geringeren negativen Steigung des $\log D$ gegen $\log (C_{\text{HNO}_3})_a$ bei niedrigen $(C_{\text{HNO}_3})_a$.

Die Variation der Salpetersäure-Konzentration ohne Zusatz von LiNO_3 ergibt ein Maximum des Verteilungskoeffizienten des Am^{3+} bei etwa 0,2n HNO_3 (Bild 1). Dieses Ergebnis steht in Einklang mit den Ergebnissen verschiedener Autoren ^{2), 3), 6)}, die Americium und seltene Erden zwischen HNO_3 und Tri-n-butylphosphinoxid oder TOPO in verschiedenen Lösungsmitteln verteilten und das Maximum der Verteilungskoeffizienten zwischen 0,2n und 0,5n HNO_3 erhielten. Das Absinken der Verteilungskoeffizienten bei HNO_3 -Konzentrationen unter 0,2n ist auf die geringe Nitrat-Ionen-Konzentration zurückzuführen, die in die Bildungsgleichung des extrahierten Metallkomplexes eingeht.

Daß die bei Salpetersäurekonzentrationen über 0,2n unter LiNO_3 -Zusatz gefundenen D-Werte tiefer liegen als die ohne Salzzusatz erhaltenen, kann auf eine Änderung der Aktivitätskoeffizienten durch die hohe Salzkonzentration zurückzuführen sein. Unter den hier untersuchten Bedingungen stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit die D-Werte des Am^{3+} , Cm^{3+} und Pm^{3+} überein.

Bild 2 zeigt die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Salpetersäurekonzentration bei konstanter TLA- und Lithiumnitratkonzentration. Bei $(C_{\text{HNO}_3})_a > 0,05n$ erhält man eine Steigung von -1 bis -1,4, bei geringerer Säurekonzentration geht die Steigung gegen 0. DUYKAERTS et al.⁷⁾ finden für LiCl/HCl -Lösungen ein ganz analoges Verhalten und schließen daraus und aus anderen Versuchen, daß außer der extrahierenden Verbindung $\text{TLA}\cdot\text{HCl}$ eine zweite Verbindung, $\text{TLA}\cdot 2\text{HCl}$, gebildet wird, deren Existenz den Verteilungskoeffizienten der Metallionen herabsetzt. Der Trennfaktor Am/Cm wurde von uns zu -2,5 bestimmt. Dieser Wert ist unabhängig von der Säurekonzentration.

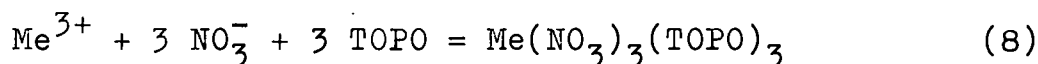
Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten der drei Ionen von $(C_{\text{LiNO}_3})_a$ bei konstanter $(C_{\text{TLA}})_0$ zeigt Bild 3. Im unteren Konzentrationsbereich steigen die D-Werte mit etwa der 4. Potenz, im höheren Bereich mit etwa der 6. Potenz der Lithiumnitratkonzentration. Aus Daten von MARCUS und ABRAHAMER⁸⁾, die Verteilungskoeffizienten des Europium zwischen lithiumnittrathaltigen, wäßrigen Lösungen und Lösungen von Tri-iso-oktylamin in Xylol gemessen haben, kann man eine ähnlich steigende Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Lithiumnitratkonzentration abschätzen. Sie wird außer durch den unmittelbaren Einfluß der Änderung der Nitrationenkonzentration auf die Extraktion der dreiwertigen Aktinide und Lanthanide auch durch die Erniedrigung der Aktivität des Wassers bei steigender Lithiumionenkonzentration hervorgerufen.

Der Trennfaktor Pm/Am , der bei Konzentrationen bis 4,85 m an Lithiumnitrat kleiner als 1,1 ist, steigt im hohen Konzentrationsbereich (7,09 m bis 9,07 m an LiNO_3) auf etwa 1,4. Der Trennfaktor Am/Cm dagegen sinkt mit steigender Salzkonzentration im

gemessenen Konzentrationsbereich von 2,6 auf 2,0. DUYKAERTS und andere⁷⁾ finden für ein System TLA·HCl-Xylol/HCl-LiCl-CaCl₂ einen Am/Cm-Trennfaktor von etwa 1,35.

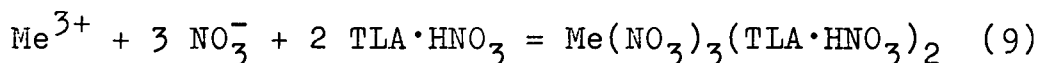
Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der TOPO- und von der TLA-Konzentration bei Verwendung von jeweils nur einem Extraktionsmittel

In Bild 4 sind die Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von der TOPO-Konzentration bei konstanter Salpetersäure- und Lithiumnitratkonzentration aufgetragen. Aus der Steigung von 3:1 folgt, daß der extrahierte Komplex als Liganden 3 TOPO enthält:



Dies steht in Einklang mit den Messungen von DUYKAERTS und GOFFART³⁾. Die Verteilungskoeffizienten der drei Ionen stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von der Amin-Konzentration haben DUYKAERTS und andere⁷⁾ im chloridhaltigen System und MARCUS und ABRAHAMER⁸⁾ für Lanthanide im nitrat-haltigen System untersucht. Sie finden, daß der extrahierte Komplex als Liganden 2 TLA·HCl bzw. 2 TLA·HNO₃ enthält. Unsere Versuche lassen den gleichen Schluß zu. Die Bildungsgleichung für den extrahierten Komplex kann danach wie folgt formuliert werden:



Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten vom Konzentrationsverhältnis TOPO:TLA

Verwendet man organische Lösungen, die TOPO und TLA in Mischung enthalten, so weichen die gemessenen Verteilungskoeffizienten durch synergistische Wirkung von den Werten ab, die sich durch Addition der Verteilungskoeffizienten bei Verwendung der einzelnen Extraktionsmittel ergeben.

Für die dreiwertigen Ionen von Americium, Curium und Promethium zeigt sich im lithiumnitrathaltigen System ein positiver synergistischer Effekt, wenn man bei konstanter TOPO-Konzentration die TLA-Konzentration, oder bei konstanter TLA-Konzentration die TOPO-Konzentration variiert. In beiden Fällen geht der synergistische Effekt durch ein Maximum. Bei konstanter TOPO-Konzentration von 0,1 m (Bild 5) liegt das Maximum bei einer Konzentration von 0,1 m an TLA. Bei Zusatz von 0,3 m TLA tritt die schon beschriebene Trennwirkung des TLA für Am/Cm in Erscheinung. Bei konstanter TLA-Konzentration von 0,3 m (Bild 6) liegt das Maximum der synergistischen Wirkung bei einer Konzentration von 0,005 m an TOPO. durch geringe TOPO-Zusätze wird der Am/Cm-Trennfaktor nur wenig verkleinert, während die Verteilungskoeffizienten beträchtlich erhöht werden.

Ohne Zusatz von LiNO_3 zur wässrigen Phase bewirkt der Zusatz von steigenden Mengen TLA zur organischen Lösung, bei konstanter TOPO-Konzentration, eine Abnahme der Verteilungskoeffizienten von Pm^{3+} , Am^{3+} und Cm^{3+} (Bild 7). Dies entspricht einem negativen synergistischen Effekt; der additive Beitrag des TLA zum Verteilungskoeffizienten ist hier vernachlässigbar klein. Die Trennfaktoren für die drei Ionen untereinander werden durch den TLA-Zusatz kaum beeinflusst.

Bei Pu^{4+} hat der Zusatz von TLA zu einer organischen Lösung mit konstantem TOPO-Gehalt keinen meßbaren Einfluß auf den Verteilungskoeffizienten (Bild 8). Da Pu^{4+} von TLA jedoch stark extrahiert wird, wird auch hier ein negativer synergistischer Effekt gefunden.

Diskussion

Nach SIEKIERSKI und TAUBE¹⁾ liegt eine synergistische Wirkung vor, wenn nach Formel (10) der gemessene Verteilungskoeffizient eines Metallions für die Mischung zweier Extraktionsmittel nicht gleich der Summe der Verteilungskoeffizienten ist, die für die einzelnen Extraktionsmittel gemessen wurden:

$$D_{1,2} \text{ exp} \neq D_{1,2} \text{ add} \quad (10)$$

Es gelten die Formeln (11), (12a) und (12b):

$$D_{1,2} \text{ add} = k_1 + k_2 \quad (11)$$

$$k_1 = \frac{C_{\text{Me},1,0}}{C_{\text{Me},a}} \quad (12a)$$

$$k_2 = \frac{C_{\text{Me},2,0}}{C_{\text{Me},a}} \quad (12b)$$

wobei k_1 und k_2 die Verteilungskoeffizienten des Metallions zwischen der wäßrigen Phase und den organischen Lösungen sind, die jeweils nur ein Extraktionsmittel enthalten.

Die Additivität der Verteilungskoeffizienten bei Anwendung eines Gemisches zweier Extraktionsmittel ist an zwei Voraussetzungen gebunden:

- 1.) die Extraktionsmittel dürfen sich in der Mischung in ihren Extraktionseigenschaften nicht beeinflussen.
- 2.) in der Lösung mit der Mischung der Extraktionsmittel dürfen nur die gleichen Metallkomplexe wie in den Lösungen mit nur einem Extraktionsmittel entstehen.

Abweichungen von der ersten Voraussetzung - Wechselwirkung zwischen den beiden Extraktionsmitteln - werden negative synergistische Effekte, Abweichungen von der zweiten Voraussetzung - Bildung weiterer Metallkomplexe - werden positive synergistische Effekte zur Folge haben. Experimentell tritt gewöhnlich die Ueberlagerung beider Effekte auf.

Als Maß für die Größe der synergistischen Wirkung wird von SIEKIERSKI und TAUBE¹⁾ der Synergistische Koeffizient eingeführt:

$$S = \log \frac{D_{1,2} \text{ exp}}{D_{1,2} \text{ add}} \quad (13)$$

Wenn man den Synergistischen Koeffizienten gegen steigende Konzentrationen des zweiten Extraktionsmittels aufträgt (Bild 9), erkennt man deutlich das Maximum in der synergistischen Wirkung.

Aus unseren Meßergebnissen kann man sowohl schließen, daß Wechselwirkungen zwischen den beiden Extraktionsmitteln TOPO und TLA·HNO₃ auftreten, als auch, daß ein Metallkomplex gebildet wird, der beide Extraktionsmittel enthält.

Literatur

- 1) S.Siekierski, M.Taube,
Nukleonika 6, 489-501 (1961)
- 2) T.Ishimori, C.T. Rhee, T.Fujino,
J.Atomic Energy Soc. Japan 4, 837 (1962)
- 3) G.Duykaerts, J.Goffart, EUR 437.f
- 4) B.Martin, D.W.Ockenden, J.K.Foreman, J.Inorg.Nucl.Chem. 21,
96-107 (1961)
- 5) R.A.Zingaro, J.C.White, J.Inorg.Nucl.Chem. 12, 315-26 (1960)
- 6) B.Weaver, Seite 37 in NAS-NS-3102, ref.14
- 7) G.Duykaerts, J.Fuger, W.Müller, EUR-426.f
- 8) Y.Marcus, I.Abrahamer, J.Inorg.Nucl.Chem. 22, 141 (1961)

Erklärung zu den Bildern

Eine gestrichelte Linie - - - - - gibt an:

Bild 1: die Extrapolation der Geraden mit der Steigung -3;

Bilder 5, 6, 8, 9: den Verlauf der Kurve bei Annahme der
Additivität der Verteilungskoeffizienten.

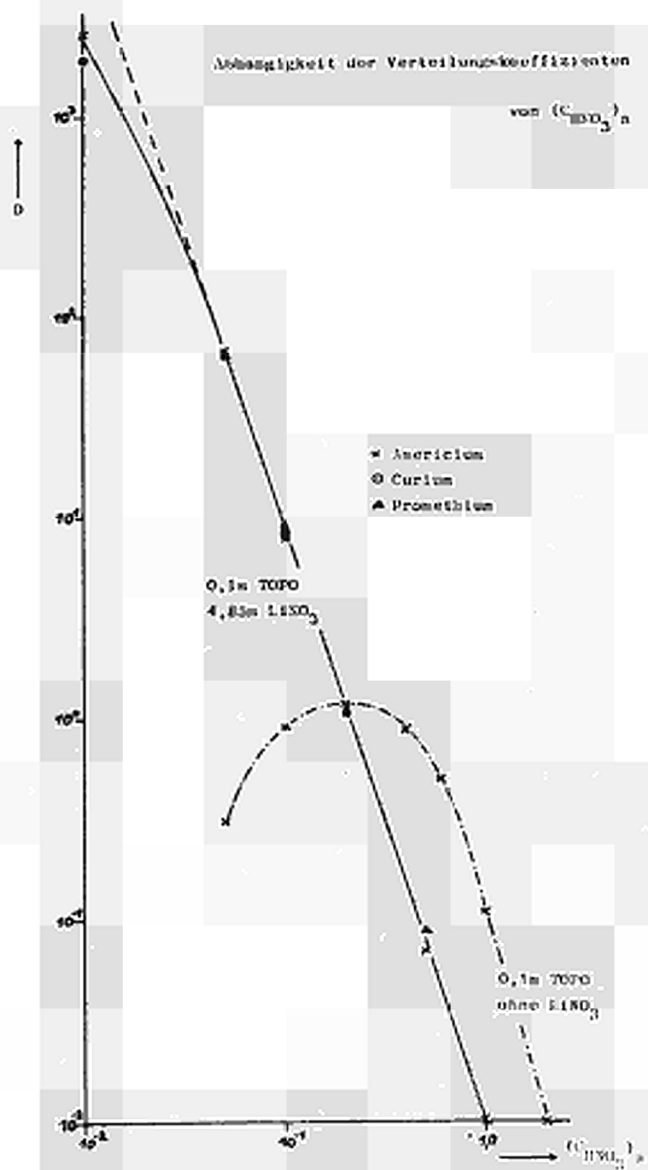


Bild 1

Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von $(C_{HNO_3})_n$

$$(C_{HNO_3})_n = 4,85 \text{ m}$$

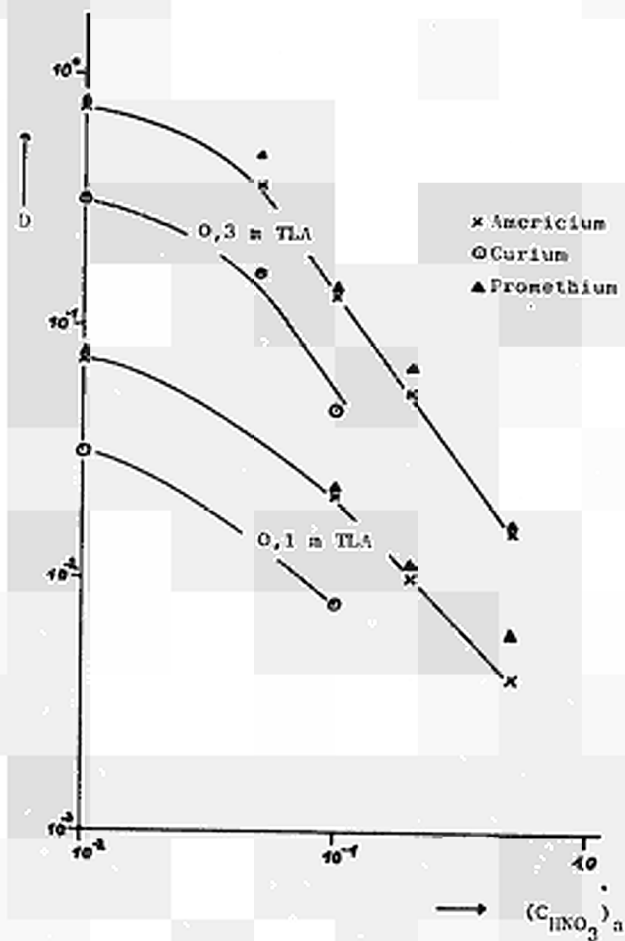


Bild 2

Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von $(C_{LiNO_3})_z$

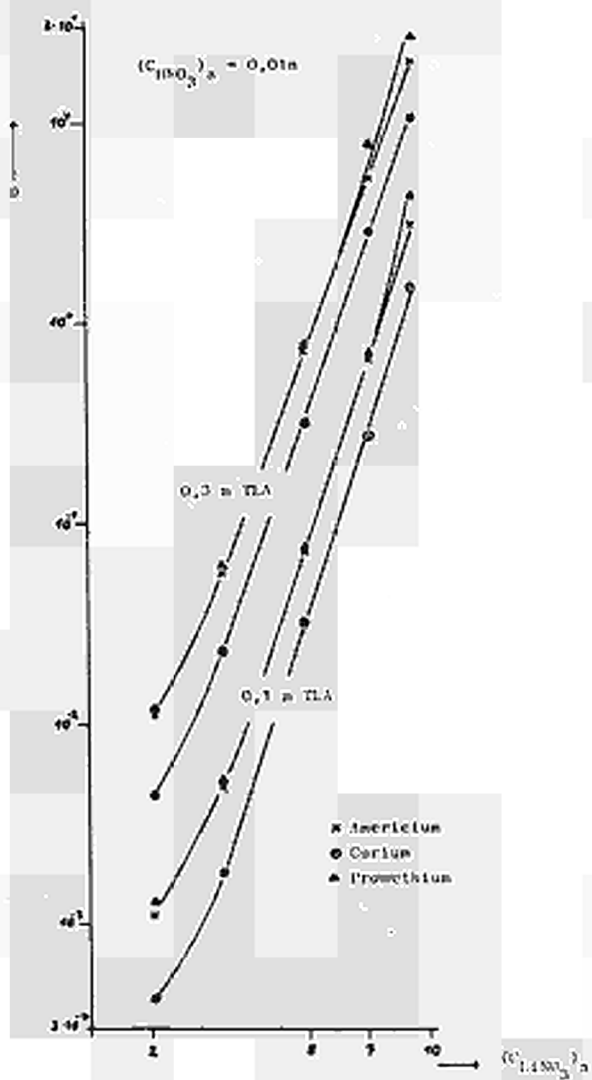


Bild 3

Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von $(C_{HNO_3})_z$

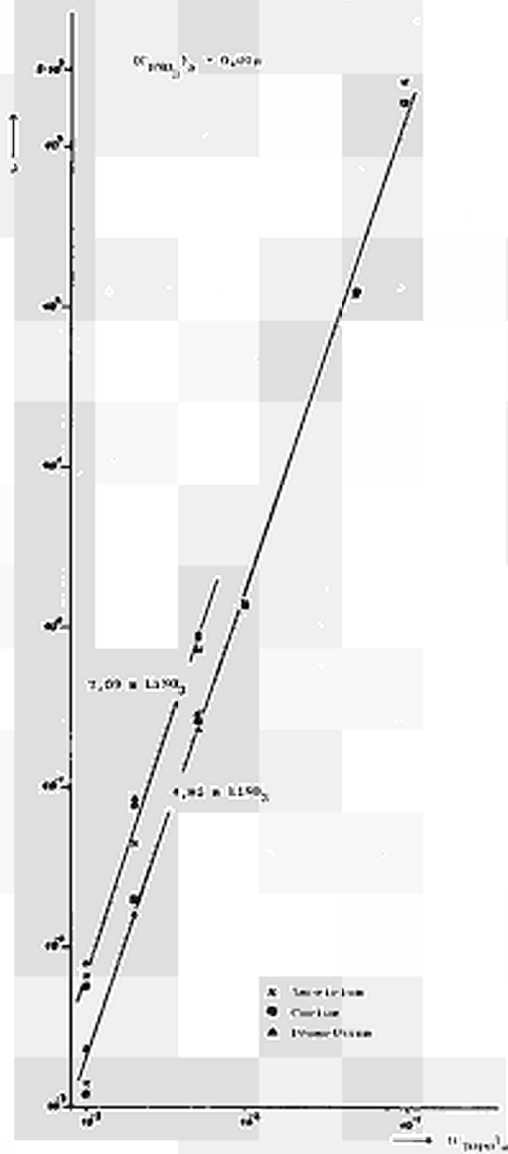


Bild 4

Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von $(C_{TLA})_0$

$$(C_{TOPO})_0 = 0,1 \text{ m}$$

$$(C_{LiNO_3})_a = 4,85 \text{ m}$$

$$(C_{HNO_3})_a = 0,1 \text{ m}$$

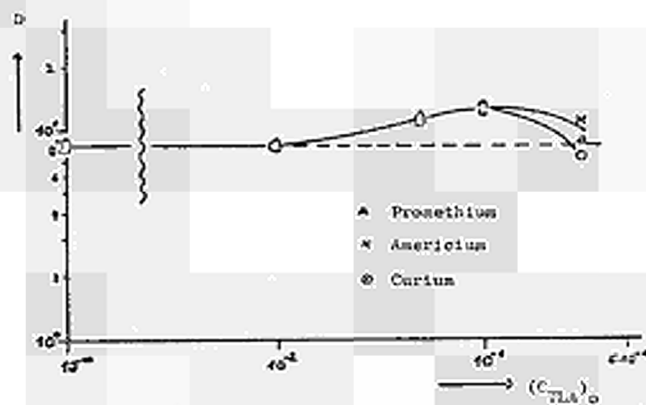
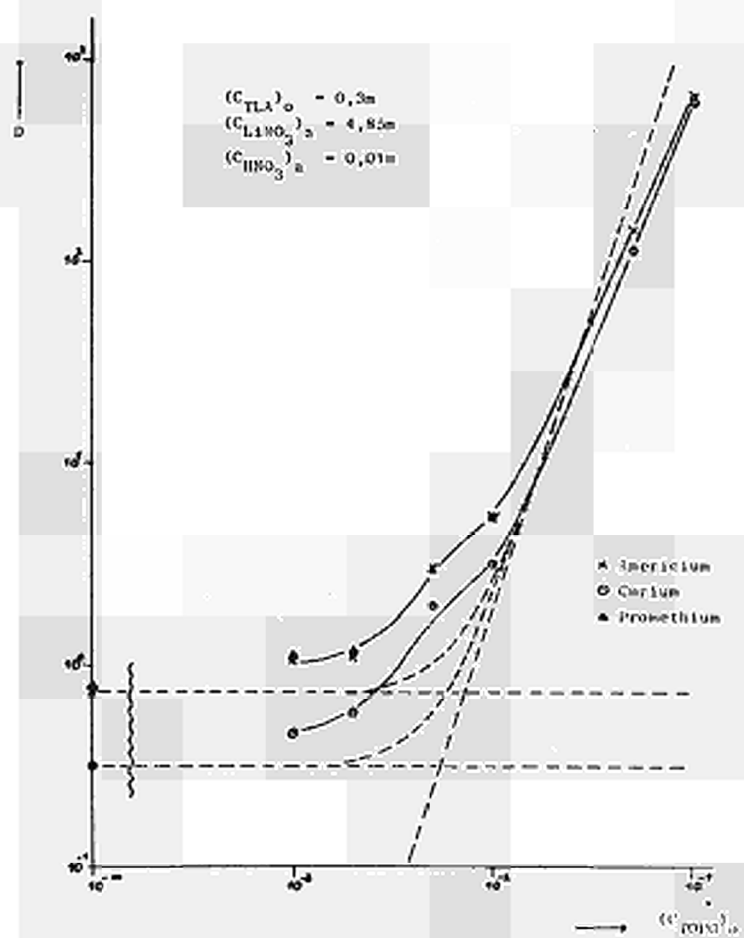


Bild 5

Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von $(C_{TOPO})_0$ bei konst. $(C_{TLA})_0$



Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten von $(C_{TLA})_0$

$(C_{TOPO})_0 = 0,1n$
 $(C_{HNO_3})_A = 0,2n$
 ohne $LiNO_3$

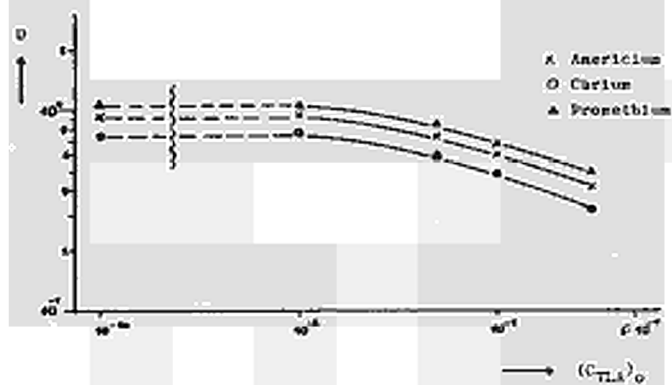


Bild 7

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Pu^{4+} von $(C_{TLA})_0$

$(C_{TOPO})_0 = 0,1n$
 $(C_{HNO_3})_A = 4n$
 ohne $LiNO_3$

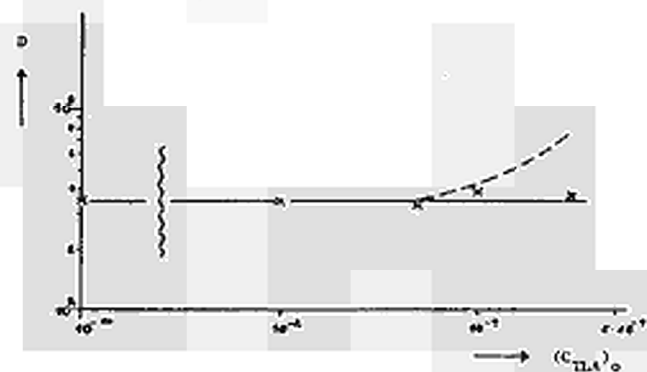


Bild 8

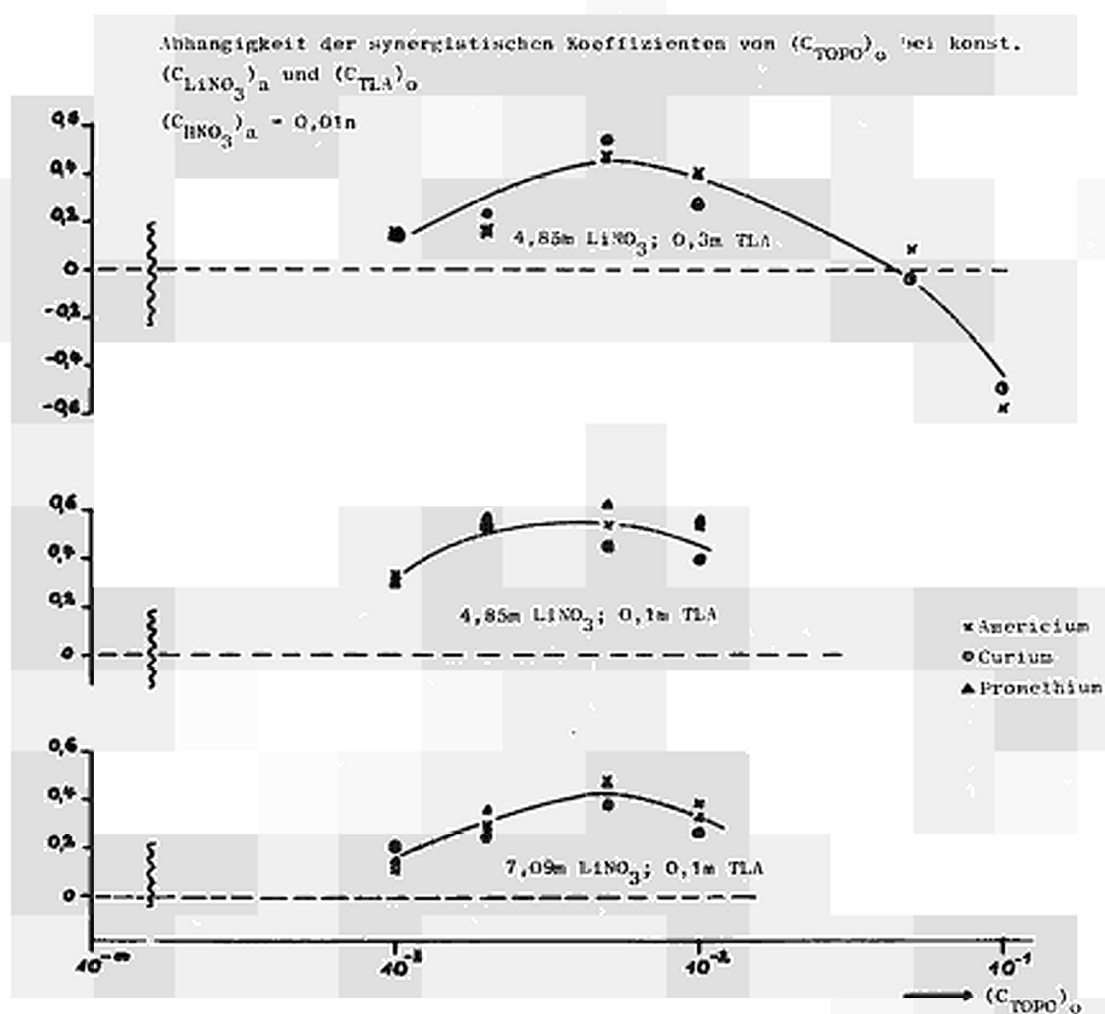
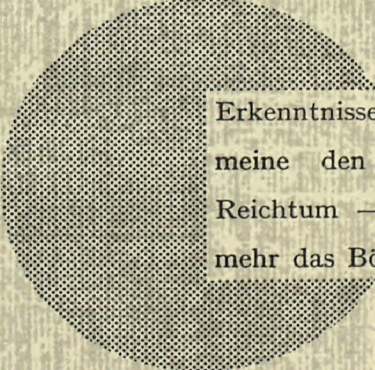


Bild 9



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

VERTRIEBSSTELLEN

Alle Euratom-Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich (bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf dem Umschlag jedes Berichts stehen, deutlich angeben).

PRESSES ACADEMIQUES EUROPEENNES

98, Chaussée de Charleroi, Bruxelles 6

Banque de la Société Générale - Bruxelles
compte N° 964.558,

Banque Belgo Congolaise - Bruxelles
compte N° 2444.141,

Compte chèque postal - Bruxelles - N° 167.37,

Belgian American Bank and Trust Company - New York
compte No. 22.186,

Lloyds Bank (Europe) Ltd. - 10 Moorgate, London E.C.2,

Postcheckkonto - Köln - Nr. 160.861.

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBLAD
Leuvenseweg 40-42 - Brussel

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

GRAND-DUCHE DE LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)