PNC TN8420 95-002

本資料は　年　月　日付けで登録区分、
変更する。
02. 3. 20
[技術情報室]

核種分離抽出剤の調査

1995年1月

動力炉・核燃料開発事業団
東　海　事　業　所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184　茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部　技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

Ⓐ

登録区分
2002. 3. 20
変更表示

社内資料
PNC TN8420 95-002
1995年1月

核種分離抽出剤の調査

担当：星野　忠也*，小沢　正基**，富樫　昭夫**

要　旨

ウラン製錬及び使用済み燃料の再処理で，これまでに実用化されたプロセスに使用される抽出剤について，3価のアクチニドの抽出挙動について調査した。さらに3価のアメリシウムを抽出する抽出剤について，3価のアクチニドの抽出特性，抽出機構，抽出剤の構造，抽出された錯体の構造等について調査を行った。これらの調査結果をもとに，Purexプロセスでは抽出されない3価のアメリシウムを除去・回収し，燃料としてリサイクルするために有効な抽出剤について検討した。硝酸濃度の高い（1～3M）溶液から，3価のアクチニドを効果的に抽出できる抽出剤として，2座配位中性有機化合物（ジフォスフィンジオキサイド，カルバモイルメチルフォスフィンオキサイド，プロパンジアミド等）を挙げることができる。

新しい抽出剤あるいは抽出剤システムの研究は，1）これまでの抽出剤と異なった抽出機構を持った抽出剤の研究および2）これまでの抽出剤を含む効果的な相乗付加剤－希釈剤システムの研究を指向することになると思われる。

＊　株式会社　ペスコ

＊＊　再処理技術開発部　プロセス・分析開発室

登録区分
2002. 3. 20
変更表示

OFFICIAL USE ONLY
PNC TN8420 95-002
JANUARY, 1995

Literature Survey on Extractants for Liquid-liquid Extraction Applied to Nuclear Fuel Cycles

Abstract

In the field of Uranium ore refining and spent fuel reprocessing, a lot of extractants capable of recovering actinides have been innovated, and some of which have been developed in actual industrial scale processes. Extractability against trivalent actinides on each extractants were evaluated in this report. And as for the compounds which showed excellent extractability for Americium, their extraction characteristics for trivalent actinides, such as extraction behavior, mechanism, ligand structure and conformation of complexes, were evaluated and filed as data-base.

Based on these works, some of extractant were newly identified as candidate to apply Americium recovering. The most appropriate compounds for trivalent actinide separation can be generally found in the neutral bidentate organic compound groups: Especially, some derivatives belongs to Diphosphineoxide, Carbamoylmethylphosphine oxide and Propandiamide were superior to give sufficiently excellent property even in higher nitric acid(1 ~3M) solutions.

Innovative research towards developping new extractants and extraction system seems to be directed to ; 1)investigate new types of extractant sustained by a different kind of complexing mechanism, 2)evaluate synergistic effect of adducts, diluents even including conventional extractants.

Tadaya Hoshino, Engineering Division, Pesco Co., Ltd.
Masaki Ozawa, Process and Analysis Development Section, Reprocessing Technology Development Division
Akio Togashi, Process and Analysis Development Section, Reprocessing Technology Development Division

核種分離抽出剤の調査

目　次

要　旨 …… I

1. 本調査の目的 …… 1

2. ウラン製錬及び使用済み燃料再処理に用いられる溶媒の調査 …… 1

1）ジ・エチルエーテル …… 1

2）ジ・エチレングリコールのジ・ブチルエーテル …… 1

3）トリグリー …… 2

4）レドックス …… 2

5）ピューレックス …… 2

6）ダペックス …… 3

7）アメックス …… 3

第2章　参考文献 …… 4

3. アメリシウム（Ⅲ）の溶媒抽出に関する調査 …… 5

3.1. 中性有機燐化合物による抽出 …… 6

3.1.1. 抽 出 剤 …… 6

3.1.2. 希 釈 剤 …… 8

3.1.3. 抽出機構 …… 9

3.1.4. Am(Ⅲ)の抽出 …… 9

3.1.4.1. フォスフィンオキサイドによるAm(Ⅲ)の抽出 …… 9

3.1.4.2. フォスフィネートによるAm(Ⅲ)の抽出 …… 10

3.1.4.3. フォスフォネートによるAm(Ⅲ)の抽出 …… 10

3.1.4.4. 燐酸塩による抽出 …… 11

3.1.4.5. ＴＢＰによる抽出 …… 12

3.1.5. ２反応基フォスフォリル化合物による抽出 …… 13

3.1.5.1. ジフォスフィンージオキサイド …… 14

3.1.5.2. ジーフォスフォネート …… 14

3.1.5.3. カルバモイルフォスフォネート …… 15
3.1.5.4. その他の抽出剤 …… 15
3.2. 中性有機酸素化合物 …… 15
3.2.1. ケトン及びアルデヒドによる抽出 …… 16
3.2.1.1. ケトンの抽出力に及ぼす分子のサイズと構造の影響 …… 16
3.2.1.2. 塩析効果 …… 16
3.2.1.3. 抽出メカニズム …… 17
3.2.2. エーテルによる抽出 …… 17
3.2.2.1. エーテルの抽出能力と分子のサイズ及び構造の影響 …… 17
3.2.2.2. 塩析剤の効果 …… 17
3.2.2.3. 抽出メカニズム …… 17
3.2.3. N，N－ジ置換アマイドによる抽出 …… 17
3.2.3.1. 分子のサイズと構造の影響 …… 18
3.2.3.2. 硝酸の影響 …… 18
3.2.3.3. 抽出機構 …… 19
3.3. その他の中性有機化合物 …… 19
3.3.1. スルフォキサイドとスルフォン …… 19
3.3.2. アミンオキサイドとアルシンオキサイド …… 19
3.3.3. ニトロアルカン …… 20
3.4. β－ジカルボニル及び関連化合物による抽出 …… 20
3.4.1. 金属キレートの溶媒抽出の理論 …… 20
3.4.2. 3価イオンの抽出 …… 20
3.5. 酸性有機燐化合物 …… 21
3.5.1. モノ酸性モノ燐酸化合物 …… 21
3.5.1.1. 抽 出 剤 …… 21
3.5.1.2. 3価のＴＲＵの抽出 …… 21
3.5.1.2.1. 抽出機構 …… 22
3.5.1.2.2. 分配係数 …… 22

3.5.1.2.3. 構造と抽出性能 …… 23
3.5.1.2.4. 有機溶媒 …… 24
3.5.2. 2塩基酸モノ燐化合物 …… 24
3.5.2.1. 抽 出 剤 …… 24
3.5.2.2. 抽 出 …… 25
3.5.2.2.1. 3価のＴＲＵの抽出機構 …… 25
3.5.2.2.2. 分配係数 …… 26
3.5.3. 酸性有機2燐化合物 …… 27
3.5.3.1. 抽 出 剤 …… 27
3.5.3.2. 抽 出 …… 27
3.6. その他の酸性抽出剤及び溶媒 …… 28
3.6.1. カルボン酸 …… 28
3.6.1.1. 酪 酸 …… 28
3.6.2. スルフォン酸及びスルフィン酸 …… 28
3.6.2.1. ジノニルナフタリンスルフォン酸 …… 28
3.6.3. フェノール …… 28
3.6.3.1. 8－ハイドロキシキノリン …… 28
3.7. オニウム化合物による抽出 …… 29
3.7.1. アミン系抽出剤 …… 29
3.7.1.1. 特徴と抽出機構 …… 29
3.7.1.2. 構造と抽出性能との関係 …… 29
3.7.1.3. 抽出機構 …… 29
3.7.1.4. 希釈剤の効果 …… 30
3.7.1.5. 酸濃度依存性 …… 30
3.7.1.6. 抽出剤濃度依存性 …… 31
3.7.1.7. 硝酸塩濃度依存性 …… 32
第3章 参考文献 …… 33
4. 組合せ抽出剤によるＴＲＵ元素の抽出：相乗効果と反相乗効果 …… 37

4.1. 相乗効果 …… 37
4.1.1. 酸性プラス中性抽出剤系 …… 38
4.1.1.1. キレート剤－中性抽出剤系 …… 38
4.1.1.2. 有機燐酸塩－中性抽出剤系 …… 42
4.1.2. 酸性プラス酸性抽出剤系 …… 44
4.1.3. 中性プラス中性抽出剤系 …… 44
4.1.4. 陽イオンプラス中性抽出剤系 …… 44
4.1.5. 陽イオンプラス陰イオン抽出剤系 …… 44
4.1.6. 陽イオンプラス陽イオン抽出剤系 …… 45
4.2. 反相乗効果 …… 45
4.2.1. 酸性キレート試薬プラス中性抽出剤系 …… 45
4.2.2. 有機燐酸プラス中性抽出剤系 …… 46
4.2.3. 陽イオン性プラス中性抽出剤系 …… 48
4.2.4. 陽イオン性プラス酸性抽出剤系 …… 48
第4章 参考文献 …… 49
5. 有機相中のアクチニドー有機燐化合物錯体の構造等 …… 52
5.1. 抽出錯体の構造等の図のリスト …… 52
5.2. 抽出錯体の構造等の図 …… 53
第5章 参考文献 …… 54
6. 結　論 …… 55
7. 硝酸酸性溶液からのAm(Ⅲ)のより有効な抽出剤に関する検討 …… 56
8. あとがき …… 56
第2章 図　表 …… 57
第3章 図　表 …… 82
第4章 図　表 …… 119
第5章 図　表 …… 122

1．本調査の目的

(1) ウラン製錬及び使用済み核燃料の再処理に関して，種々の有機溶媒を用いる多くのプロセスが開発され，実用化された。

これらのプロセスのうちの主要なプロセスについて，使用される溶媒のウラン，プルトニウム，3価のアクチニド及びFPの抽出挙動を調査し整理する。

溶媒の特性として，上記金属イオンの分配比及びそれらの酸濃度，塩析剤濃度の依存性並びに希釈剤の種類の影響等について調査し，整理する。

(2) 3価のアメリシウムを抽出する溶媒について調査し，硝酸溶液から3価のアメリシウムを抽出する溶媒を中心に，3価のアメリシウムの抽出特性及び抽出機構，抽出剤の分子構造，官能基の性質，抽出される錯体の形等について調査する。

(3) 上記の調査結果をもとに，非燐系有機抽出剤を含む3価のアメリシウム抽出剤について，4価及び6価のアクチニドの抽出挙動を調査し，アクチニド元素の抽出剤としての利用の可能性について検討する。併せてより有効なアクチニド元素の抽出剤の特性を明らかにする。

2．ウラン製錬及び使用済み燃料再処理に用いられる溶媒の調査

これまでに研究された溶媒系の主要なものを表2.1～表2.3[1～3]に示す。またアメリカで開発された硝酸系のウラン，トリウムの化学分離プロセスを表2.4[3]に示す。

これらの表の中で，表2.2[2]に示された溶媒について，それぞれの溶媒の用いられる系についてウラン，プルトニウム及びFP等の分配比を中心に調査を行った。

1) ジ・エチルエーテル{$(C_2H_5)_2O$}

エーテル類の代表といえる。ウラン鉱の浸出液から，ウランを抽出，精製するのに用いられた。この系の分配データを表2.5～表2.7[4，5]及び図2.1[7]に示した。硝酸系において，塩析剤として硝酸塩を用いてU(Ⅵ)を抽出することができる(図2.1[7]及び表2.5[4]参照)。3価のCeは抽出されるが，3価のDy，Gdは抽出されない(表2.5[5]参照)。Pu(Ⅲ，Ⅳ)は抽出されないが，Pu(Ⅵ)はよく抽出される(表2.8[6]参照)。

2) ジ・エチレングリコールのジ・ブチルエーテル{Butex，$(C_4H_9OC_2H_4)_2O$}

Butex法に用いられた溶媒で，ββ'ジ・ブトキシエチルエーテルともいわれ，オキシエーテルの一種である。Butexは塩析剤として硝酸だけを用いてU，Pu(Ⅳ，Ⅵ)を抽出することができる。Pu(Ⅲ)は抽出されない。TRU元素の分配比を表2.9[8]に示す。UO_2(Ⅱ)，PuO_2(Ⅱ),Pu(Ⅳ)，U(Ⅳ)，Zr(Ⅳ)，Ce(Ⅳ)，RuNO(Ⅲ)はButex中に抽出され，残りのFPは僅かに抽出されるか，全く抽出されない。

3) トリグリー{二塩化トリエチレングリコール，Trigly$(ClC_2H_4O)_2C_2H_4$}

カナダで開発されたプロセスで，使用済み燃料の溶解液からPuのみを抽出し，UとFPを分離するのに用いられた。調査した範囲では文献の数は少なく，TRUの分配比はPu(Ⅲ,Ⅳ)に関するものだけである。Pu(Ⅳ)はよく抽出されるが，Pu(Ⅲ)は抽出されない(表2.8[6]参照)。従って３価のTRU，ランタニドは抽出されないと考えられる。

カナダでU，Puの分離，回収のために開発されたプロセスは，第１サイクルでTriglyを用いてPuのみを抽出し，U，FPとのバルク分離を行い，第２サイクルでHexoneを，さらに第３サイクルでTTAを用いてPuを精製するプロセスである。第１サイクルのフローシートを図2.2[9]に示す。供給液はHNO_3 2N，NH_4NO_3 7M，洗浄液はHNO_3 2N，NH_4NO_3，8.5M,抽出１段，洗浄５段でPu 97%，U 5%が回収され，DF(βγ)＝10^4である[7]。

4) レドックス{メチルイソブチルケトン又はヘキソン，$CH_3(CO)C_4H_9$}

このプロセスはアメリカで開発された。U，Puを分離，回収しFPを分離するプロセスである。硝酸濃度が低いところで，Puは６価の方が分配比が高いので，重クロム酸カリ($K_2Cr_2O_7$)を加えてPu(Ⅳ)をPu(Ⅵ)に酸化した後，ヘキソンで抽出する。ヘキソン系の分配データーを表2.8[6]及び2.10[10]，図2.3～2.8に示す[6，11～14]。

水相がHNO_3溶液の場合，HNO_3濃度が高いところでU，Puの分配比は１より大きくなる。Laの分配比は0.0001以下である。$Ca(NO_3)_2$を塩析剤として加えるとHNO_3の低いところでTRUの分配比が特に大きくなり，HNO_3 0～3M，$Ca(NO_3)_2$ 3.5～4MでTRUの分配比は10以上である。

5) ピューレックス{燐酸トリブチル TBP，$(C_4H_9O)_3PO$}

Purexプロセスの溶媒としてアメリカで開発された。通常のプロセス条件におけるTRU及びFPの分配比を図2.9[15～21]に示す。またPu(Ⅲ)の分配比を図2.10[22]に，Pu(Ⅳ)の分配比と温度，塩析剤濃度との関係を図2.11～2.13[23]及び2.14[20，21]に，100%TBP系における３価のAm，Lnの分配比を図2.15[24，25]に示す。100%TBPは，HNO_3濃度の高い場合には，３価のTRU及びLnを抽出する。

通常のPurexプロセス条件では，３価のTRU及びLnは抽出されない。その他Purexプロセスに関する分配比を表2.11及び2.12に示す[26]。

6) ダペックス{Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, D2EHPA, $(C_8H_{17}O)_2PO(OH)$}

ウラン鉱の硫酸浸出液からウランを抽出するのに，燐酸ジ-アルキルを用いるプロセスで，Dapex法と呼ばれている。抽出剤濃度と流量を適当に選ぶことにより３～６段の向流抽出によりウランを浸出液から完全に抽出することができる。溶媒のウランのローディングはプロセス条件によるが，0.1MD2EHPAを用いた場合通常4.5～7gUO_2/lである。

D2EHPA 0.1M, pH 1におけるU(Ⅵ)の分配比と，分配比に及ぼす希釈剤，錯化剤の種類の影響，さらに分配比と中性有機燐酸化合物(TBP)添加による相乗効果との関係を表2.13及び2.14[27]，図2.16～2.18[27]に示す。

ダペックス法のプロセス条件におけるAm, Lnの分配データの報告は見当らない。D2EHPAは$HClO_4$, HCl, HNO_3の薄い溶液系でAm(Ⅲ)を抽出する(図2.19～2.22[28～30]，表2.15[31]参照)。

7) アメックス{トリ-n-オクチルアミン，$(N\text{-}C_8H_{17})_3NH$}

ウラン鉱の硫酸浸出液から，トリ-n-オクチルアミンを溶媒としてウランを抽出するのに実用化されたプロセスである。

U(Ⅵ), V(Ⅴ)及びFe(Ⅲ)について，硫酸塩系における抽出平衡曲線を図2.23[32]に，分配比を硫酸塩濃度及びpHの関数としてそれぞれ図2.24及び2.25に示した[32]。種々のアミンによる各種の金属イオンの分配比を，1M硫酸塩-pH1-0.1Mアミン/芳香族ハイドロカーボン系について表2.16[31]に示した。この条件では，一群の金属イオンは第１級アミンにより最もよく抽出され，他群の金属イオンは第１～３級アミンによりほぼ同じように抽出される。３価のREは第１級アミンによって抽出される。

同じ条件で，U(Ⅳ)の分配比の，希釈剤の種類による依存性を表2.17[32]に示した。芳香族及び有極性希釈剤は，直鎖アミンの抽出性を向上させるが，側鎖の多いアミンの抽出性を低下させる。

第３級アミンによるUO_2(Ⅱ)イオンの抽出に及ぼす，種々の酸の水相濃度，種々の塩の水相濃度，添加した陰イオンの水相濃度の影響を図2.26[32]に示した。UO_2(Ⅱ)イオンの抽出は，錯化作用の弱い陰イオンの濃度が高くなると増加し，錯化作用の強い陰イオンの濃度が高くなると減少する。また，一般に硫酸塩溶液に他の陰イオンを加えると減少

する。

ウランの抽出において見出された，最も注目すべきアミンの構造の特異な効果は，ある種のN-ベンジル側鎖アルキル第２級アミンが，非常に高い抽出力を持っていることである(表2.18)[32]。第２級及び第３級アミンの直鎖，側鎖，環式及び芳香族グループの種々の組合せの比較によれば，Uの抽出力の向上にはアリルグループが必須で，かなりの数の側鎖が，高い抽出力向上のために必要であることを示している。同時にN原子の周りがあまり詰まり過ぎるのは避けなければならない。N-ベンジルヘプタデシルアミン(NBHA)は，分析で非常に薄いウランを濃縮するために用いられている。

アメックス法のプロセス条件における３価のAm，Lnの分配データは見当らない。硝酸系ではAm(Ⅲ)，Pu(Ⅲ)は抽出されない（図2.27～2.29[33, 34]）。しかしながら塩析剤として$Al(NO)_3$が多量に存在すると，Pu(Ⅲ)は硝酸濃度の低いところで抽出される(図2.29[34])。Am(Ⅲ)は低い硝酸濃度と高い塩析剤濃度で抽出される(図2.30～2.32)[35～37]。

また，塩酸系でAm(Ⅲ)は同様に塩析剤濃度の高いところで抽出される(図2.33)[36]。

第２章　参考文献

[1] M.Benedict et al, "Nuclear Chemical Engineering 2nd edition(McGrow-Hill Series in Nuclear Engineering) 158p (1975, 1981), McGrow-Hill Inc. New York, St Louis, San Francisco"

[2] M.Benedict et al, "Nuclear Chemical Engineering 2nd edition(McGrow-Hill Series in Nuclear Engineering) 231p (1975, 1981), McGrow-Hill Inc. New York, St Louis, San Francisco"

[3] L.L. Culler, Proc.1st Intern. Conf.Peaceful Uses At.Energy, Geneva 1955, 9, 464, (1956)

[4] M.Benedict et al, "Nuclear Chemical Engineering 2nd edition(McGrow-Hill Series in Nuclear Engineering) 166p (1975, 1981), McGrow-Hill Inc. New York, St Louis, San Francisco"

[5] V.M.Vdovenko et al, Proc.2nd Intern. Conf.Peaceful Uses At. Energy, Geneva 1958, 17, 329, (1958)

[6] D.C.Stewart, Clinton Lab., Oak Ridge, Tenn. CN-3905 (1945)(Revised 1951)

[7] N.F.Furman et al, AECD-2938, (1950)

[8] G.R.Howells et al, Proc.2nd Intern. Conf.Peaceful Uses At. Energy, Geneva 1958, 17, 3,(1958)

[9] W.W.Campbell, Nucleonics 14, (9) 92 (Sept., 1956)

[10] L.Kuca, Collection Czcch. Chem. Commnn. 27, 2372 (Oct., 1962)

[11] L.E.Glendenin et al, Anal.Chem., 27, 59 (1955)

[12] J.Rydberg et al, Acta Chem. Scand., 11, 86 (1957)
[13] D.R.Mackenzie, AECL-1787, (1951)
[14] F.L.Culler Jr. et al, Proc.1st Intern. Conf.Peaceful Uses At.Energy, Geneva, 1955, 9, 484, (1956)
[15] H.A.C.Mckay et al, Progr. Nucl.Energy Ser.Ⅲ Vol. 2, Appendix Ⅲ, P456
[16] D.Scargill et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 4, 304 (1957)
[17] E.Hesford et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 4, 321 (1957)
[18] K.Alcock et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 4, 100 (1957)
[19] K.Alcock et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 6, 238 (1958)
[20] G.F.Best et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 4, 315 (1957)
[21] H.A.C.Mckay, Proc.1st Intern. Conf.Peaceful Uses At.Energy, Geneva, 1955, 7, 314, (1956)
[22] G.Carleson, Proc.2nd Intern. Conf.Peaceful Uses At.Energy, Geneva, 1958, 17, 111, (1958)
[23] E.I.Moissenko et al, Radiokhimiya, 2, No.3, 274 (1960)
[24] G.F.Best et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 12, 136 (1959)
[25] E.Hesford et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 9, 279 (1959)
[26] J.R. Flanary, Proc.1st Intern. Conf.Peaceful Uses At.Energy, Geneva 1955, 9, 528, (1956)
[27] C.A. Blake Jr., Ind. Eng. Chem. 50, No.12, 1763 (1958)
[28] V.N.Kosyakov et al "Separation of TRU Elements by Solution Extraction in Alkyl Phosphoric Acids" Paper given at Trans-plutonium Symposium, Argonne National Laboratory, Ill., May 1963 (Proceedings not Published)
[29] D.F.Peppard et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 7, 276 (1958)
[30] G.W.Masson et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 26, 2271 (1964)
[31] V.N.Kosyakov et al, IAE-1970(1978) 1/19; N.S.A. 26, Nr.4165 (1972)
[32] C.F.Coleman et al, Ind. Eng. Chem. 50, No.12, 1756 (1958)
[33] W.E.Keder et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 12, 327 (1960)
[34] D.E.Horner et al, ORNL-3051 March (1961)
[35] E.P. Horwitz et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 2313 (1966)
[36] W.Müller et al(in N.A.C.Mckay et al, Solv. Extraction Chem.of Metals, London) 233 (1966)
[37] J.van Ooyen(in D.Dyrssen etal, Solv.Extraction Chem., Amsterdam) 485 (1967)

3．アメリシウム(Ⅲ)の溶媒抽出に関する調査

有機溶媒(抽出剤)を化学的構造，性質，反応基の種類等により次の７グループに分類

し，硝酸系又は硝酸塩系を中心に，Am(Ⅲ)を抽出する溶媒(抽出剤)について分配データを調べ，抽出剤の性質，抽出のメカニズム，抽出錯体の構造，希釈剤の影響等について調査し，整理した。

-中性有機燐化合物
-中性有機酸素化合物
-その他の中性有機化合物
-β-ジカルボニル及び関連化合物
-酸性有機燐化合物
-その他の酸性抽出剤及び溶媒
-オニウム化合物

また混合抽出剤の相乗効果について，分配データとともに，抽出錯体の構造，相乗効果のメカニズム等について調査した。以下これらの調査結果について述べる。

3．1．中性有機燐化合物による抽出

3.1.1. 抽出剤

超ウラン元素の抽出剤として研究されたすべての有機燐化合物は反応基≡P＝Oを持っている。これらは次のクラスの化合物からなる(R＝アルキル，アリル等)。

(R_3POは$RR'R''PO$を含んでいる。ここでR，R'，R"は異なるアルキル基等を示す)。テトラブチルハイポ-及びジフォスフェートも研究されている。いくつかの広範な研究の行われた化合物を特別な略号によって示す。

表3.1及び3.2[1]に，種々の抽出剤の硝酸系におけるAm(Ⅲ)の抽出力を比較して示し，表3.3[2]に同じ範囲の抽出剤について，硝酸系におけるAm(Ⅲ)とCm(Ⅲ)の抽出力を比較した。 Pu(Ⅳ)の抽出について広範な比較がColemanによって行われた[3]. その結果次の特性が明らかにされた。

1) 次の順に抽出力は急速に増加する。

$$(RO)_3PO < (RO)_2RPO < (RO)R_2PO < R_3PO$$

$R=C_8H_{17}$の完全なシリーズは、表3.3に示されている[2]。Pu(Ⅳ)の抽出についての$R=C_4H_9$の同様のシリーズから，次の点が明らかである。

2) 一般に，アルキル基の鎖の長さが長くなると，抽出力が増大する。しかしながら

側鎖があると抽出力が減少する。

3) 一般に，芳香族グループが導入されると抽出力は減少する。

L.L.Burger[4]は，U及びPuの硝酸塩の溶媒として，有機フォスフェート，フォスフォネート，フォスフィネート及びフォスフィンオキサイドの比較を行った。U(Ⅵ)及びPu(Ⅳ)及びPu(Ⅵ)の分配比は，これらの化合物のグループの間で，抽出力に多きな差があることを示している。電気陰性グループの導入は，抽出力を大きく低下させる。

-電気陰性物質：Clをｱﾙｷﾙ基に導入するとﾌｫｽﾌｪｰﾄの抽出力を大きく低下させる(表3.4[4]参照)。

ﾄﾘ-β-ｸﾛﾛｴﾁﾙﾌｫｽﾌｪｰﾄ　$D(UO_2)$: 0.01以下
TBP　: 0.19

-ﾌｪﾆﾙ基の誘導効果：C-O-P結合によってPに結合したﾌｪﾆﾙ基の誘導効果は，同様に抽出力を低下させる(表3.4参照)[4]。

ﾄﾘﾌｪﾆﾙﾌｫｽﾌｪｰﾄ　$D(UO_2)$: 0.01
TBP　: 0.19

-置換基にエーテル-酸素があると，Uの抽出に僅かな影響を持つに過ぎない(表3.4[4]参照)。

ｼﾞﾌﾞﾁﾙ-ｴﾄｷｼｰﾌﾞﾁﾙﾌｫｽﾌｪｰﾄ，ﾄﾘﾌﾞﾄｷｼｴﾁﾙﾌｫｽﾌｪｰﾄ　$D(UO_2)$: 0.14
TBP　: 0.19

-C-Pボンドに直接ﾌｪﾆﾙ-ｸﾞﾙｰﾌﾞが結合すると，ﾌｪﾆﾙ基がC-O-P結合の場合より大きく抽出力を低下させない(表3.4及び表3.5[4]参照)。

ｼﾞｵｸﾁﾙﾌｪﾆﾙﾌｫｽﾌｫﾈｰﾄ　$D(UO_2)$: 0.31
ｼﾞｴﾁﾙﾌｪﾆﾙﾌｫｽﾌｫﾈｰﾄ　$D(UO_2)$: 0.3
ｱﾙｷﾙﾌｫｽﾌｫﾈｰﾄ　$D(UO_2)$: 0.9～1.1

P＝O基を持つ抽出剤では，図3.56に示されるように陽イオンの分配比と，P＝O伸縮振動数とははっきりした相関関係を示す[4]。

これに対してP置換基のアルキル基の長さは，P＝Oの塩基度を大きく変えないので，TRUの分配に大きな影響を示さない(図3.57)[96]。

3.1.2. 希釈剤

抽出剤はたいていの場合，ハイドロカーボンまたはハロゲン化ハイドロカーボン(特にCCl_4)で希釈又は溶解される。このような希釈剤は，それ自身は抽出力を持たないが，抽出剤の熱力学的活性度に影響を及ぼすことによって，影響を与える。

大ざっぱにいえば，ハイドロカーボンを他のハイドロカーボンと置き換えても，分配比は大きくは変わらないが，ハイドロカーボンとCCl_4との間では大きく変化する。

3.1.3. 抽出機構

抽出は，溶媒和生成物の生成によって起こる。例えばTBPによるPu(IV)抽出の場合には，$Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP$の生成によって抽出が起こる。TRU元素の場合直接的な証拠はないが，TBP以外の抽出剤について，過塩素酸塩系の場合を除いて，溶媒和生成物は有機相中において，イオン化しておらず又水和していないことが，類推によって予想される[5]。同様に，POグループの酸素原子から金属への結合があり，又恐らく，ある場合にはいずれかのROグループのO原子から金属への結合があると推定することができる。

抽出剤Eが反応基を一つだけ持っている場合には，TBP抽出で検討されたように[6]，抽出剤は通常，3価のアクチニドとトリソルベート，$MX_3 \cdot 3E$を生成し，4価及び6価のアクチニドとジソルベート，$MX_4 \cdot 2E$及び$MO_2X_2 \cdot 2E$(M=金属，X=1価の陰イオン，E=抽出剤)を生成する事が知られている。この知見は主として傾斜の解析によって導かれたもので，すなわち抽出剤/希釈剤比を変化させ，一方水相の組成は一定に保った場合，lgD(M){D(M)=金属Mの分配係数}をlg[E]，ここで[ ]は濃度を表わす，に対してプロットすると，カーブのスロープは平均溶媒和数を示す。このことは有機相が熱力学的に，理想状態として扱うことができる場合にのみ正しい。それゆえ<0.2Mの抽出剤濃度について安全に用いることができる。

3.1.4. Am(III)の抽出

3.1.4.1. フォスフィンオキサイドによるAm(III)の抽出

TBPO(100%)によるHNO_3からのAm(III)の抽出，約0.1から1MTBPO/ベンゼンによる25℃におけるHNO_3からのAm(III)の抽出を図3.1に示した[7, 8]。

TOPOによるHNO_3からの抽出は，図3.2参照[9～12]． TOPO/シクロヘキサンによる $HNO_3/LiNO_3$からの抽出は，表3.6参照[13]． 0.2MTOPO/$C_6H_4(i\text{-}C_3H_7)_2$による$HNO_3/LiNO_3$および$HNO_3/NaNO_3$からの抽出は，図3.3参照[11]． 5%TOPO/キシレンによる HClからの抽出は，図3.4参照[14]． 0.1MTOPO/$C_{12}H_{26}$による$HNO_3/1MAl(NO_3)_3$からの抽出で，次の分配比を得た[12]:

$[HNO_3]$ in mole/l	0.1	0.2	0.5	1.0
D_{Am}	236	48	2.5	0.14

0.2MTOPO/$C_6H_4(i\text{-}C_3H_7)_2$による$NaNO_3/H_2SO_4$及び$LiNO_3/Na_2SO_4$による抽出は，図3.3[11]参照．20%TOPO/$C_{10}H_{22}$によるLiCl, pH 1からの抽出およびNH_4SCNからの抽出は，分配比D(Am)として次の値を得た[2]。

[LiCl] in mole/l	4	6	8	12			
D_{Am}	0.64	3.0	10.3	22.0			
[NH_4SCN] in mole/l	nil	0.0005	0.001	0.005	0.01	0.05	0.01
D_{Am}	0.21	0.03	0.04	0.51	1.54	400	550

3.1.4.2. フォスフィネートによるAm(Ⅲ)の抽出

7種の異なったフォスフォネートによる抽出の比較は表3.3参照[2]。

100%$(C_4H_9O)(C_4H_9)_2PO$によるHNO_3からの20±2℃における抽出は，図3.5参照[7, 15]．0.0128~0.280M$(C_4H_9O)(C_4H_9)_2PO$による5M$NaNO_3$からの20±2℃における抽出は，トリソルベートの生成を示している[16]。

3.1.4.3. フォスフォネートによるAm(Ⅲ)の抽出

7種の異なったフォスフォネートによる抽出の比較，および6種の他のフォスフォネートによる抽出の比較は，それぞれ表3.2及び表3.3参照[1, 2]．

3%$(C_4H_9O)_2(CH_3)PO/C_{12}H_{26}$による$HNO_3$からの抽出によって，$HNO_3$濃度の関数として次の分配比，D(Am)を得た[12]。

[HNO_3] in mole/l . . .	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	10.0
$D_{Am} \times 10^3$	0.15	0.33	1.5	3.2	4.4	7.35	1	1

$(C_5H_{11}O)_2(CH_3)PO$による抽出は，次の条件で測定された：1) 100%抽出剤によるHNO_3, $HClO_4$, HCl, H_2SO_4及びCH_3COOHからの20±2℃における抽出は，図3.6参照[17, 7];2) 100%抽出剤による$HNO_3/NaNO_3$混合溶液からの20±2℃における抽出[17]; 3) 10%抽出剤/ケロシンによる$NaNO_3$, $Ca(NO)_3$及び$Al(NO_3)_3$からの20±2℃における抽出[17]; 4) 10, 20, 30及び50%抽出剤/ケロシンによるHNO_3からの20±2℃における抽出[7]，20%カーブは図3.6参照[7, 17]; 5) 50%抽出剤/CCl_4, $CHCl_3$, $(C_4H_9)_2O$, $CH_3CO(Oi\text{-}C_5H_{11})$，ベンゼン，メタ-キシレン，及びケロシンによる$HNO_3$からの20±2℃における抽出，かなり大きな差が認められた場合については[7]参照．6) 種々の抽出剤濃度の溶媒による，5M$NaNO_3$又は5M$NaClO_4$からの20±2℃における抽出によれば，HNO_3及び$HClO_4$の系において，トリソルベートの生成を示している。[17]参照; 7) 20%抽出剤/シンシン(溶媒)によるLiCl, pH 1からの抽出[2]:

[LiCl] in mole/l. . . .	6	8	10	11	12
D_{Am}	0.12	1.0	2.7	3.8	4.6

また，8) 20%抽出剤/$C_{10}H_{22}$によるNH$_4$SCNから[2]:

[NH_4SCN] in mole/l. .	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
D_{Am}	0.003	0.004	0.106	1.75	12.2

100%ジブチルブチルフォスフォネート(DBBP)によるHNO$_3$，20±2℃からの抽出[7]: 図3.5参照。10%DBBP/キシレンによるHNO$_3$からの抽出は[18]で検討されている。

[HNO_3] in mole/l . . .	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
D_{Am}	0.0010	0.010	0.023	0.025	0.025

10%DBBP/キシレンによるHNO$_3$/金属硝酸塩からの抽出[18]，例えば0.18MHNO$_3$，5M全硝酸塩

Metal	Na	Mg	Ca	Al	Fe^{III}
D_{Am}	0.71	2.8	0.83	5.80	0.29

30%DBBP/CCl$_4$によるHNO$_3$/金属硝酸塩からの抽出[19，20]及びフッ化物の添加の抽出結果[19]は，等[NO$_3$]添加における塩析力の強さはLi>Mg>Al>Na>Ca。種々の濃度のDBBP/キシレンによる0.25MHNO$_3$，4.75MNaNO$_3$からの抽出は，トリソルベートの生成を示した[18];これをサポートする結果が[16]で得られている。

0.6M[$(C_4H_9)(C_2H_5)CHCH_2O]_2(CH_2Cl)PO$/ベンゼンによる0.5MHBr/11.4MLiBr，22±2℃からの抽出で，D(Am)~300の分配比を得た[16]。

3.1.4.4. 燐酸塩による抽出

利用できる大部分の情報は，3.1.4.5.節で紹介する燐酸トリブチル(TBP)に関するものである。2つの他の燐酸塩によるAmとCmの抽出に関する結果は，[1]に示されている(表3.1参照)。また3つの他の燐酸塩によるAmの抽出については(表3.3[2]参照)及び[7]で，5つの他の燐酸塩とTBPとを比較して示した。

Zemlyanukhinら[7]は5MNaNO$_3$，20±2℃からの抽出で，トリソルベートの生成を示す

D(Am)～$[R_3PO]^3$則(R＝C_3H_7, C_4H_9またはC_5H_{11})を示した。

3.1.4.5. TBPによる抽出

トレーサーレベルの3価のPu, Am, Cm, Bk, Cf及びEsの100%TBPによるHNO_3からの25℃における抽出は，図3.7[21]参照。15.6MHNO_3からの初期の抽出の結果は[22]参照。トレーサーレベルの3価のPu, Am, Cm, Bk及びCfのTBPによる12.0MHClからの抽出は，図3.8[22]参照。

3価のAm, Cm及びCfの硝酸塩系からの抽出は図3.9及び図3.10[23]参照。D(Am)とD(Cm)のあいだの比較的小さな差は，この元素のペアの特徴である。Am(Ⅲ)のHNO_3からの抽出を図3.11に示した[15, 21, 24]。

100%TBPによるHNO_3/$NaNO_3$, 20±2℃からの抽出(初期条件)[15]によれば

[HNO_3] in mole/l. . .	nil							nil	0.3	0.5	0.9	1.36	1.98
[$NaNO_3$] in mole/l . .	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	4.5					
D_{Am}	0.64	2.2	8.8	15	32	54	70	21.0	2.7	1.35	1.2	1.0	0.62

100%TBPによる$LiNO_3$, $NaNO_3$, NH_4NO_3, $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $Cr(NO_3)_3$及び$Fe(NO_3)_3$, 20±2℃からの抽出は図3.12[15]参照。

20%TBP/ケロシンによる混合$NaNO_3$/$NaClO_4$, 20±2℃からの抽出[16]は次の分配比を得ている。

[$NaNO_3$] in mole/l.	2.0	1.75	1.5	1.25	1.0	0.75	0.5	0.25	nil
[$NaClO_4$] in mole/l.	nil	0.25	0.5	0.75	1.0	1.25	1.5	1.75	2.0
$D_{Am} \times 10^3$	59	65	82	88	123	132	114	107	93

20%TBP/synthineによるLiClからの抽出[2]は，次のD(Am)の値を得た。

[NH_4SCN] in mole/l	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
D_{Am}	0.012	0.11	4.2	10.0	21	48	95	150

5%TBP/C_6H_{14}による$NaClO_4$/NaSCN, 25℃からの抽出は図3.13[25]参照。

一般にR_3EO(E=N, P, C, As, Sb, S, Se)で示される化合物のうち，N, Sb, S, Seの化合物は，化学的安定性，耐加水分解性，耐放射線性，希釈剤との両立性及び水相への溶解度等の点から，高レベル廃液の抽出剤として適さないと考えられるので，As=O, P=O, C=Oを含む中性有機化合物について検討されている[97－100]。R_3AsOはR_3POより強い塩基であり，酸濃度の低いところでTRU元素をよく抽出するが，その抽出性能は試薬の塩基度が増すと小さくなり，この系の試薬では酸の抽出が大きく競合する。そのためTRU元素の抽出は酸濃度に大きく依存し，一般にpH2～4で抽出力は最大となり，更に高い酸濃度では分配比は小さくなる。

図3.58は有機化合物のアクチニドと酸の抽出力に及ぼす抽出剤の構造依存性を示す[101]。 a)は中性有機化合物(TBP-TOPOシリーズ)；b)はアミン類(第１級，第２級，第３級アミン及び第４級アンモニウム塩シリーズ)；c)は中性有機化合物シリーズ：TBP(トリブチルフォスフェート)-DAMP(ジイソアミルメチルフォスフォネート)-TOPO(トリオクチルフォスフィンオキサイド)-TOAsO(トリオクチルアルシンオキサイド)-TOAO(トリオクチルアミンオキサイド)；( )内の数字は錯体中の有機リガンドの分子数；ω_{PO}はPOグループの伸縮振動数；ΣXは置換基の電気陰性度の総和($X_R=2.0$；$X_{RO}=2.9$；$X_H=2.3$)；Σσは置換基のTaft定数の総和；pK_{H_2O}とpK_{NM}は有機化合物の水とニトロメタンに対する塩基度を示す[96]。

また図3.59 a)は，HNO_3，$UO_2(NO_3)_2$及び$Am(NO_3)_3$の抽出に及ぼす有機酸化物の塩基度の影響を示している。さらに図3.59 b)は0.5M抽出剤/ベンゼンによるHNO_3の抽出等温線を示している[101]。これらの図からpK_aが大きくなると抽出定数が大きくなり，HNO_3の抽出は

$$R_3PO < R_3AsO < R_3NO < R_3N$$

の順に大きくなることがわかる。

3.1.5. 2反応基フォスフォリル化合物による抽出

3.1.5.1 ジフォスフィン-ジオキサイド

$(C_6H_{13})_2POCH_2PO(C_6H_{13})_2$ (I)

$(シクロ-C_6H_{11})_2PO(CH_2)_4PO(シクロ-C_6H_{11})_2$ (II)

$(シクロ-C_6H_{11})_2PO(CH_2)_5PO(シクロ-C_6H_{11})_2$ (III)

のベンゼン溶液によるAm(III)，Cm(III)及びCf(III)の25℃における抽出[26]において，0.05M $(シクロ-C_6H_{11})_2PO(CH_2)_5PO(シクロ-C_6H_{11})_2$ のHNO_3からの抽出は，次の分配比を与える。

$[HNO_3]$ in mole/l . .	0.009	0.028	0.047	0.059	0.069	0.185	0.36	1.25	6.84
D_{Am}	0.061	0.14	0.28	0.39	0.45	1.34	1.26	0.12	0.0024
D_{Cm}	—	0.089	0.22	0.30	0.38	1.11	0.97	0.084	0.0018
D_{Cf}	—	0.14	—	0.4	—	1.4	—	0.12	—

(III)による0.01MHNO_3，2M$NaNO_3$からの，種々の抽出剤濃度における抽出で，$D(Am)=K[III]^{2.0}$の結果を得た。これはジ-ソルベートの生成を示している。Amの場合の非常に低い抽出剤濃度における，法則からのずれは，ジ-ソルベートの，モノ-ソルベートへの部分解離を示唆している。Amに対する同様の結果が化合物(II)による抽出でジ-ソルベートの生成を示している。$D(Am)=(3.7\pm0.3)\times10^6[II]^2$で示され，一方化合物(I)による抽出では，モノ-ソルベートとトリ-ソルベートの両方の存在を示している。

3.1.5.2. ジ-フォスフォネート

3種のジ-フォスフォネートによるAm(III)の抽出は表3.2に示した[1]。
100%$(C_4H_9O)_2POCH_2PO(OC_4H_9)_2$による$HNO_3$，30℃からのAm(III)の抽出は，次のD(Am)の値を示した[28]。

$[HNO_3]$ in mole/l . . .	0.066	0.134	0.25	0.44	0.83	2.00	5.5	12.0
D_{Am}	0.24	0.69	1.7	3.7	7.8	20	78	240

10%$(C_5H_{11}O)_2POCH_2PO(OC_5H_{11})_2$によるAm(III)とCm(III)の$HNO_3$からの抽出の分配比を図3.14に示した[27]。最後に述べた系の抽出剤濃度を変えた場合の影響は，Am(III)がトリソルベートを生成していることを示している。"ジ-ブチルメチル・ジ-フォスフォネート"(I)と"ジ-ブチルエチル・ジ-フォスフォネート"(II)(0.1M/$C_{12}H_{26}$)によるHNO_3と$LiNO_3$からの抽出は，次のD(Am)の値を示す[12]。

$[HNO_3]$ in mole/l . . .	0.1	1.0	3.0	pH 2.5	pH 2.5	pH 2.5
$[LiNO_3]$ in mole/l . . .	—	—	—	2	4	6
D_{Am} (I)	850	185	21.5	290	390	790
D_{Am} (II)	15.4	0.175	0.115	0.12	6.4	13.2

3.1.5.3. カルバモイルフォスフォネート

100%$(C_4H_9O)_2POCON(C_2H_5)_2$によるAmの$HNO_3$，30℃からの抽出では，次のD(Am)を得た[28]。

$[HNO_3]$ in mole/l . . .	0.38	0.65	1.28	2.60	4.74	7.3	9.0	10.5	11.6
D_{Am}	2.8	4.6	10	32	99	161	118	76	48

また100%$(C_4H_9O)_2POCH_2CNO(C_2H_5)_2$による$HNO_3$，30℃からの抽出は次のD(Am)を与える。

$[HNO_3]$ in mole/l . . .	0.70	1.47	1.98	3.14	4.48	7.2	8.7	12.0
D_{Am}	0.069	0.125	0.18	0.53	1.7	19	68	1000

最初に挙げた化合物によるCm(Ⅲ)とEs(Ⅲ)の抽出について報告されている[29]。20%抽出剤/ベンゼンと種々の水相からの抽出データーを図3.15[29]に示した。スロープ分析によれば，すべての場合にトリソルベートの生成を示している；MX_3S_3及び$[(H_3O)^+S_3]MX_4^-$（s＝抽出剤，X＝NO_3，ClまたはClO_4）の式が得られている。種々の希釈剤については大きな差が認められる。

Diluent	Benzene	Toluene	$C_6H_5(i\text{-}C_3H_7)$	Xylene	CCl_4
D_{Cm} for 20% extractant, 12 M HCl	1.253	0.614	0.024	0.179	0.692

3.1.5.4. その他の抽出剤

2つのフォスフィンアミドによるAmの抽出は表3.2に示した[1]。

3.2. 中性有機酸素化合物

抽出された金属種の生成に，単純な無機陰イオン，例えばNO_3^-またはCl^-が関与するのは，中性有機酸素化合物による金属の抽出においては，普通のことである。平衡にある水相において，かなり高い抽出金属の分配比を示すためには，対応する陰イオンの高い熱力学的活性度を必要とする。そのために好ましくは，非抽出性の酸または塩が，塩析剤として存在することが必要である。中性有機酸素化合物の抽出力は，非常に高くはないので，たいてい希釈剤なしで用いられる。それ故，このクラスの化合物の抽出剤の特性を研究する場合に，最も重要な変数は塩析剤の濃度である。幾つかの酸素含有抽出剤の，使用済み燃料再処理への適用性，第２次世界大戦後の数年間に，多くの基礎的及び多かれ少なかれ技術的な研究が，PuとNpの分配挙動について行われた。しかしなが

ら原子力工業のこの分野において，TBPがあとで，大部分の他の抽出剤にとって代わるにつれて，フォスフォリル酸素を持たない抽出剤の重要性は大きく減少し，最近では化学の文献の中で，TRUの抽出にこれらの化合物を利用する研究は，非常に少なくなっている。

Pu(Ⅲ)についての実験は，3価のアクチニドはケトン，エーテル及びアルコールによる抽出性は，非常に弱いことを示している。表3.7には，幾つかの系におけるPu(Ⅲ)の分配挙動を示している[30～33]。Pu(Ⅲ)の硝酸塩水溶液から，メチルイソブチルケトンによって抽出されたPu(Ⅲ)は，有機相中で，4価の状態で存在することが示されており[34]，Pu(Ⅲ)の実際の抽出性は，おそらくさらに低いと思われる。測定されたPu(Ⅲ)の分配比の同様のねじれは，他のデーターにも影響を与える。

3.2.1. ケトン及びアルデヒドによる抽出

ケトンによるPuとNpの抽出の条件と，メカニズムに関する大部分の研究は，メチルイソブチルケトンまたは"ヘキソン"(MIBKと略す)について行われた。MIBKの抽出力は他の幾つかのケトンより弱いが，それが使用済み燃料の処理のためレドックスプロセスに用いられたことから重要である。MIBKの抽出力のみでなく，その物性と経済的観点も考慮して，MIBKがプロセス抽出剤として選択された。実際に研究されたすべての系において，燃料再処理技術に関連して，水相は硝酸塩または硝酸を含んでいる。

3.2.1.1. ケトンの抽出力に及ぼす分子のサイズと構造の影響

表3.8に，初期組成一定の硝酸塩水溶液と種々のケトンとの間の，Pu(Ⅳ)とPu(Ⅳ)の分配比を比較した[33，35]。Kucaのデーター[36](図3.16及び図3.17)は，種々の平衡硝酸濃度におけるPu(Ⅳ)の抽出に関するものである。Pu(Ⅳ)に関するケトンの抽出力に関する結果は，平衡水相HNO_3濃度1Mから8Mの間で変化しても，わずかに変化するにすぎない。この範囲内で，ケトンによるPu(Ⅳ)の抽出効率は，ケトン分子のアルキルチェンの長さ及び側鎖が増え，分子の対称性が増すと，減少する。MIBKとメチルイソブテニルケトンの比較[33，35](表3.8)ではPu(Ⅳ)の抽出力は，アルキル基かアルケニル基に置換されると抑制される。

3.2.1.2. 塩析効果

メチルイソブチルケトンによるPu(Ⅳ)の抽出におけるHNO_3と金属硝酸塩の塩析効果を図3.18に示した[33，37～39]。

硝酸水溶液の塩析効果は，$NH_4NO_3 < La(NO_3)_3 < HNO_3 < Ca(NO_3)_2 < Mn(NO_3)_2$，$Al(NO_3)_3$，$Zn(NO_3)_2$の順に大きくなる。決定因子は，硝酸塩イオンおよび溶液中の水の熱力学的活

動度係数と，塩析剤自身の抽出性である。

3.2.1.3. 抽出メカニズム

Pu(Ⅳ)はメチルエチルケトンに，$H_2Pu(NO_3)_6$の酸錯体の形で抽出される[40]。MIBKで6M硝酸塩系から，$H_2Pu(NO_3)_6$と同じ形で抽出される。しかしながら1.5MHNO_3+4.5M$NaNO_3$では，$Pu(NO_3)_4$が抽出種と考えられている[36]。

MIBKで，酸不足状態で抽出されるPu(Ⅵ)は，$PuO_2(NO_3)_2$，1MHNO_3で抽出されると$HPuO_2(NO_3)_3$であると報告されている[41，42]。

3.2.2. エーテルによる抽出

3.2.2.1. エーテルの抽出能力と分子のサイズおよび構造の影響

ジアルキルエーテルとビスアルコキシエタンの中のアルキルチェンの長さが長くなると，Pu(Ⅳ)とPu(Ⅵ)の抽出力を弱める。これはケトンの場合と同様である。R_1-O-(CH_2)-O-R_2タイプのジエーテル分子中のアルキレンチェンの長さが増すと，Pu(Ⅳ)の抽出力を高めることが報告されている。しかしながらアルキレンチェンの長さの効果ははっきりしていない。なんとなればnだけではなくR_1及びR_2のアルキルチェンの長さも，同時に変わっているからである。2-置換エタノール誘導体及びo-ニトロフェノールメチルエーテルのエーテル，ハイドロオキシ及びニトロ酸素原子の，全抽出能力に及ぼす影響は，はっきりしていない。抽出剤分子のエーテルの酸素原子の数が増すと，Pu(Ⅳ)，Pu(Ⅵ)，Np(Ⅴ)およびNp(Ⅵ)の抽出力が非常に大きくなる(表3.9)[33，43]。

3.2.2.2. 塩析剤の効果

ジエチルエーテルによるPu(Ⅵ)の抽出における，HNO_3と幾つかの金属硝酸塩の塩析剤効果を，図3.19に比較した[33，38，43]。この結果から塩析剤の効果は，NH_4NO_3＜$Ca(NO_3)_2$＜$La(NO_3)_3$＜HNO_3の順となり，MIBKによるPu(Ⅳ)の抽出の場合と，効果が異なっている。

3.2.2.3. 抽出メカニズム

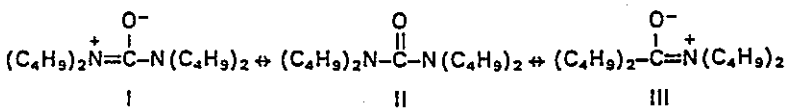
MIBKによる抽出種から類推して，$H_2Pu(NO_3)_6$がエーテル中に存在すると考えられている[40]。有機相中のHNO_3:1.7M以上の条件で，中性の$Pu(NO_3)_4$種がButex中に抽出されるが，安定度は限られている[44]。

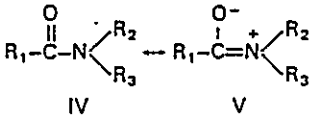
3.2.3. N,N-ジ置換アマイドによる抽出

3.2.3.1. 分子のサイズと構造の影響

R_1-CO-NR_2R_3の形のN,Nジ置換アマイドによる，NpとPuの抽出データー(表3.10)から，R_1，R_2及びR_3の置換のサイズと構造の影響について次の結論を得ることが出来る[45, 46]。アルキルチェンの長さまたは枝わかれが増すと，またはアリルグループでアルキル基を置換すると，酸素原子の電子密度が減少し,N,Nジ置換アミドの4価または6価のTRUの抽出力を抑制する。これはケトンの場合と同様である。重要なことは，カルボニルグループに結合している置換基(即ちR_1)の構造またはサイズの変化は，窒素原子に結合している置換基(R_2及びR_3)の対応する変化より，定量的により大きな影響を持っていることである。アマイドの構造の変化は，PuとNpの6価と4価の硝酸系からの抽出に異なった影響を及ぼす。4価の陽イオンの硝酸塩$M(NO_3)_4$は，ジオキソ陽イオンの硝酸塩，$MO_2(NO_3)_2$(M＝NpまたはPu)より，有機相中でより高い数の溶媒和数を持っている。そして立体障害が中央のM^{4+}イオンのまわりに溶媒和分子を置くのに，より重要な役割を果たすと説明することが出来る[45]。

期待に反して，テトラブチル尿素は，N,Nジ置換モノアマイドより強い抽出剤ではないが，モノアマイドの場合の，2つの中間体構造(Ⅳ及びⅤ)の間の共鳴の代わりに，3つの限られた中間体構造(ⅠからⅢ)の間の共鳴が可能であり，酸素原子の電子の接近性が，モノアマイドの場合よりもいいと考えることが出来る。しかしながら，構造ⅠとⅢのそれぞれの酸素原子電子密度増加に対する寄与は，構造Ⅴのみの寄与よりも弱いと考えることが出来る[46]。





3.2.3.2. 硝酸の影響

N,N-ジ置換アマイドによるNpとAmの1ケースの抽出[45及び47]並びにテトラブチル尿素による抽出[46]について，水相として希薄HNO_3について研究された。水相硝酸濃度の効果を図3.20に示した[47]。使用した希釈剤はn-ドデカン[47]及びトルエン[45及び 46]であり，残念ながら，抽出効率または構造に及ぼす種々の希釈剤の比較は出来ない。

3.2.3.3. 抽出機構

簡単な硝酸塩，$M(NO_3)_4$および$MO_2(NO_3)_2$，ここでM=Np及びPu，のみが抽出されると報告されている。NpとPuの分配比を，対数スケールで有機相中の抽出剤の濃度に対して，プロットすることによって，幾つかのアマイドの溶媒和数が導出されているが，いつも決まっている訳ではない。N,Nジブチルブチルアマイドと N,Nジシクロヘキシルアセトアマイド/トルエンによるNp(Ⅳ)の抽出の図を図3.21に示した[45]。直線からずれたカーブは，抽出剤濃度が0.05と1Mの間において，少なくとも2種類の抽出種が，有機相中に共存することを仮定することにより説明できる。それらの組成は，$Np(NO_3)_4 \cdot 2S$と$Np(NO_3)_4 \cdot 3S$，ここでSはN,Nジブチルブチルアマイド，また$Np(NO_3)_4 \cdot S$と$Np(NO_3)_4 \cdot 4S$，ここでSはN,Nジシクロヘキシルアセトアマイドを示す。抽出剤濃度が1M以上で"理想"挙動からのずれは大きく，抽出された種の溶媒和数についての結論は出せない。0.04から0.2Mの範囲の，N,Nジフェニル及びN,Nジラウリルアセトアマイドのベンゼン溶液について，極めて直線に近い対数抽出剤依存性が，Np(Ⅳ)，Np(Ⅵ)，Pu(Ⅳ)およびPu(Ⅵ)の分配比について見出されている[48]。スロープはすべての場合2である。2相の反応

$$M^{4+}(aq) + 4NO_3^-(aq) + 2S(org) \rightleftharpoons M(NO_3)_4 \cdot 2S(org)$$

及び

$$MO_2^{2+}(aq) + 2NO_3^-(aq) + 2S(org) \rightleftharpoons MO_2(NO_3)_2 \cdot 2S(org)$$

について平衡定数を計算している(表3.11)[48]。　注目すべきことは，Npは6価の状態では，6価のPuよりよく抽出されるが，4価の状態ではPuより抽出されない。テトラブチル尿素によるNp(Ⅳ)の3M硝酸からの抽出において，0.3から1Mの抽出剤濃度において，$Np(NO_3)_4$のダイソルベートが圧倒的に多いと思われる；対応する対数プロットのスロープは2.24である[46]。

3.3. その他の中性有機化合物

3.3.1. スルフォキサイドとスルフオン

種々のスルフオン，$R_1R_2SO_2$によるPu(Ⅳ)の抽出特性について，Higginsらが研究している[49]。表3.12の中でジ-n-プロピル及びジイソブチルスルフォンが，硝酸ウラニル溶液からのUの抽出で，高い抽出性と選択性を示している[49]。

3.3.2. アミンオキサイドとアルシンオキサイド

アミンオキサイドR_3NO(R＝C_8H_{17}から$C_{10}H_{21}$)による，HNO_3からのPu(Ⅳ)の抽出について研究している[50]。15%R_3NO/ジフブチルカルビトール（＝ジエチレングリコールジブ

チルエーテル)による抽出で，HNO_3 4～6Mで最大の分配比約150を示した。

トリオクチルアルシンオキサイド(TOAsO)が，3価のアクチニド(AmとCm)の抽出剤として研究された[13]。分配比のTOAsO濃度，HNO_3濃度及び$LiNO_3$濃度依存性を図3.22～3.24に示した[13]。

3.3.3. ニトロアルカン

ニトロメタンがアクチニドの抽出剤として研究されている[51]。Pu(Ⅳ)，Pu(Ⅵ)，Np(Ⅵ)及びAm(Ⅲ)の抽出において，分配比のHNO_3対数依存性は，1～5MHNO_3の範囲で直線で示される。抽出力は次の順に小さくなる：Pu(Ⅳ)＞Np(Ⅵ)＞Pu(Ⅵ)≫Am(Ⅲ)。

3.4. β-ジカルボニル及び関連化合物による抽出

3.4.1. 金属キレートの溶媒抽出の理論

金属イオンM_{kt}が有機相と水相中(希釈剤分子SとH_2Oを含む)で平衡状態にある場合，弱い酸性有機試薬HAは，一般的組成が$MmAn(OH)_pS_s(H_2O)_t$の錯体を生成する。

3.4.2. 3価イオンの抽出

アクチニドは，普通3価の状態で配位数8を持っている。このことはβ-ジケトン及び2座配位で，1価に荷電した試薬は，配位的に不飽和キレートの生成に導く。残りの配位座は水分子によって占められる。かくしてこれらの錯体は，例えば4価のアクチニドと生成する錯体と比較して，殆ど抽出されない錯体となる。優れた電子供与性を持つ有機試薬(β-ジケトンが過剰であっても)が加えられると，これらの試薬は配位した水を置換して，抽出性をかなり向上させる。この現象は相乗効果と呼ばれている。高い双極子能率を持つ溶媒，例えばアルコール，ケトン，エーテルおよびエステルは，主としてキレートのより高い溶解度のために，より"不活性"な希釈剤例えばベンゼン，ヘキサンまたは四塩化炭素より優れた抽出性を示す。

抽出速度は一般に，より極性の強い希釈剤の方が，より不活性な希釈剤に比して早い。しかしながら，抽出速度を測定した文献は非常に少ない。通常，速度の研究の行われた少ないケースにおいて，M^{3+}イオンのβ-ジケトンによる抽出は，遅いプロセスで，平衡に達するのに約10分から数時間を要する。

温度が上昇すると，一般に抽出性を増す。例えば，ベンゾイルトリフルオロアセトン/$CHCl_3$による，pH4.31におけるAm(Ⅲ)の抽出は，温度の上昇と共に直線的に，lgD＝-0.3(15℃)からD＝0(50℃)に増大する。

抽出は水相におけるイオン強度が増すと増大する。例えばベンゾイルトリフルオロアセトン/CCl_3によるpH3.95，25℃におけるAm^{3+}の抽出は，lgD＝-1.5{I＝0(NH_4ClO_4)}からlgD＝-0.48(I＝2)に増大する[52]。

3.5. 酸性有機燐化合物

3.5.1. モノ酸性モノ燐酸化合物

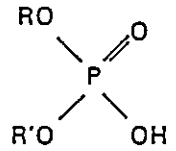
3.5.1.1. 抽出剤

ここでは

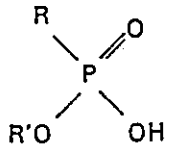
a) モノ酸性モノ燐酸抽出剤
b) ジ酸性モノ燐酸抽出剤
c) 酸性ジ燐酸抽出剤

の3グループにわけてTRUとの反応について検討する。

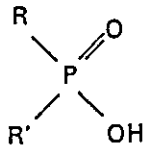
この最初のセクションでは，酸性タイプのGG'PO(OH)について述べる。ここでGとG'はアルキル，アリル，アルコキシアリロキシ単体または置換体を示す。これらのラジカルの性質によって，酸性燐酸化合物は3種類に分類することが出来る。

1) 

ジアルキル燐酸

2) 

アルキルアルカンフォスフォン酸

3) 

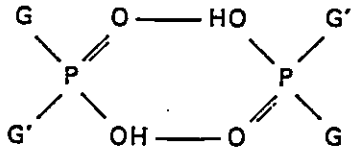
ジアルカンフォスフィン酸

各アルキルは1つのアリルと，各アルカンは芳香族ハイドロカーボンの名前で置き換えることが出来る。

3.5.1.2. 3価のTRUの抽出

3.5.1.2.1. 抽出機構

殆どの有機溶媒について，アルコールのように強いプロトン化傾向を持つものを例外として，モノ酸性有機燐酸化合物は，広い濃度範囲においてダイマーの状態で存在する。



(1)

3価の金属がトレーサー量で存在する，錯化剤を含まない水溶液に対して単核錯体の形での抽出は(5)式で表すことが出来る。

$$M^{3+}(aq)+3H_2A_2(org)\Leftrightarrow MH_3A_6(org)+3H^+(aq) \quad (5)$$

ある場合[44]には，傾斜+2.5の場合に次の式を考えることが出来る：

$$M^{3+}(aq)+2.5H_2A_2(org)\Leftrightarrow MH_3A_5(org)+3H^+(aq) \quad (8)$$

同様に酸濃度依存性で-2の傾斜の場合には，

$$MX^{2+}(aq)+3H_2A_2(org)\Leftrightarrow MH_3A_6(org)+2H^+(aq)+HX(aq) \quad (9)$$

アルコールの中では，酸性有機燐酸化合物はモノマーの形で存在し，両対数でD(M)vs $[HA]_2$の傾斜は+3であり(10)式で示される。

$$M^{3+}(aq)+3HA(org)\Leftrightarrow MA_3(org)+3H^+(aq) \quad (10)$$

これに反して，錯体MA_6H_3の抽出が傾斜+6でああることから明らかで，次の式を考えることが出来る：

$$M^{3+}(aq)+6(HA)(org)\Leftrightarrow MH_3A_6(org)+3H^+(aq) \quad (11)$$

3.5.1.2.2. 分配係数

表3.13に，HDBP/種々の希釈剤-0.1MHNO_3または0.1M(H, NH_4)NO_3，t＝25℃におけるAm(Ⅲ)の分配比を示した[53]。

図3.25に，0.4MHDEHP/ヘプタン-0.427MHNO_3系におけるAm(Ⅲ)を含むTRUの分配比に及ぼす温度の影響を示した[54，55]。

種々のTRUの0.5MHDEHP/イソオクタンによるHNO_3溶液からの抽出について図3.26に示す[56]。

Am(Ⅲ)のHCl溶液からのHDEHPによる抽出データを，図3.27及び図3.28に示す[57]。

3.5.1.2.3. 構造と抽出性能

酸性有機燐化合物の構造と抽出性能との関係は以下の通りである。

(1) ジアルキル燐酸の，エステル結合しているアルキル基の長さが長い程，抽出能力が強い。

(2) アルキルフェニルフォスフォン酸でも，アルキル基の長さが長くなると，抽出平衡定数は大きくなる。

(3) 直鎖ジアルキル燐酸が最も大きい分配比を示し，側鎖の数が増すと分配比が小さくなる。これは立体障害によるものである。

(4) 側鎖のある場合，錯体の有機相への溶解度が上がり，第3層の生成が抑えられる。

(5) 枝別れの位置がアルキル基の先端に近いほど抽出力が大きくなる。

(6) アルキル基をアリール基に置換すると，分配比が大きくなる。

(7) 希土類元素の分配比は，ジアルキル燐酸→アルキルアルキルフォスフォン酸→ジアルキルフォスフィン酸の順に小さくなる。これは炭化水素基と燐原子間の，酸素原子が無くなることにより，燐原子に結合しているOH基のHがH^+として，解離されにくくなるためである。

(8) U(Ⅵ)の抽出の場合はこれと異なり，ジアルキル燐酸とアルキルアルキルフォスフォン酸とを比較すると，フォスフォン酸の方が分配比が高くなっている。これは抽出剤のH の解離しやすさよりも，解離した抽出剤のU(Ⅵ)に対する配位結合形成能力の影響が大きくなるためと考えられる。

3.5.1.2.4. 有機溶媒

溶媒の影響の解釈が，しばしばそれによって溶媒を分類する，パラメーターの選択に際して問題になる。一般に結果は，選択した溶媒の化学的特性，溶解度のパラメーター，ダイポールモーメント，さらに透電恒数ε等によって変わって来る。我々は最後の透電恒数に基礎を置いて，水相HNO_3濃度0.1NにおけるAm(Ⅲ)の，HDBPによる真の抽出定数Keは，溶媒の透電恒数が減少すると増大することがわかる(図3.29)[53]。同じ現象が，2エチルヘキシルベンゼンフォスフィン酸および水相1MHCl溶液系における，Am(Ⅲ)とCf(Ⅲ)の見かけの抽出定数について認められる(図3.30)[58]。

3.5.2. 2塩基酸モノ燐化合物

3.5.2.1. 抽出剤

この節では，TRU元素と正燐酸のモノエステル$RO\text{-}PO(OH)_2$またはフォスフィン酸 $R\text{-}PO(OH)_2$との間に生成する錯体について述べる。モノ燐酸モノ塩基酸化合物HA，特にジ-アルキル燐酸は，非常によく研究されているが，2酸塩基抽出剤H_2Aについてはあまり研究されていない。理由は多分この酸の錯体の挙動によるものである。水相においては，解離が2段で行われ，陰イオンHA^-とA^{2-}を生成する。

$$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+ \qquad K_{a1} = \frac{[HA^-]\cdot[H^+]}{[H_2A]}$$

$$HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = \frac{[A^{2-}]\cdot[H^+]}{[HA^-]}$$

解離しない酸は水相と有機相に分配する。

$$H_2A(aq) \rightleftharpoons H_2A(org) \qquad K_D = \frac{[H_2A]_{org}}{[H_2A]}$$

ここで幾つかの有機燐酸の会合が起こる：

$$n\,H_2A(org) \rightleftharpoons H_{2n}A_n(org) \qquad K_n = \frac{[H_{2n}A_n]_{org}}{[H_2A]_{org}}$$

有機溶媒の分子は，水素ブリッジの生成によって，ある程度の会合度ηを持つ，有機燐酸として安定化される。さらに，鉱酸の濃い水溶液及び抽出剤を多く含む有機溶液に対しては，有機相中への水及び鉱酸の抽出についても，また場合によっては水相中の抽出剤の会合も考慮しなければならない。通常の抽出条件では，最後の2つの現象は無視できる。

金属イオンの抽出に重要な，2塩基酸有機燐酸抽出剤の会合度は，求めるのは容易ではない。古典的な氷結点研究，沸点研究及び等圧蒸留法は，溶媒と温度の選定で，極め

て限られたものである。一般に，得られた結果は，特に有機相が複数の溶媒を含む場合，水に飽和された有機相の場合以外には，外挿出来ない。それにも拘らず，上に示した方法は，２塩基酸有機燐抽出剤の挙動の傾向を示している。

例えば，氷結点研究の結果を表3.14に示した。これらの化合物の幾つかは，ベンゼン，ナフタリンの溶媒中で高度に会合しており[59～61]，この会合は有機相中の水の百分率が増加すると増加する。

溶媒和の力が大きい溶媒，例えばアルコール，の場合には，２塩基酸有機燐酸の会合度ηは低下する。表3.15は，モノ(2-エチルヘキシル)燐酸(H_2MEHP)の，等圧法によって測定した会合度を示した[61]。

しかしながら，表3.14及び表3.15にまとめた情報，及び金属イオンの抽出の結果［59～61]から，多くの著者が，２塩基酸有機燐酸の会合体，または溶媒和体の構造について提案している。図3.31の構造a)は，２エチルヘキシル燐酸/トルエンについての提案[62，63]で，そこでは高度に会合しており，構造b)及びc)はデカノール1の中の同じ酸についてのもので，ここでは単量体である。d)に２分子のメチルイソブチルケトンが溶媒和した，２エチルヘキシル燐酸又は２エチルヘキサン-フォスフォン酸の２つの分子の会合体を示している。

3.5.2.2. 抽出

3.5.2.2.1. ３価のTRUの抽出機構

極性の小さい溶媒中で，２塩基酸有機燐酸化合物は強く会合し，トレーサーレベルの３価の陽イオンの抽出は，この系において陽イオン交換体と同様のメカニズムで行われる：

$$M^{3+}{}_{(aq)}+H_{2x}A_{x\,(org)} \Leftrightarrow MH_{2x-3}A_{x\,(org)}+3H^{+}{}_{(aq)} \qquad (28)$$

Peppardら[64]は，提案している仮定の中で抽出は，極性の小さい溶媒中で無水ベンゼン中の場合[61]のように６量体の形で行われるとしている。この構造の中で陽イオンは，直接１価に電離した２量体と結合している：

$$M^{3+}{}_{(aq)}+H_{12}A_{6\,(org)} \Leftrightarrow MH_{9}A_{6\,(org)}+3H^{+}{}_{(aq)} \qquad (29)$$

両方の場合，分配比が酸濃度の３乗に逆比例すること，また抽出剤濃度に比例することから，３価の陽イオンに対して，両方の検討したメカニズムに決めることは出来ない。

ケトンについては，その中で抽出剤は２量体を生成しており，次の２つのメカニズムが認められる。

$$M^{3+}{}_{(aq)}+3H_4A_{2\,(org)} \Leftrightarrow MH_9A_{6\,(org)}+3H^+{}_{(aq)} \quad (30)$$

$$M^{3+}{}_{(aq)}+2.5H_4A_{2\,(org)} \Leftrightarrow MH_7A_{5\,(org)}+3H^+{}_{(aq)} \quad (31)$$

アルコール溶液では，２塩基酸有機燐酸化合物はモノマーの形で存在し，中程度の濃度で次の式で抽出が行われる。

$$M^{3+}{}_{(aq)}+3H_2A_{(org)} \Leftrightarrow MH_3A_{3\,(org)}+3H^+{}_{(aq)} \quad (32)$$

さらに高い濃度では，これに反して異なった抽出機構が認められる。これは次の (33) 式によく適合する。

$$M^{3+}{}_{(aq)}+4H_2A_{(org)} \Leftrightarrow MH_5A_{4\,(org)}+3H^+{}_{(aq)} \quad (33)$$

この式はWarren及びSuttle[65]によって，ペンタノール中のモノアルキル２塩基酸によるY^{3+}とLa^{3+}の抽出について，確かめられたものである。

3.5.2.2.2. 分配係数

モノ-2-エチルヘキシル燐酸がこのタイプの抽出剤で，最もよく研究されている。この抽出剤は，無極性の溶媒(例えばベンゼン)では多量体として存在し，抽出はイオン交換反応によって起こる。

Kosyakov[56]は，Am(Ⅲ),Pu(Ⅳ),Np(V)及びU(Ⅵ)のH_2MEHPによる，硝酸溶液からの抽出について研究し，図3.32の結果を得ている。分配比は一般に，同じ水溶液条件ではHDEHPより高い。

Peppardら[66, 67]は数種のアクチニドのH_2MEHPによるHCl溶液からの抽出について研究を行った(図3.33)。Am(Ⅲ)は2～12Fの範囲で抽出されない。

Am(Ⅲ)の塩酸溶液又は過塩素酸溶液からの，H_2MEHP又はH_2MOφP/トルエンによる抽出データーを，図3.34，図3.35及び図3.36に示す[64]。溶媒濃度依存性は傾斜1で，分配比は抽出剤濃度に比例する(図3.34)[64]。また酸濃度依存性は傾斜が-3で，酸濃度の3乗に逆比例する(図3.35及び図3.36)[64]。

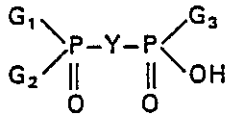
また図3.37に，H_2MEHP/(トルエン又はデカノール-1)による，HCl(0.25M又は0.05M)溶液からのAm(Ⅲ)の分配比を，抽出剤の濃度の関数として示した[62]。希釈剤がトルエン

の場合，傾斜は1であるが，デカノール-1の場合，傾斜は3で，それぞれAm(Ⅲ)に配位した抽出剤分子の数を示している。

3.5.3. 酸性有機2燐化合物

3.5.3.1. 抽出剤

2原子のPを持った酸性抽出剤で，一般式は次の式で表される。



G_1，G_2及びG_3はアルキル，アリール，アルコキシ又はアリーロキシの単体又は置換体，$Y=-(CH_2)_n-$である。

ジブチル-(p,p')-エタン-(1,2)-フォスフィン酸及びジオクチル-(p,p')-エタン-(1,2)-フォスフォン酸の構造を図3.38に示す[68]。

3.5.3.2. 抽出

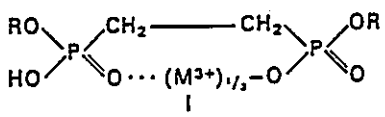
ジヘキシル-(p,p')-メタン-ジフォスフォン酸は，3価のTRUとランタニドに対する強力な抽出剤であるが，分離係数はよくない。図3.39にAmとCmの抽出を，HNO_3濃度の関数として示した[69]。

Zur Nedden[70]は，ジブチル-(p,p')-エタン-(1,2)-ジフォスフィン酸及びジオクチル-(p,p')-エタン-(1,2)-ジフォスフィン酸による，抽出剤/4%ペンタノールを含むベンゼン/(H,Na)$ClO_4$1M系における3価のAm及びCmの抽出は，次の式によることを確かめた。

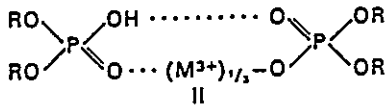
$$M^{3+}{}_{(aq)}+3H_2A_{(org)} \Leftrightarrow MH_3A_{3\,(org)}+3H^+{}_{(aq)} \qquad (34)$$

2種のTRUの分配係数は，有機相中の解離していない抽出剤濃度の3乗に比例する(図3.40)[70]。一方，水相中の解離していない抽出剤の一定濃度に対して補正した分配比($D/[H_2A]^3{}_{aq}$)は，水相の酸濃度の3乗に逆比例する(図3.41)[70]。

抽出される錯体の化学量論から研究されたジフォスフォン酸(I)は，2量体のモノ酸性モノ燐酸抽出剤と似た，酸性ジアルキル燐酸(II)のような挙動を示すと思われる。



I



II

他のクラスのジ燐酸抽出剤が，特にモノ酸性有機燐酸化合物が，同じ挙動を示すかどうか知ることは，興味あることである。

3.6. その他の酸性抽出剤及び溶媒

3.6.1. カルボン酸

3.6.1.1. 酪酸

酪酸によるCm(Ⅲ)とCf(Ⅲ)の抽出データーを，図3.42～図3.44に示した[71]。

3.6.2. スルフォン酸及びスルフィン酸

3.6.2.1. ジノニルナフタリンスルフォン酸

表3.16に，ジノニルナフタリンスルフォン酸によるAm(Ⅲ)の抽出データーを示す[72]。

von Dalen[73]の報告によれば，ジノニルナフタリンスルフォン酸は，ドデカン中で7分子のスルフォン酸と，56分子の水から構成されるミセル状で存在し，1M$HClO_4$からのAm(Ⅲ)の抽出は，次の式で示される。

$$Am^{3+}{}_{(aq)} + 7HA_{(org)} \Leftrightarrow AmA_3 \cdot 4HA_{(org)} + 3H^{+}{}_{(aq)}$$

3.6.3. フェノール

3.6.3.1. 8-ハイドロキシキノリン

0.1M-8-ハイドロキシキノリン/$CHCl_3$は，トレーサー量のAm(Ⅲ)を，pH＞5.3で，分配比＞1で抽出する[74]。lgDは，pH＝6.5までは，pHにたいして直線的に変化し，勾配は2である(図3.45[75])。pHが6.5以上になると，Dの値は変化しなくなり，pH7まで約100と一定の値に達する。勾配2のpH依存性は，$Am(NC_9H_6O)_2ClO_4$または加水分解したイオン種$Am(OH)(NC_9H_6O)_2$の抽出を示している；第2の解釈の可能性が高いとしている[76]。

3.7. オニウム化合物による抽出

3.7.1. アミン系抽出剤

3.7.1.1. 特徴と抽出機構

代表的なアミンとアンモニウム塩の置換基の数，商品名または略称，組成または構造式を表3.17に示した[77]。

超ウラン元素の抽出に用いられるアミン系抽出剤は，第3級アミンと第4級アンモニウム塩とにわけられる。第3級アミンと第4級アンモニウム塩との間には抽出機構に大きな差は無い。しかしⅣ価の超ウラン元素のように，酸濃度の高いところで陰イオン錯体を作る元素を抽出する場合と，そうでないⅢ価の元素を抽出する場合とでは，抽出機構は異なる。

3価のTRU元素の抽出は，酸濃度をかなり低くしなければ，分配比を大きくすることが出来ず，また塩析剤の添加が不可欠である。

第3相の生成は，芳香族希釈剤を用いる場合は問題ないが，脂肪族希釈剤の場合はアルコールの添加が必要である。Am(Ⅲ)の分配比は，アルコールの添加で小さくなる。分相時間が長いので，加温，界面活性剤などの添加が考えられている。耐放射線性も有機燐化合物より劣っている。種々のアミンのG値を表3.18に示した[78, 79]。

3.7.1.2. 構造と抽出性能との関係

アルキル基の違いによる，Eu及びAmの分配比を表3.19に示した[80]。Amの分配比はアルキル基の短いアミンの方が分配比は大きい。また側鎖のあるアミンの方が分配比は大きい。

第3級アミンと第4級アンモニウム塩との比較では，第4級アンモニウム塩の方が分配比が大きい。Aliquat336によるAm(Ⅲ)抽出の分配比は，TLAによる分配比の10～30倍である。しかしTRUとREとの分離を考えた場合には，その分離係数は第3級アミンの方が大きい(第3級アミンでは30～60，第4級アンモニウム塩では2～5)。

3.7.1.3. 抽出機構

分配比Dの，抽出剤R_4NX濃度cの依存性は，抽出錯体中の抽出剤と金属との割合を示す。$\partial \lg D/\partial \lg c = s$が成り立つと，$sR_3HNX_{(org)} + MX_{n\,(aq)} \Leftrightarrow (R_3HN)_sMX_{n+s\,(org)}$および$D = [(R_3HN)_sMX_{n+s}]_{(org)}/[MX_n]_{(aq)}$が得られる。第3級アミンによる3価のTRUの場合：

$$M(NO_3)^{2+}+2NO_3^-+2(R_3HNNO_3)=(R_3HN)_2M(NO_3)_5$$

$$s=2, n=3, X=NO_3$$

で表される。

3.7.1.4. 希釈剤の効果

表3.20に，硝酸Alamine-336とAliquat-336について，いくつかの希釈剤のAm(Ⅲ)の分配比に及ぼす効果を示した[81]。表3.20に示した希釈剤の効果は，$LiNO_3$-$Al(NO_3)_3$混合溶液から，Alamine-336によるAm(Ⅲ)とCm(Ⅲ)の抽出で報告された結果と類似している。第３級アミンと第４級アミンでは，効果が逆になっていることは興味あることである。最近の報告では，透電恒数と希釈剤のπ電子が，酸及び金属イオンの有機剤への抽出に，影響を及ぼすことがわかっている。希釈剤のこのような性質は，多分上記の状態に関係しているものと思われる。しかし希釈剤効果の逆転について，第３級アミン及び第４級アミン硝酸塩系に関して，説明できる十分なデーターはない。

3.7.1.5. 酸濃度依存性

図3.46及び図3.47に，Am(Ⅲ)のKdに及ぼす全硝酸濃度一定の場合における，硝酸濃度増大の影響を示した[81]。これらの図からAm(Ⅲ)のKdは，両アミン系について10^{-2}Mから10^{-4}Mの硝酸濃度内では，塩析剤の種類に関係なく一定であることがわかる。硝酸濃度が10^{-2}Mから1Mに上昇すると，Am(Ⅲ)のKdはそれぞれの場合急速に低下する。図3.46及び3.47並びに表3.20から，Aliquat-336硝酸塩は0.1M～10^{-4}MHNO_3濃度で，Am(Ⅲ)の抽出剤としてAlamine-336硝酸塩より優れていることがわかる[81]。

$HNO_3$1M付近では，第３級アミンと第４級アミンとの違いはほとんどなく，Am(Ⅲ)は抽出されない。Am(Ⅲ)のKdに及ぼす硝酸の大きな効果は，定性的に有機相への硝酸の同時抽出によって説明できる。

表3.21は，有機相中の硝酸濃度と，第３級アミン及び第４級アンモニウム硝酸塩とのモル比(硝酸塩/アミン＝1.0)を，２種の異なる塩析剤中の硝酸塩濃度の関数として示した[81]。表3.21並びに図3.46及び3.47は，抽出剤による硝酸の同時抽出とAm(Ⅲ)の抽出性の低下との間に，はっきりとした相関関係があることを示している[81]。硝酸サイクルにおいて，第３級アミン硝酸塩に抽出された，又は陰イオン交換樹脂に吸着された過剰の硝酸塩は，アミン又は樹脂の硝酸塩と水素結合$H(NO_3)_2^-$種を生成すると考えられる[82, 83]。同様な種が第４級アンモニウム硝酸塩と過剰な硝酸との間で生成する。従って，酸の10^{-2}Mから１Mの濃度における，Am(Ⅲ)の抽出性の低下は，有機相中のAm(Ⅲ)と

硝酸の硝酸イオンとしての競争によって説明することが出来る。Am(Ⅲ)Kdは10^{-2}から1M HNO_3の範囲で，数オーダー減少するので，有機相中の過剰の硝酸は，硝酸イオンに対してAm(Ⅲ)より高い親和力を持っている。

さらにAm(Ⅲ)ニトラト錯体と$H(NO_3)_2^-$の，第３級アミン及び第４級アンモニウムグループに対する，相対的な親和力は酸の効果を説明する重要な因子である。Müllerらは同時に，濃いLiCl溶液からのトリラウリルアミンによるAm(Ⅲ)の抽出における酸の効果は，有機相中へのHClの同時抽出によって説明することが出来る[84，85]。

3.7.1.6. 抽出剤濃度依存性

図3.48及び3.49は，Alamine-336及びAliquat-336硝酸塩濃度を関数とした，種々の塩析剤についてのAm(Ⅲ)のKdの変化を示した[81]。図3.50は，Cf(Ⅲ)と硝酸アルミ溶液を用いた，同様の研究結果を示した[81]。全ての測定は10^{-3}M硝酸を含む塩水溶液について行った。この酸濃度においてKdは，酸濃度に無関係である(図3.46及び3.47参照)。

図3.48，図3.49及び図3.50のデーターは，Am(Ⅲ)とCf(Ⅲ)に関する第３級及び第４級アミン系による抽出剤の依存性は，硝酸第２鉄-Aliqat-336硝酸塩システムの例外を除いて，ほぼそれぞれ２乗と１乗である[81]。Am(Ⅲ)とCf(Ⅲ)-Alamine-336硝酸塩システムの抽出剤依存性は，ある種のAn(Ⅲ)とLn(Ⅲ)イオンの$LiNO_3$溶液からの，TIOAによる抽出について報告された結果と一致している[86]。

図3.48，3.49及び3.50に示された抽出剤依存性は，簡単に解釈出来ない。整数でない種々のスロープのライン，例えばAlamine-336硝酸塩の1.9，Aliqat-336硝酸塩の1.1は，また図3.48，3.49及び3.50のデーターと実験誤差の範囲でよく一致している。さらに硝酸第２鉄塩系のスロープは，1.3に近く1ではない[81]。

多量体化した第３級及び第４級アミンが，抽出平衡に含まれていることは非常に確からしいとされている[87]。　またアミンの集合体の状態は，研究した全濃度範囲にわたって，一定ではないであろう。それ故，図3.48，3.49及び3.50のデーター[81]から，Am(Ⅲ)又はCf(Ⅲ)1分子あたりの，アミンの分子数及び有機相中の錯体の組成を求めることは出来ない。

第３級アミン及び第４級アミン硝酸塩について，単量体の状態を仮定すると，有機相中の錯体の組成を推測することが出来る。硝酸第２鉄系を例外として，図3.48および3.49に示された抽出剤依存性スロープを用いると，次の経験的な式の錯体を仮定することができる[81]：

$(R_3NH)_2Am(NO_3)_5$　　第３級アミンに対して

$(R_3CH_3N)Am(NO_3)_4$　　第４級アミンに対して

ここでRはオクチル又はデシルグループである。MarcusとAbrahamer[86, 83, 88, 89]は，濃い$LiNO_3$溶液と第３級アミンを含む有機相中で，Ln(Ⅲ)イオンと同様にAm(Ⅲ)の陰イオンニトラト錯体の存在を示すデーターを報告している。しかしながら先に示したように，この報告で研究した２つのアミン系では，おそらく上記の簡単な実験式より複雑であろう。さらに，Am(Ⅲ)イオンと塩析剤の陽イオンとの混合ニトラト錯体の生成の可能性を，否定することは出来ない。

3.7.1.7. 硝酸塩濃度依存性

図3.51及び3.52は，４種類の塩析剤の硝酸塩濃度の関数として，Alamine-336硝酸塩とAliquat-336硝酸塩についてのAm(Ⅲ)のKdの変化を示した[81]。

第３級アミンを用いたAm(Ⅲ)のKdは，硝酸濃度の変化に対して，第４級アミンを用いた場合よりもセンシティブであることは興味があり注目すべきである。それ故Am(Ⅲ)の抽出剤として，第３級アミンより第４級アミンが優れており，低硝酸濃度の領域でより優れている[81]。(Alamine-336硝酸塩の濃度は図3.47，図3.51及び図3.52において，Aliquat-336硝酸塩の濃度の1.5倍より大きいことに注意すべきである[81]。)

与えられた硝酸塩濃度における，Am(Ⅲ)に対する塩析剤の増加有効性の順序の検討は興味あることである。5N及び$7NNO_3^-$におけるAliquat-336硝酸塩及びAlamine-336硝酸塩については，順序はLi≒Mg＞Al＞Ca，$3NNO_3^-$においては，順序は第４級アミンについて，上に示した順序と同じである。しかしながら，第３級アミンでは$3NNO_3^-$の場合，順序はMg＞Al＞Li＞Caとなる。研究したアミンシステムについて，第４級アミンのみが$3NNO_3^-$において，Am(Ⅲ)の抽出に有効である。

種々のアルキルアンモニウム塩溶液による，$LiNO_3$又はLiClを含む溶液からの抽出における，Am(Ⅲ)の分配比を図3.53に示す[81, 90, 91]。トリラウリルアンモニウム塩酸塩(TLA·HCl)/トルオールによるAm(Ⅲ)の抽出の，塩化リチウム濃度$[LiCl]_{aq}$と塩化物イオンの活性度a±(Cl^-)の依存性を，図3.54に示す[90]。

またトリラウリルアンモニウム塩酸塩(TLA·HCL)/トルオールによる，6.3MLiCl，2.7M$CaCl_2$及び0.01MHCl溶液からの，いくつかのアクチニドとランタニドの抽出を，図3.55に示す[90, 92]。

表3.22に，0.5Mトリイソオクチルアンモニウム塩酸塩(TiOA·HCL)による(a) 8MLiCl/2M$AlCl_3$[93] (b) 11MLiCl[94]溶液からのAm(Ⅲ)の抽出における希釈剤の影響を示した。また，0.1MAliqat-336-チオシャネートによる，5MNH_4SCN溶液からのAm(Ⅲ)(及びCe)の抽

出を，表3.23に示した[95]。

第３章　参考文献

[1] ORNL-3627, 186 (1965)

[2] E.S.Gureev et al, Proc. 3rd Intern. Conf. Peaceful Uses At.Energy Geneva 1964, 10, 553, (1965)

[3] G.M.Coleman, NAS-NS-3058 (1958)

[4] L.L.Burger, J.Phys. Chem., 62, 590 (1958)

[5] T.V.Healy et al, Trans. Farady Soc., 52, 633 (1956)

[6] T.V.Healy et al, Rec. Trav. Chim., 75, 730 (1956)

[7] V.I.Zemlyanukhin et al, Radiokhimiya 6, 694 (1964)

[8] J.Goffart et al, Anal.Chim.Acta 46, 91 (1969)

[9] B.Martin et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 21, 97 (1961)

[10] T.Ishimori et al, J.At.Energy Soc.Japan 4, 837 (1962)

[11] ORNL-3496 (1963)

[12] G.Koehly et al, CEA-N-856 307 (1967)

[13] A.J.F.Blair et al, Jül-434-PC (1966)

[14] K.Watanabe et al, J.Nucl. Sci.Technol.[Tokyo] 1, 75 (1964)

[15] V.I.Zemlyanukhin et al, Radiokhimiya 3, 411 (1961)

[16] V.I.Zemlyanukhin et al, Radiokhimiya 4, 570 (1962)

[17] V.I.Zemlyanukhin et al, Radiokhimiya 4, 655 (1962)

[18] J.C.Sheppard, HW-81166 (1964)

[19] R.S.Kingslay, RL-SEP-518 (1965)

[20] R.S.Kingslay et al, ISO-AS-7 (1966)

[21] G.F.Best et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 12, 136 (1959)

[22] P.R.Gray et al, UCRL-2069 29 (1952) quoting results by D.F.Peppard et al

[23] D.A.Orth et al, Solv.Extr. Proc.Intern.Solvent Extr.Conf., The Hague 1971 1, 534

[24] K.A.Walsh, LA-1861 (1955)

[25] T.Sekine, Bull.Chem.Soc.Japan 38, 1972 (1965)

[26] J.Goffart et al, Anal. Chem. Acta 48, 99 (1969)

[27] ORNl-3627, 122 (1965)

[28] T.H.Siddall, J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 883 (1963)

[29] H.F.Ely et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 32, 3081 (1970)

[30] L.H.Jensen, CK-1512 (1944)

[31] V.M.Vdvenko et al, Proc. 2rd Intern. Conf. Peaceful Uses At.Energy Geneva 1958 17, 329 (1958)
[32] G.R.Howells et al, Proc. 2rd Intern. Conf. Peaceful Uses At.Energy Geneva 1958 17, 3 (1958)
[33] D.S.Stewart, CN-3905 (1945)
[34] D.R.Mackennzie, CRC-487 (1951), AECL-1787 (1951)
[35] V.G.Timoshev et al, Radiokhimiya 2, 419 (1960)
[36] L.Kuca, Collection Czech Chem.Commun., 27, 2372 (1962)
[37] C.T.Groot et al, HW-19303 (1950)
[38] J.Kooi, JENER-Pub-11 (1956):for part of the information see also Proc.1st Intern.Conf.Peaceful Uses At.Energy, Geneva 1955 Vol.7 309 (1956)
[39] J.Rydberg et al, Acta Chem. Scand., 11, 86 (1957)
[40] V.A.Khalkin et al, Radiokhimiya 5, 215 (1963)
[41] L.Burris, ANL-4329 (1957)
[42] H.W.Alter et al, KAPL-314 7, 20, 40 (1950)
[43] G.T.Seaborg, USP 2995588 (1961)
[44] D.G.Tuck, J.Inorg.Nucl.Chem. 6, 252 (1958)
[45] T.H.Siddall, J. Phys. Chem., 64, 1863 (1960)
[46] E.K.Dukes et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 28, 2307 (1966)
[47] T.H.Siddall, DP-541 (1961)
[48] V.S.Shmidt et al, Radiokhimiya 11, 593 (1969)
[49] C.E.Higgins et al, ORNL-870 (1951)
[50] J.Kennedy et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1601 (1964)
[51] N.B.Millié, Anal. Chim. Acta 42, 160 (1968)
[52] C.Keller et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 1121 (1969)
[53] D.Dyrssen et al, Acta Chem.Scand., 14, 1100 (1960)
[54] E.P.Horwitz et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 3225 (1969)
[55] E.P.Horwitz et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 31, 1149 (1969)
[56] V.N.Kosyakov et al "Separation of TRU Elements by Solution Extraction in Alkyl Phosphoric Acids" Paper given at Trans-plutonium Symposium, Argonne National Laboratory, Ill., May 1963 (Proceedings not Published)
[57] G. W.Masson et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 2271 (1964)
[58] D.W.Burch, ORNL-3482, 1/68 (1963);N.S.A. 17, Nr 40683 (1963)
[59] D.F.Peppard et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 4, 371 (1957)
[60] D.F.Peppard et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 7, 231 (1957)
[61] J.Ferraro et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 22, 285 (1961)
[62] G.W.Masson et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 967 (1962)
[63] G.S.Rao et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 887 (1966)

[64] D.F.Peppard et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 7, 276 (1956)
[65] C.G.Warren et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 12, 336 (1960)
[66] D.F.Peppard et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 10, 117 (1959)
[67] G.W.Masson et al, Nucl. Sci. Eng., 17, 247 (1963)
[68] P.zur Nedden:Tèse Univ.Liège
[69] ORNL-3651, 1/75 (1964); N.S.A., 19, Nr 7263 (1965)
[70] P.zur Nedden, Z. Anal. Chem., 247, 236 (1969)
[71] V.A.Bochkarev, Radiokhimya, 11, 341 (1969)
[72] P.K.Khopkar et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 30, 1957 (1960)
[73] A.van Dalen, RCN-141 (1971)
[74] C.Keller et al, Radiochim. Acta 5, 185 (1966)
[75] D.Feinauer et al, Inorg.Nucl.Chem.Letters, 5, 625 (1969)
[76] S.H.Eberle, KFK-281 81955)
[77] W.Müller et al, "Gemelin Handbuch der Anorganichen Chemie Ergänzungswerk zur 8 Auflage Band 21, Trans Urane, Teil D2, Chemie in Lösung Berlin-Heiderberg-New York", 325 (1975)
[78] R.M.Wagner et al, AECU-4053 (1958)
[79] R.M.Wagner et al, AECU-4054 (1959)
[80] P.K.Khopkar et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 43, 1035 (1981)
[81] E.P.Horwitz et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 2313 (1966)
[82] J.M.P.J.Verstegen, Trans. Farady Soc., 58, 1878 (1962)
[83] Y.Marcus et al, J.Phys.Chem., 68, 2230 (1964)
[84] W.Müller et al, EUR 2245e (1964)
[85] W.Müller et al, EUR 2169e (1965)
[86] Y.Marcus et al, J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1457 (1963)
[87] D.J.Lloyd et al, J.Phys.Chem., 68, 3120 (1963)
[88] I.Ibrahamer et al, IA-809 (June, 1963)
[89] I.Ibrahamer et al, IA-1014 (February, 1965)
[90] W.Müller et al, "H.A.C.Mckay et al, Solvent Extraction Chemistry of Metals, London, 233 (1966)"
[91] J. van Ooyen, "D.Dyrssen et al, Solvent Extraction Chemistry, Amsterdam, 485 (1967)"
[92] G.Duyckaers et al, EUR-426f (1963)
[93] R.D.Baybarz etal, ORNL-3185 (1961)
[94] F.L.Moore, Anal. Chem., 33, 748 (1961)
[95] P.Th.Gerontpulos et al, Radiochim. Acta 4, 75 (1965)

[96] A.M.Rozen et al, Atomnaya Energiya, 59, (6), 413 (1985)
[97] B.N.Laskorin et al, Radiokhimiya, 27, (2), 156 (1985)
[98] B.N.Laskorin et al, Radiokhimiya, 20, (4), 511 (1978)
[99] G.M.Chumakova et al, Radiokhimiya, 22, (2), 213 (1980)
[100] E.A.Filippov et al, Radiokhimiya, 22, (2), 237 (1980)
[101] A.M.Rozen et al, Radiokhimiya, 16, (5), 686 (1974)

4．組合せ抽出剤によるTRU元素の抽出：相乗効果と反相乗効果

4.1. 相乗効果

金属の溶媒抽出の論文には，[1～7]のレビューに見るように，２つの抽出剤の組合せによって，それぞれの成分の分配比から期待されるより抽出が強められる多くの例がある。この現象は最初にOak Ridgeの研究者等によって，酸性及び中性燐酸エステルの組合せにより，Uの抽出が強められることに基づいて相乗効果と名付けられた。[8, 9]
２つの抽出剤S_1及びS_2のある混合物の相乗効果(S.C.)は，Taube及びSiekerski[10]並びにIrving[5]によって定義された。

$$S.C. = \lg(D_{exp}/(D_{s1}+D_{s2})) \quad (1)$$

ここでDは金属の分配比を示す。また抽出の相乗効果(ΔD)を(2)式で定義する。[6]

$$D_{exp} = D_{s1}+D_{s2}+\Delta D \quad (2)$$

ここでS.C.とΔDは正の相乗効果があれば＞0。Oak Ridgeの仕事の何年か前に，多くの例が，特にキレートリガンド(HX)による金属の抽出で報告されている。そこでは過剰のキレート化合物が，非常に抽出性の高い複合化合物(二重化合物)，例えば$Sr(C_9H_6NO)_2 \cdot 2HC_9H_6NO$[11]及び$UO_2(HTTA)_2 \cdot HTTA$[12]，ここで$HC_9H_6NO$とHTTAは，8-ハイドロキシキノリンとテノイールトリフルオロアセトンをそれぞれ示している，$MX_m \cdot nHX$を生成する。

１つの例を1949年の文献[13]から引用することが出来る。それは，テノイルトリフルオロフセトンによる，Pu(IV)の抽出における代表的な相乗効果が，メチルイソブチルケトン(MIBK)を加えることによって起こった例が報告されている。

相乗効果が示された種々のシステムには大きな相違点があり，異なったメカニズムを含んでいる。一般に相乗効果は，有機相反応である：それは主として有機相中の相乗種の組成が，それぞれの抽出剤を単独で用いた場合に得られるものと，異なっているか又は，抽出剤の熱力学的活性度が影響される—即ちそれらの相乗的な抽出力は，個々の抽出剤の能力と異なっている。この章では相乗システムを６つのカテゴリーに分類する。第１のカテゴリーは，はるかに大きく最大のもので，酸性又は陰イオンと通常中性抽出剤を含んでいる。このカテゴリーは，a)酸性キレート剤と中性の溶媒和試薬および b)アルキル燐，カルボキシル又はスルフォン酸に，中性抽出剤を使用するものとに，さらに分類される。第２および第３のカテゴリーは，２つの酸性キレート剤及び２つの中性抽出剤を，それぞれ含むものであ。残りの３つのカテゴリーは，陽イオンプラス中性，

陽イオンプラス陰イオン及び陽イオンプラス陽イオン抽出剤をそれぞれ含むものである。残りの３つのカテゴリーは，陽イオンプラス中性，陽イオンプラス陰イオン及び陽イオンプラス陽イオン抽出剤をそれぞれ含むものである。

4.1.1. 酸性プラス中性抽出剤系

βジケトン，特にテノイルトリフルオロアセトン(HTTA)，のようなキレート酸を含むこれらのシステムは，最も多才で多数の１価，２価，３価及び４価の金属と，10^5の係数の大きな相乗係数を示すことがしばしばある。他のβジケトン，ベンゾイルアセトン，トリおよびヘキサフルオロアセチルアセトン，アセチルアセトン及びジベンゾイルメタンは，中性ドナー溶媒と大きな金属抽出相乗効果を示す。ある種の窒素キレート試薬，例えば８ハイドロオキシキノリン，キュプフエロン及び類似の化合物並びにニトロソフェノール及びニトロソナフトールは，同様に相乗効果を示すが，それほど効果は大きくない。中性ドナー抽出剤のなかでは，トリアルキルフォスフィンオキサイド，フォスフィネート，フォスフォネート，フォスフェート，アマイド，アルコール，ケトン，スルフォキサイド及びエステルは，ほぼこの順番で相乗効果が減少する。酸性成分が酸の場合，例えばアルキル燐酸の場合非常に低い相乗効果が認められ，含まれる金属の数も非常に小さい。生成された相乗付加体の安定度は，金属キレートと中性ドナーから生成した相乗付加体の安定度に比して非常に小さい。また，アルキル燐酸と中性ドナー歯一緒に反応する傾向を持っており，相乗システムを妨害する。これに反してキレート剤と中性溶媒との相互作用は非常に弱い[14]。またキレート剤は大部分，溶媒中では単量体であるのに反して，有機燐酸，カルボキシル酸は，通常２量体で，時には多量体として存在する。[3.5章 p17参照]

4.1.1.1. キレート剤－中性抽出剤系

ここでの相乗効果は，しばしば10^5のオーダーで，図4.1[15]にAm-HCl-HTTA-TOPOベンゼン系(TOPO＝トリ-n-オクチルフォスフィンオキサイド，HTTA＝テノイルトリフルオロアセトン)の代表的な例を示した。混合平衡定数K'_mは，金属イオンM　とmモルのキレート剤HXとの反応で，金属キレートMX_mを生成する反応から求めることが出来る。全体の相乗反応によって，混合平衡定数$K'_{m,n}$はnモルの中性ドナーSが関与して，付加体$MX_m \cdot {}_nS$を生成するときに求めることが出来る。有機相のみにおける金属キレートとドナー溶液との反応(相乗反応)は，$K'_{m,n}/K'_m$で示される生成定数$\beta'_{m,n}$を与える。この記号はIrving[5]とHealy[7]によって用いられた。一連の生成定数は，nが１より大きいとして得られる。多くの例の中に，混合相乗錯体が報告されている[7,16]。これらの錯体は，例えば硝酸あるいは過塩素酸のような，無機陰イオンA^-を含んでいる。相乗付加体$MX_{m-a}A_a \cdot nS$中の陰イオン置換の例は，$Np(TTA)_3NO_3 \cdot TBP$で，ここでa＝1及び$Pu(TTA)_2(NO_3)_2 \cdot TOPO$で，ここでA＝2である[16]。無機陰イオンを含む相乗付加体はわずかしか報告されていないが，金属キレートへの直接付加付加体の多くの例が報告され

ている。多くのβ-ジケトン付加体の平衡定数がTRU元素について計算されており表4.1に示した。類似のテノイルトリフルオロアセトン(HTTA)と硝酸を含む混合付加錯体を表4.2に示した。抽出される種の組成と生成定数を求める最も簡単で，最もよく用いられる方法は，トレーサー量のTRU金属(M)を用い，分配比(D_M)を[HX]，[H^+]及び[S]のうち２つを一定濃度とし，他の１つを変数とした関数として測定する方法である[15，16]。種の化学式を明らかにする他の方法は，赤外[17]，紫外[18]及びNMRスペクトルの研究[15～21]を含んでおり，Job'sのvariation法[22]がある。中性の有機燐化合物(S)は，このグループでは最も強力な抽出剤で，そのオーダーは塩基度が増すと増大し，金属塩の抽出効率のオーダーと似ている[15]。図4.2[22]は，テノイルトリフルオロアセトンと種々の相乗添加剤によるAm^{3+}の相乗抽出におけるこのオーダーを示した[2]。

抽出種の生成定数の比較において，比較の限界が明らかにされ[5]，特にこれらは希釈剤の効果によるものとされた。ある場合にはこれらの効果は図4.3に示すように実際に大きなものである。これらの希釈剤の効果は，反相乗効果の4.2.1節で検討する。
表4.1はTRU元素と溶媒ドナーの生成定数のシリーズを，最も強い抽出剤(フォスフィンオキサイド)から最も弱い抽出剤(ケトン)について示した。またそれぞれの場合の希釈剤を示し，希釈剤の変化による相乗生成定数β'_{mn}の異なる値を示した。表4.2にTRU元素に対する，１つの希釈剤からの混合生成定数についての，同様の情報を示した。初期には，実際上全てのβ-ジケトンの相乗効果に関する研究は，Healy[2，15，17，18]とIrving[5，16]との仕事のグループによるものであった。TRU元素の中で，これらのグループによって研究されたものは，Am(Ⅲ)，Cm(Ⅲ)，Pu(Ⅲ)，(Ⅳ)および(Ⅵ)並びにNp(Ⅳ)及び(Ⅴ)であった。Healy[15]は相乗種$AmX_3 \cdot 2S$を同定した。ここでHXはHTTA，SはTOPO，TBPO，DBBP，TBPおよびTPPで；また同じキレート剤について$CmX_3 \cdot 2S$が同定され，ここではSはTOPOとTBP(HTTA＝テノイルトリフルオロアセトン，TOPO＝トリオクチルフォスフィンオキサイド，TPPO＝トリフェニルフォスフィンオキサイド，DBBP＝ジブチルブチルフォスフォネート，TPP＝トリフェニルフオスフェート，TBP＝トリブチルフオスフェート)。全ての場合，ベンゼンの希釈剤であった(表4.1)。他の希釈剤シクロヘキサン，ヘキサン，四塩化炭素及びクロロフォルムがドナー溶媒TOPO，TBP及びTPPと共に用いられ，同じ種$AmX_3 \cdot 2S$及び$CmX_3 \cdot 2S$が含まれていた。Healy[15]はまたアルコール，ケトン，アミド，スルフォキサイドの相乗効果で，$AmX_2 \cdot 2S$，ここでS＝2-エチルヘキサノール又はメチルイソブチルケトンについて，シクロヘキサン及びベンゼン希釈剤の存在下で確認している。限られた相乗効果がTBPについて，8-ハイドロオキシキノリンとキュプフェロンを，テノイルトリフルオロアセトンの代替として使用した場合について報告している。全ての場合について，HealyはTRU元素を希薄HCl溶液から抽出し，混合相乗種の記録はいずれの場合にもなかった。他方IrvingとEdgington[5，16]は，希薄硝酸を用いてテノイルトリフルオロアセトンをキレート剤，トリブチルフォスフィンオキサイド(TBPO)及びトリブチルフォスフェート(TBP)を相乗中性ドナー溶媒として用いて，硝酸を含む多くの混合相乗付加体を認めている(表4.2)。Pu^{3+}とAm^{3+}は，$MX_3 \cdot 2S$のみが生成された。ここでSはTBP。より塩基性の強いドナー溶媒TBPOは，混合付加体$AmX_2NO_3 \cdot 2TBPO$を生ず

る。混合付加体はPu^{4+}とNp^{4+}について得られている。これらは両ケースで類似の種である；MX_4，$MX_3(NO_3)\cdot TBP$，$MX_3(NO_3)\cdot TBPO$及び$MX_2(NO_3)_2\cdot 2TBPO$。さらに塩基性の強い溶媒TBPOのみがジソルベートを生成し，第２キレート分子を排除する。Np(V)はテノイルトリフルオロアセトン(HTTA)のみと$NpO_2X\cdot HX$又は$HNpO_2X_2$を生成する。トリブチルフォスフェート(TBP)の添加により$NpO_2X\cdot HX\cdot TBP$又は$HNpO_2X_2\cdot TBP$を生成する。Pu(Ⅳ)は単純な付加体$PuO_2X_2\cdot TBP$を生成する。関根とDyrssen[24]は，３価の金属と２つのドナー溶媒とで生成する，テノイルトリフルオロアセトン付加体($MX_3\cdot 2S$)の試験を行い，第１付加体ステップ($MX_3\cdot S$)について考察した。彼らはLETAGROP VRIDコンピュータープログラム[29，30]を用いて，一般の最小自乗法によってリファインした，正確なカーブフィッティング法[27,28]を用いた。

この方法によって，$AmX_3\cdot S$と$AmX_3\cdot 2S$について生成定数を求めた。ここで，XはTTAで，SはTBP，DBSO及びMiBK(表4.1)；(DBSO＝ジブチルスルフォキサイド，TBP＝トリブチルフォスフェート，MiBK＝メチルイソブチルケトン)。Schweizer[25]，並びにKeller及びSchreck[26]はこの研究を継続し，第１ステップ($AmX_3\cdot S$)と第２ステップ（$AmX_3\cdot 2S$)の生成定数を求めた(表4.1)。ここでHXは一連のβジケトン(テノイルトリフルオロアセトン(HTTA)，2-フロイルトリフルオロアセトン，及びベンゾイルトリフルオロアセトン)及びイソプロピルトロポロン，またここでSは３つのメチルブチルケトン(n-，i-又はt-ブチル)のうちの１つである。他の研究者が，生成定数については触れないで，相乗系について言及している。Taube[31]は，Pu(Ⅳ)のHTTAとTBPの混合物による種々の硝酸濃度からの抽出で，正の相乗効果を認めているが，Pu(Ⅳ)については非常に弱い相乗効果しか記録していない。IrvingとEdgington[16]は，Pu(Ⅳ)について同じ系で簡単な付加体$PuO_2X_2\cdot S$を抽出する場合に，非常に強い相乗効果を得ているが，一方Pu(Ⅳ)の混合付加体$PuX_3(NO_3)\cdot S$としての抽出における相乗効果は弱い。これらの著者がPu(Ⅳ)の抽出の相乗抽出で，Taubeより大きな効果を得た１つの理由は，彼らが希釈剤として，これらの系で効果が小さいとして知られている[15]クロロフォルム又はベンゼンの代わりにシクロヘキサンを用いたことである。Np(V)の多くのキレート剤による抽出のシリーズで，ZolotovとAlimarin[32]は，溶媒の役割について検討している。彼らはネプツニルテノイルトリフルオロアセトンはアルコール(イソブチル，n-ブチル，イソアミル及びヘキシルアルコール)中に，例えば，pH9においてもほとんど金属イオンを抽出しないベンゼンまたはクロロフォルムのような不活性な希釈剤中より，よく抽出されることを示した。ケトン(シクロヘキサノンおよびメチルエチルケトン)は，ネプツニウムの抽出がアルコールに比して劣るが，エステル(エチル及びアミルアセテート)並びにエーテルより効果的である[32]。これらの結果は，Am(Ⅲ)の相乗抽出の類似の研究結果とよく一致している[15]。ZolotovとAlimarin[32]はまた，ネプツニウムはキレート試薬，8-ハイドロキシキノリン，キュプフェロン及びアセチルアセトンによって，アルコールの存在で，抽出されることを見出した。またニトロソナフトールにより，アルコール及びケトンの存在下で，抽出されることも見出した。これらは代表的なキレートプラス中性ドナーによる相乗抽出の例である。このニトロソナフトール/イソアミルアルコール，pH9における

相乗抽出は，最近NpのFPからの分離法として推奨されている[33]。ジベンゾイルメタンもまた，強力なドナーTBPとTOPOの存在で，相乗的にAm(Ⅲ)を抽出することがわかっているが，抽出の増加は少ない[34]。Beran[35]は，２塩基酸，3-ニトロ-p-クレゾールスルフォネートを用いて，Pu(Ⅳ)とキレートを生成させ，相乗的にTBPにPuX_2·3TBP錯体として抽出している。この酸は通常水相に，より可溶性であるが，TBPにH_2X·3TBP錯体として抽出される。最近[36]，キレート剤1-フェニル-3-メチル-ベンゾイル-ピラゾロン-5(PMBP)が，相乗的に中性ドナー溶液と共に単純な又は混合錯体，MX_3·2S，ここでSはTBP及びTOPO，並びに$MX_2(NO_3)S$，ここでSはTOPOとして，3価のAm，Cm及びBkを抽出するのに用いられている。ドナーとして用いられるアルコール(イソアミル，n-ブチル及びベンジルアルコール)は，MX_3·nS錯体を生成し金属キレート抽出に大きな相乗効果を持っているが，それらの相乗効果は中性燐化合物TBP，TOPO及びTBPOにくらべてかなり小さい。この系にはまた大きな希釈剤効果も存在する。相乗系M(Ⅲ)/PMBP/TOPOは，Am(Ⅲ)をAm(Ⅵ)に酸化し，ついで相乗的に抽出されないAm(V)に還元することにより，AmとCmを分離するのに効果的に用いられている。分離係数D_{Cm}/D_{Am}は$4X10^3$に達する。

キレート及び中性付加体の安定度

多くの因子がキレートの生成とそれらの付加体の生成に影響を及ぼす。アメリシウムについて示したように(表4.1)相乗効果の大きさは，中性溶媒のドナー又は塩基度の強さと共に増加する。すなわちケトン＜アルコール＜フォスフェート＜フォスフォネート＜フォスフィネート＜フォスフィンオキサイドの順である。立体障害が時にはこれらの付加体に影響を与える。希釈剤の性質は他の重要な因子である；希釈剤の極性が低いほど相乗効果は大きい。もとの相乗効果より大きい希釈剤効果の例としては，TBPはベンゼン中のAm-テノイルトリフルオロアセトンの抽出を500倍増強するが，この倍率はシクロヘキサンに変えると10^6となる(図4.1)。キレート酸の効果については，多くの例が報告されている。強いキレート剤は強い金属キレートを生成し，それが相乗配位子を付加する傾向を弱めることになる；同様に弱い金属錯体は，強い相乗付加体を生成する。最終的に，金属のイオン半径の増加は，付加体の相乗効果の増大をもたらす。これらの因子は，TRUシリーズだけでなく多くの金属グループに応用することができ，多くの著者によって検討されている[3，5～7，15，24，31，32，37および38]。

相乗付加体の構造

付加配位子(S)が，相乗種の金属と直接結合する3つの確からしい方法がある：a) 配位数をふやさないで水の置換による。ここでは金属は配位的には飽和していない。b) 配位数をふやさないで，キレートリングを開くか，キレート配位子が単座配位となることにより，又は硝酸塩のような無機イオンが，キレート分子と置換することによって，金属は配位的には飽和している。さらにc) 配位数の増加のみ，又はそれにプラスして，無機イオンがキレート分子と置換する。金属キレートは通常水和しており，そこに

は配位的には不飽和の金属が含まれており，相乗体(S)の付加によって，Sが水和している水と置換されることによってキレートをより疎水性にする。金属キレートリングはそのまま残り，$MX_m \cdot pH_2O$種は段階的に$MX_m \cdot nS$に変化することが，赤外で確かめられている[18, 39, 40]。この事実をサポートするものとして，テノイルトリフルオロアセトン(HTTA)とTBPを含むヘキサン溶液の，水の含有量のみが，金属を加えた時にかなり減少することが知られている[2, 17]。そこでは，金属は配位的には，6配位の3価及び8配位の4価のアクチニドのように，キレート陰イオンのみによって飽和されており，2つの可能性が付加体種の構造として示唆される。HealyとFerrars[2, 17]は，赤外線の測定結果から1つあるいはそれ以上のキレートリングが開いて，2座配位リガンドと同様に，単座配位となると示唆している。このことは他の何人かの研究者によって支持されている[20, 41, 42]が，他の研究者は疑問としている[16, 43]。これはもし，テノイルトリフルオロアセトンが単座配位子として作用するとすれば，かなりのキレートエネルギーのロスが生ずるということを根拠としている。IrvingとEdgington[16]は，3価のアクチニドの配位数は，中性ドナー配位子を受け入れることにより，β-ジケトンの2座配位構造，$AmX_3 \cdot 2S$を保ったままで，8に増加することを提案している。彼らはまた，3価及び特に4価のアクチニドを含むいくつかの系において，1つあるいはそれ以上のキレート剤分子が，単座配位の硝酸塩と置換し，$AmX_2(NO_3) \cdot 2S$及び$PuX_3(NO_3)_2S$のようになると提案している(表4.2)。このようにして，中性分子Sが直接金属に結合することができるとしている。Newman[23]は，配位子Sは直接キレート配位子に結合することができるが，金属とは結合しないと提案した。この提案は与えられた抽出剤と希釈剤に対する有機相の相乗反応の生成定数β'_{mn}が一連の金属について一定であることにもとずいている。もし，Sと金属との間に結合があるとすると，β'_{mn}の値により多きな差を期待することができる。より多くのデーター(表4.1)は，金属のより広い範囲にわたってβ'_{mn}はかなり大幅に変化するであろうことを示している。Newmanは，Irvingへの私信[5]で今はこの仮説を取下げ，彼のその後の仕事から，Sが直接金属と結合するのが最も確からしいとしている。他の相乗システム[39, 43]から，配位子が直接金属と結合しているという多くの証拠がある。

4.1.1.2. 有機燐酸塩－中性抽出剤系

相乗抽出のタームが最初に溶媒抽出に導入されたのは，オークリッジの研究者によってであり，ジアルキル燐酸+中性有機抽出剤によるウランの抽出の増大が報告されており，その効果はウランに限られていると考えられていた。その後多数の他の金属に適用できることがわかったが，このシステムは，一般に相乗効果がキレート系で得られるより低く，効果は通常10倍から100倍のオーダーである。相乗効果がある場合でも，相乗剤Sの濃度を増すと，しばしば反相乗効果がでて来る。これは酸(HX)とSとの間に錯体を生成するためであり，4.2.2章で検討されている。ジ(2-エチルヘキシル)燐酸(HDEHP)プラストリブチルフォスフィンオキサイド(TBPO)及びトリオクチルフォスフィンオキサイド(TOPO)のようなフォスフィンオキサイドによる，硫酸水溶液からのPu(IV)の相乗抽

出と硝酸溶液からのPu(Ⅳ)とPu(Ⅵ)の相乗抽出は，Blakeと共同研究者等[9]によって1959年に報告されている。すぐ後でTaube[31]はジブチル燐酸(HDBP)とトリブチル燐酸(TBP)の混合物によるPu(Ⅳ)の抽出で，正の相乗効果を報告している。最近Kuca[48]は，硝酸溶液からの，ジブチル燐酸(HDBP)プラストリヘキシルフォスフィンオキサイド(THPO)によるPu(Ⅳ)の，$Pu(NO_3)_2 \cdot 2DBP \cdot THPO$の構造式の，混合ニトラト錯体の相乗抽出及びその抽出定数$\lg K = 15.0 \pm 0.6$を報告している。Zangen[49]は，ジ[p-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル]燐酸とジブチルブチルフォスフォネート(DBBP)の混合物による，Am(Ⅲ)とCm(Ⅲ)の塩酸溶液からの抽出で，それぞれ4及び2倍の相乗効果を報告している。DBBPをトリオクチルフォスフィンオキサイド(TOPO)と置換すると，わずかにこの相乗系数が上昇し，Am(Ⅲ)に対して約5となる。抽出されたAmとCmの種は，$M(XHX)_3 \cdot S$の形をとると報告されている。さらに最近のAm(Ⅲ)とCm(Ⅲ)の抽出に関する論文によれば，Zangen[49]は硝酸からわずかな相乗抽出を報告しており，相乗系数はジ[p(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル]燐酸プラスTBPで，それぞれ約2及び9としている。いくらか小さい係数がHDEHPプラスTBP混合物について得られている。3価のアメリシウム種は，同様に$Am(HXH)_3 \cdot S$と，また6価の種は$AmO_2(HXH)_2 \cdot S$と報告されている。

抽出機構と燐酸付加体の構造

これらの系の抽出機構は，数人の著者によって論議されており，多数の研究者がウランを含む系について研究している。要約すると2つの異なった示唆が出されている；1つは，中性ドナーの付加が金属/酸種に対しておこるとする機構と，他の1つは，この種がSによって部分置換されるという機構である。ジアルキル燐酸は，最も普通の溶媒中では2量体として存在し，低い金属濃度では，すべてのTRUの研究に用いられたように，抽出種は$M(XHX)_m$で，2量体の酸は一方だけがイオン化されている[50～52]。中性溶媒Sの付加により，より抽出されやすい種$M(XHX)_m \cdot nS$を生成し，抽出力が大きくなる。このシステムにおけるORNLの新しい研究[8, 9]は，この機構をU(Ⅵ)に対して示唆し，後にBaes[1]及びZangen[53]によって支持された。同様の機構をPu(Ⅳ)に対して期待することができる。Am(Ⅲ)とCm(Ⅲ)についてのZangenの研究によれば，$(HX)_2$に対して3乗の依存性を，またSに対して1乗の依存性を示すことから，抽出種は$M(XHX)_3 \cdot S$と考えられる。Kennedy一派[54]及びDyrssen一派[55]の研究によれば，置換機構と置換プラス付加機構を示唆しているが，実験結果は全体的に正の相乗効果に対して付加機構を示しており，この機構がエネルギー的により好ましいとしている。Blake[9]及びBaes[1]は，ウラニル相乗種の構造は，金属の配位数の7への増加を含んでおり，中性配位子Sが直接金属と，そのP→Oグループを通して結合していると考えられている。Pu(Ⅵ)種についてもまた同様の構造を考えることができる。上記の著者等は，代替案として，Sが水素結合により燐酸のOHグループの1つと結合していると示唆している。ZangenのAm(Ⅲ)の相乗効果の研究によれば，中性配位子-直接金属結合を支持している[49]。

4.1.2. 酸性プラス酸性抽出剤系

このタイプの相乗効果は，文献には多くの例はないが，Srの抽出力の増加[11]が，過剰のキレート試薬による$SrX\cdot 2HX$によって，またウラン[12]について，$UO_2X_2\cdot HX$によって，ここでHXはそれぞれ8-ハイドロキシキノリン及びテノイルトリフルオロアセトン(HTTA)，25年以上前に報告されている。NewmanとKlotz[59]は，$AmX_3\cdot HX$の生成を報告しており，ここでHXはHTTAで，$\lg K=0.75\pm 0.05$(K=生成定数)である。

4.1.3. 中性プラス中性抽出剤系

前節と同様に，文献から引用できる例は，2つの酸素ドナーを持った溶媒が，多くの金属の抽出力を上昇させる，相乗組合せが報告されているが，TRUに関するものはない。これらの相乗抽出の機構は，あまりはっきりしていない。

4.1.4. 陽イオンプラス中性抽出剤系

Taube[31]は，トリオクチルアミン(TOA)とTBP混合物によるPu(Ⅳ)及びPu(Ⅵ)の抽出において，弱い相乗効果を報告している。Ihle[56]はまた，$LiNO_3/HNO_3$水溶液からのAm(Ⅲ)，Cm(Ⅲ)Pu(Ⅲ)及びPu(Ⅳ)の抽出において，正の小さな相乗効果を報告している。しかしながらBac[57]によれば，トリラウリルアンモニウム硝酸塩及びTBPのキシレン溶液によるPu(Ⅳ)の抽出において，相乗効果は認められなかった。彼の報告によれば，全Pu(Ⅳ)の抽出は，2種類の個々の抽出剤から期待される抽出力を単純に加え合わせたものであったとしている。この研究はKolarikら[58]によって拡げられた。彼らはPu(Ⅳ)の抽出において，トリラウリルアンモニウム硝酸塩プラスTBP及びトリラウリルメチルアンモニウム硝酸塩プラスTBPに希釈剤としてヘキサン及びトルエンを用いた。彼らの結果は，Bac[57]の結果と一致するものであった。また有効な相乗効果について報告している著者はいない。もし第3級又は第4級アンモニウム硝酸塩-中性有機燐酸化合物系において，何等かの相乗効果があるとしても，それは非常に小さいものと思われる。

4.1.5. 陽イオンプラス陰イオン抽出剤系

Taube[31]によれば，HNO_3及びH_2SO_4水溶液からトリ-n-オクチルアミン(TOA)とジブチル燐酸(HDBP)の混合物による抽出で，Pu(Ⅳ)のわずかな相乗効果が認められているが，Pu(Ⅵ)については相乗効果は認められていない。彼は反応機構として，中央の金属イオンMと結合している無機陰イオンが，ジブチル燐酸アニオン(X^-)によって置換され$S^+MX_x^-$を与える。ここでS はアンモニウム陽イオンを示している。また彼はもしテトラブチルアンモニウム硝酸塩のような第4級アミン塩が，第3級アミンの代わりに陽イオン抽出剤として用いられた場合には，上記の機構によって生ずる相乗効果はないと述べている。希塩酸からのAm(Ⅲ)の抽出において，キレート剤テノイルトリフルオロアセトン(HTTA)

を，TOAと組み合わせることにより，Newman及びKlotz[59]は$>10^3$の相乗効果を得ている。彼らは，Am-テノイルトリフルオロアセトネートと，３つの種，R_3N-HCl，R_3N·HX及びR_3NHCl·HXとの有機反応によって，いずれも同じ生成定数($\lg\beta'_{3,1}=5.03\pm0.20$)を持つ，$AmX_3$·$R_3N$-HCl，$AmX_3$·$R_3N$·HX及び$AmX_3$·$R_3NHCl$·HXがそれぞれ生成することにより，相乗効果が生ずることを明らかにした。与えられた理由から，全ての３つの相乗生成物中で，アミンは直接金属と結合していると考えられる。Puzic及びMaksimavic[60]は最近，HNO_3水溶液からテノイルトリフルオロアセトン(HTTA)とトリール-ラウリルアミンオキサイド(TLAO)のベンゼン溶液を用いた，Pu(Ⅳ)の抽出における相乗効果について報告している。混合付加体，$Pu(TTA)_3NO_3$·TLAOが生成し，その平衡定数は$\lg K_4'=6.04$，$\lg K'_{3,1}=8.06$及び$\lg\beta'_{3,1}=2.02$と報告している。定数の導出については，4.1.1.1.を参照。

4.1.6. 陽イオンプラス陽イオン抽出系

Taube[31]は，HNO_3水溶液からのトリオクチルアミンとテトラブチルアンモニウム硝酸塩との混合物の，ベンゼン又はクロロフォルム溶液による，Pu(Ⅳ)の抽出に及ぼす非常に弱い効果について報告している。Kraak及びBac[61]は，HNO_3水溶液からのトリラウリルアミン及びトリラウリルメチル硝酸塩混合物の，ドデカン/オクタノール希釈剤溶液によるPu(Ⅳ)の抽出において，わずかな相乗効果を得ている。彼らはまたトリラウリルメチルアンモニウム硝酸塩と，ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウム硝酸塩混合物のキシレン/オクタノール希釈剤溶液を用いた，Pu(Ⅳ)抽出におけるわずかな相乗効果について観察している。彼らは中性$Pu(NO_3)_4$が，会合している抽出剤と反応すると推定している。Pu(Ⅳ)イオンの６配位は，期待されるダイマーの端末のニトログループで完成されている。混合ダイマーを含む金属錯体が，相乗効果を生むと考えられている。

4.2. 反相乗効果

4.2.1. 酸性キレート試薬プラス中性抽出剤系

Healyと共同研究者等[15，62]は，Am(Ⅲ)-テノイルトリフルオロアセトン-S系において，10^{-2}以上10^{-1}M中性溶媒Sでは，Sに対して２乗の依存性を示す相乗効果を認めた。この濃度以上では，添加したSが逆の効果を抽出に及ぼし，0.5M以上ではSに対して-4乗の依存性を示す，強い反相乗効果が認められた。これらの効果は，フォスフォネート，アミド，アルコール及びケトンによって，1，2，3及び4価の金属について示された。この効果を生ずる過剰な配位子Sの役割は相互に関係があり，１つの配位子によって相乗効果のビルドアップは，他の配位子によって破壊され，中性配位子のパワー依存とは独立している。不活性希釈剤は，同様な反相乗効果を示す；CCl_4，ベンゼン又は$CHCl_3$をシクロヘキサンと置換すると，Am(Ⅲ)-HTTA-S系では大きな反相乗効果を示し，同様に-4のパワー依存性をもっている。Myasoedovら[36]は，Am(Ⅲ)，Cm(Ⅲ)及びBk(Ⅲ)の，キレー

ト剤1ーフェニル-3-メチル-4-ベンゾイルピラゾロン-5(PMBP)と中性ドナーTBP及びTOPOによる相乗抽出において，過剰のドナーは反相乗効果を示すことを報告している。彼らはまた，相乗系Am(Ⅲ)-PMBP-TBPにおけるAm(Ⅲ)の抽出に，種々の炭化水素希釈剤の大きな効果を認めている。これらの希釈剤の効果は，Am(Ⅲ)-HTTA-TBP系[15, 62]で得られたこれらの効果と同じオーダーである。Sekine及びDyrssen[24]は，HTTAと中性ドナー溶媒によるAm(Ⅲ)の抽出における希釈剤の効果について報告している。M^{n+}-HTTA-S系の反相乗効果の機構は，Healyら[12, 15, 62]，Liら[64]及びDyrssen及びPetkovic[63]によって研究されている。Healyは，金属キレート抽出における不活性希釈剤の反相乗効果と，中性ドナーの反相乗効果の両方について研究し，それらの効果が，水の取り込みと共に増加していることを示した。これらの溶媒の水の溶解度は，反相乗作用が増加すると共に増大する。即ちシクロヘキサン，ヘキサン，C_6H_6，CCl_4，$CHCl_3$，メチルイソブチルケトン(MIBK)，2-エチルヘキサノール及びTBPの順に増大する。紫外線吸収スペクトルは，同じオーダーのHTTA·S相互作用のピークの高さの増加を示している。多量のTBPをHTTA又は湿った有機溶媒中の金属キレートに加えると，通常のHTTAのエノル型のスペクトルがケトハイドレート型スペクトルに変り，水とTBP途の間の直接競争を示している。ケトハイドレートスペクトルは，おそらく結合した水を含んでおり，また結合したTBPも含んでいる。Healyは反相乗効果は，エノル型の濃度が減少し，ケトハイドレート型の濃度が上昇することにより，TTA の活性度の減少によっておこることを示唆している。このような方法で，相乗金属-キレート系における反相乗効果は，過剰の相乗剤，または他の相乗剤，または高い水の溶解度をもった不活性希釈剤の添加によっておこる。この理論は，Liら[64]によって支持された。彼は，相乗金属キレートは反相乗効果によって破壊され，$HX(H_2O)_2S_2$種を生成すると考えている。ここでHXはキレート剤を表す。Myassedovら[36]は，M^{3+}/1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイルピラゾロン-5/S系において，それらの相互作用の結果，効果的な試薬の濃度を低下させるのは，反相乗作用によるとしている。彼らはまた大きな希釈剤効果を，希釈剤の極性の変化によるものとしている。Dyrssen及びPetkovic[62]は，相乗剤Sの活性度が，希釈剤の変化と共に変ることを示唆し，トリプロピル燐酸の分配が，水とCCl_4との間と，水と$CHCl_3$との間において，かなり異なることを示している。Sekine及びDyrssen[24]は，これらの分配データーを用いて，いくつかの相乗平衡定数の計算において，希釈剤の効果を消去できることを示している。

4.2.2 有機燐酸プラス中性抽出剤系

Blakeら[8]は，M(Ⅳ)-HX-S系において，ここで，HXはジ(2-エチルヘキシル)燐酸(HDEHP)で，過剰のTBP，DBBP，TBPO及びTOPOによる，相乗効果の抑制を最初に報告している。その後，Peppardら[65]は，Np(Ⅳ)-モノ(2-エチルヘキシル)燐酸(H_2MEHP)-トルエン系におけるNp(Ⅳ)の抽出について，大きな反相乗効果を報告している。TBPをこの系に加えることにより，10^5倍Npの抽出を低下させる。これらの研究者はまた，2塩基性モノ[p-(1,1,3,3-テトラメチルブチル-フェニル]燐酸による抽出において，2-エチルヘキ

サノールを添加すると，Am(Ⅲ)の抽出力が50倍低下することを報告している[66]。彼らはまた，HDEHPによるCf(Ⅲ)/Cm(Ⅲ)の分離に，トリ(2-エチルヘキシル)燐酸(TEHP)を使用している。この方法は，加水分解によって生成し，分離を妨害するH_2MEHPの介在を防止するようにデザインされている。TEHPは，H_2MEHPによるCf^{3+}及びCm^{3+}の抽出に，反相乗効果を持っており，効果的に２塩基酸を不活性化する。この効果は最近[67]，HDEHP/ジエチルベンゼンによるPu(Ⅳ)，Cf(Ⅲ)及びCm(Ⅲ)の分離に用いられている。Pepperdのグループ[66]は，Am(Ⅲ)，Cm(Ⅲ)の抽出にH_2MEHP及び反相乗剤n-デカノール，TBP及びTOPOを用いてさらに研究を進め，非常に大きな効果を見出した。Taube[31]は，Pu(Ⅵ)とPu(Ⅳ)のモノ(トリメチルノニル)燐酸とTBPによる抽出で，わずかな反相乗効果を報告している；彼はまたPu(Ⅳ)-HDBP-TBP系において，反相乗効果を報告している。大きな反相乗効果が，Szabo[68]によってHDBP+TBPによるAm(Ⅲ)の抽出において見出された。同様の効果が，Zangen[49]によってHDEHPとn-オクチルフェニル燐酸+TBPに対して，Am(Ⅲ)及びAm(Ⅵ)の両方について同様の効果が見出されている。彼は反相乗効果のパワー依存性として，TBP濃度をベースとしてAm(Ⅲ)に対して-2，Am(Ⅵ)に対して-1を得ている。彼はまた，ジ[p-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-フェニル]燐酸+DBBP及びジ[p-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-フェニル]燐酸+TOPOによるAm(Ⅲ)の抽出で，反相乗効果のパワー依存性で，中性ドナー溶媒をベースにして-2を得ている。

これらのシステムにおける反相乗効果の機構は，まだ最終的に確立されていない。キレート剤+ドナー溶媒と違って，有機燐酸(HX)は1つ又はそれ以上の会合種のドナー溶媒Sと錯体を生成する。この相互作用はしばしば，金属の燐酸による相乗または反相乗抽出において，決定因子となるる。この強い相乗作用は，２量体の燐酸$(HX)_2$の単量体化によって，HX·S種を生成した時におこる。２量体の安定度が希釈剤に依存する[1，69，70]ため，HX·Sの安定度は希釈剤に依存する[1，55，70]。また，会合定数の値はこれらの著者によって，種々の希釈剤中におけるHX·S種について報告されている。BakerとBaes[71]は$(HX)_2$·S種の生成を示唆し，その会合定数を求めており[1，53，55]，さらにLiemとDyrssen[55]はHX·2S種を報告している。反相乗反応において，過剰のSは構成要素との間に競争反応をおこし，相乗種$M(XHX)_mS_n$以外の種が抽出される。$(HX)_2$に対する金属イオンとSとの競争は，最初に$(HX)_2$の単量体化がおこりMX_mを生成し，これが$M(XHX)_m$ほど抽出性ではない。Sの濃度がさらに高くなると質量作用により，$MA_{m-p}S$の生成量が増加する。ここでHAは無機酸であり，例として$Pu(NO_3)_4$·2S[49，69]を挙げることができる。反相乗剤を添加すると，水相における抽出される酸の濃度の低下が見られる，即ちその熱力学的活性度が低下することが知られている[71]。Mikhailovら[72]は，添加したTBPとn-オクタノールが，ベンゼン及びヘプタン中のHDBPの熱力学的活性度に及ぼす影響について研究している。彼らはこれらの効果を，Sを添加した場合の金属抽出の反相乗低下と関係づけている。彼らはn-オクタノールはTBPより強い反相乗効果を持ち，両方の反相乗剤はベンゼンよりヘプタン中の方が作用が強く，この事実は対応するHDBPの活性度の低下と一致している。彼らはSを加えた時のこのHDBPの活性殿低下は，反相乗効果の主要な原因であると考えている。彼らはまた抽出された塩の活性度定数の

増加は，Sの添加による有機相中の水の含有量の増加によるものであり，その効果は全体の反相乗効果に対して，マイナーな寄与しかしないと云っている。モノアルキル燐酸(H_2X)+中性ドナー溶媒は，系から両抽出剤を効果的に除く，会合生成物を生成する。このようにして金属の抽出は減少する。H_2Xによる金属の抽出は，使用した希釈剤に強く依存する。抽出は，非極性炭化水素にくらべて極性アルコール又はクロロフォルムの場合，数オーダー低下する。これはH_2X酸のモノマー/ポリマー平衡の効果によるものである。Peppardらは，等圧及び氷点法並びに赤外スペクトルデータによって，モノ(2-エチルヘキシル)燐酸(H_2MEHP)に，反相乗TBP及びn-デカノールの添加の効果を研究している[73]。彼らはTBPと2量体酸錯体$2H_2MEHP\cdot TBP$及びn-デカノールと単量体酸錯体$H_2MEHP\cdot 2ROH$を見出している。これらの錯体は，効果的に酸のOHグループの効果的なブロッキングによって反相乗効果の原因になっており，アルコールがより大きな効果を持っている。これは見出された反相乗効果によって支持された[65，66]。

4.2.3 陽イオン性プラス中性抽出剤系

Kolarikら[58]は，トリラウリルアンモニウム硝酸塩プラスTBP及びトリラウリルメチルアンモニウム硝酸塩プラスTBP混合物の，ヘキサン及びトルエン溶液の硝酸水溶液からの，Pu(Ⅳ)の抽出に及ぼす効果について研究した。彼らはかなりの反相乗効果を見出したが，研究した濃度において，試薬はPu(Ⅳ)の抽出に対して殆どまったく独立しているように寄与した。抽出の低下は，TBPの存在下でアミンの抽出種の活性度定数が低下することで説明される。この反相乗効果は，TBPの濃度の増大と共に，トリラウリルメチルアンモニウム硝酸塩抽出種の活性度係数が低下するにつれて，増加する。期待されるように，この効果はトルエン中よりヘキサン中の方が大きい。トリラウリルアンモニウム硝酸塩抽出種の活性度は，TBPによる影響が小さく，ヘキサン中ではかなりの反相乗効果が見られるが，事実上反相乗効果は，0.1Mトリラウリルアンモニウム硝酸塩/トルエン系ではおこらない。これはBacの結果[57]と一致している。

4.2.4 陽イオン性プラス酸性抽出系

Taube[31]は，TOAとHDBP/ヘキサンによるPu(Ⅳ)のH_2SO_4水溶液からの抽出において，反相乗効果を報告しているが，HNO_3系からは認められていない。Koehlyら[74]は，トリラウリルアンモニウム硝酸塩によるHNO_3溶液からの，Am(Ⅲ)，Pu(Ⅳ)及びNp(Ⅳ)の抽出において，カプリン酸の添加量を増やすと反相乗効果が増加することを見出した。これらの効果は，4価のアクチニドに対して，カプリン酸2量体$(HX)_2$との付加反応によって説明される。錯体$R_3N\cdot HNO_3\cdot(HX)_2$の会合定数は計算の結果，$(2.87\pm0.23)\times10^{-2}$であった。弱い酸の中では，Am(Ⅲ)の抽出に用いられたように，Am-トリラウリルアンモニウムカプレートの生成が無視できず，$R_3NHNO_3\cdot(HX)_2$の付加反応は抽出剤R_3NHNO_3，$(HX)_2$，及び$R_3N\cdot(HX)_2$の間の競争によってマスキングされる。

第４章　参考文献

[1] C.F.Baes, Nucl.Sci.Eng., 16, 405/12 (1963)

[2] T.V.Healy, Nucl.Sci.Eng., 16, 413/20 (1963)

[3] Y.Marcus, Chem.Rev., 63, 139 (1963)

[4] A.K.De, J.Sci.Ind.Res.[Imdia], 24, 82/5 (1965)

[5] H.M.N.H.Irving (in:D.Dyrssen et al, Solvent Extraction Chemistry, Amsterdam 1967, p.91/110)

[6] Y.Marcus et al (Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complrxes, New York 1969, p.815/58)

[7] T.V.Healy (in:A.S.Kertes et al, Solvent Extraction Research, New York 1969, p.257/79)

[8] C.A.Blake et al, Proc.2nd U.N.Intern.Conf.Peaceful Uses At.Energy, Geneva 28, 289 (1958)

[9] C.A.Blake et al, ORNL-2259 1959);N.S.A., 13, No.8345 (1959)

[10] M.Taube, Nukleonica 6, 489 (1961)

[11] D.Dyrssen, Svensk kem.Tidskr. 67, 311 (1955)

[12] W.C.Orr, UCRL-196 (1948);N.S.A., 9, No.3566 (1956)

[13] J.R.Thomas et al, KLX-44 (1949);N.S.A., 11, No.13708 (1957)

[14] T.Sekine et al,(in:A.S.Kertes et al, Solvent Extraction Research, New York 1969, p.289)

[15] T.V.Healy, J.Inorg.Nucl.Chem., 19, 314, 328 (1961)

[16] H.M.N.H.Irving et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 15, 158 (1960), 20, 314, 321 (1961), 21, 169 (1961)

[17] J.R.Ferraro et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 24, 1463 (1962)

[18] T.V.Healy et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 24, 1449 (1962)

[19] W.R.Walker et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 27, 411 (1965)

[20] L.R.Scruggs et al, J.Phys.Chem., 67, 2194 (1963)

[21] J.R.Ferraro, J.Inorg.Nucl.Chem., 26, 225 (1964)

[22] I.J.Gal et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 28, 563 (1966)

[23] L.Newman, J.Inorg.Nucl.Chem., 25, 304 (1963)

[24] T.Sekine et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 29, 1457, 1475, 1481, 1489 (1967)

[25] H.Schweizer, KFK-766 (1969)

[26] C.Keller et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 31, 1121 (1969)

[27] D.Dyrssen et al, Acta Chem. Scand., 7, 663 (1953)

[28] L.G.Sillen, Acta Chem. Scand., 10, 186 (1956)

[29] L.G.Sillen, Acta Chem. Scand., 18, 1085 (1964)

[30] N.Ingri et al, Arkiv Kemi, 23, 97 (1964)

[31] M.Taube, RadioKhimiya 4, 260 (1962)

[32] Yu.A.Zolotov et al, RadioKhimiya 4, 272 (1962)
[33] S.M.Ouaim etaI, J.Inorg.Nucl.Chem., 31, 3886 (1969)
[34] T.V.Healy, J.Inorg.Nucl.Chem., 31, 499 (1969)
[35] M.Beran (in:A.S.Kertes etal, Solvent Extraction Research, New York 1969, p75)
[36] B.F.Myasoedov et al, (in:J.G.Gregory et al, Solvent Extraction, London 1971, p815)
[37] N.V.Shakhova et al, RadioKhimiya 10, 467 (1968)
[38] Yu.A.Zolotov et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 32, 1679 (1970)
[39] N.C.Li et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 27, 2263 (1965)
[40] H.M.N.H.Irving et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 27, 1671, 2231 (1965)
[41] J.Aggett, Chem.Ind., London 1969 27
[42] Y.Baskin et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 30, 241 (1968)
[43] D.P.Graddon et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 21, 49 (1961)
[44] A.E.Comyns et al, J.Chem.Soc., 1958 4655
[45] W.W.Wendlandt et al, J.Phys.Chem., 64, 1289 (1960)
[46] L.Sacconi et al, J.Chem.Soc., 1958 4257
[47] R.D.Gillard, J.Chem.Soc., 1963 5585
[48] L.Kuca, Collection Czech.Chem.Commun., 31, 4064 (1965)
[49] M.Zangen, J.Inorg.Nucl.Chem., 25, 1051 (1963), 28, 1693 (1966)
[50] T.H.Handly, Nucl.Sci. eng., 16, 440 (1963)
[51] T.V.Healy et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 10, 128 (1959)
[52] D.F.Peppard et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 18, 245 (1961)
[53] M.Zangen, J.Inorg.Nucl.Chem., 25, 581 (1963)
[54] J.Kennedy, J.Appl.Chem.[London] 9, 26 (1959), J.Kennedy et al, J.Inorg. Nucl.Chem., 14, 114 (1961), J.Kennedy et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 19, 142 (1961)
[55] D.Dyrssen et al, Acta Chem. Scand., 14, 1945 (1960), D.H.Liem et al, Acta Chem. Scand., 20, 272 (1966), D.H.Liem (in:D.Dyrssen et al, Solvent Extraction Chemistry, Amsterdam 1967, p264)
[56] H.Ihle et al, EUR-2653.d (1966)
[57] R.Bac (in:A.S.Kertes etal, Solvent Extraction Research, New York 1969, p361)
[58] Z.Kolarik, J.Inorg.Nucl.Chem., 31, 2485 (1969)
[59] L.Newman et al, Inorg.Chem., 5, 461 (1966)
[60] R.G.Puzic et al, (in:J.G.Gregory et al, Solvent Extraction, London 1971, p1180)
[61] W.Kraak et al, (in:H.A.C.McKay et al, Solvent Extraction Chemistry of Metals, London 1965 p267)

[62] T.V.Healy et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 24, 1429 (1962)
[63] D.Dyrssen et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 27, 1381 (1965)
[64] S.M.Wang et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 28, 875 (1966)
[65] D.F.Peppard et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 10, 117 (1959)
[66] D.F.Peppard et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 12, 141 (1959), 24, 967 (1962)
[67] J.M.Chilton et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 31, 3871 (1969)
[68] L.Bakos et al, (Proc.Symp.Coord.Chem., Budapest 1965 p.241)
[69] D.Dyrssen et al, Acta Chem. Scand., 11, 1771 (1957), 13, 1909 (1959)
[70] C.J.Hardy etal, J.Inorg.Nucl.Chem., 11, 128 (1959)
[71] D.Dyrssen et al, Acta Chem. Scand., 14, 109 (1960), B.N.Laskorin et al, (in:Extraction 1, 171 (1962)
[72] V.A.Mikhailov et al, RadioKhimiya 9, 149 (1967)
[73] J.R.Ferraro ey al, J.Inorg.Nucl.Chem., 22, 285 (1961), 4, 371 (1957), J.R. Ferraro et al, J.Phys.Chem., 65, 539 (1961)
[74] G.Koehly et al, (in:J.G.Gregory et al, Solvent Extraction, London 1971, p.768)

5．有機相中のアクチニド-有機燐化合物錯体の構造等

第2章及び第4章において，各種抽出剤によるアクチニドの抽出について調査した結果を報告した。この調査に際して，アクチニド-有機燐化合物錯体の構造等についても調査した。その中から3価のアクチニド又はランタニドに関連する抽出錯体等の図を，図のリスト及び参考文献リストと共に以下に示す。

5.1 抽出錯体の構造等の図のリスト

第5章　図タイトルリスト

Figure 5.1. Tables 1&2のデータにおいて，Pr^{3+}に配位したDB[BP]の鳥瞰図[1]

Figure 5.2. 単座配位フォスフォリル抽出剤及び2座配位カルバモイルメチルフォスフォリル抽出剤(CMP及びCMPO)の構造[1]

Ⅰ：単座配位フォスフォリル抽出剤の構造；n＝3；TBP

Ⅱ：2座配位カルバモイルメチルフォスフォリル抽出剤(CMP及びCMPO)の構造

Ⅲa：CMPOと金属イオンとの2座配位結合錯体

Ⅲb：CMPOと金属イオンとの単座配位結合錯体

Ⅲc：CMPOと金属イオンとのセミ-2座配位結合錯体

Ⅲd：CMPOと金属イオンとの錯体；M＝Hg^{2+}(結晶の場合のみ)

Figure 5.3. CDCCl中におけるDHDECMPのPr^{3+}への配位図(Table 6のデータによる)[1]

Figure 5.4. DMDBTDMAの分子[2]

Figure 5.5. アマイドグループの構造パラメーター[3]

Figure 5.6. アマイドグループの共鳴のフォーム[4]

Figure 5.7. マロンアマイドグループのスケッチ[5]

Figure 5.8. オキザミドグループのスケッチ[6]

Figure 5.9. 最小エネルギー状態のダイアマイドDMDBTDMAの構造[2]

Figure 5.10. 2つの第3級モノアミドの間のダイポール-ダイポール相互作用([7]による)

Figure 5.11. DBEHAの赤外スペクトル[8]

1:純粋

2:ヘキサンで希釈

3:クロロフォルムで希釈

横軸:振動数(cm^{-1})

縦軸:吸光度

Figure 5.12. ダイアマイド間の考えられるダイポール-ダイポール相互作用[2]

Figure 5.13. アミド系抽出剤へのCH_3CO の配位[2]

Figure 5.14. プロトン化アマイドのメソマーの形状[7]

Figure 5.15. マロンアマイド-CH_3CO^+錯体についてのメソマー形状の提案[2]

Figure 5.16. CMPOへの水分子の配位[2]

Figure 5.17. ジアミドの親水性の部分と疎水性の部分についての２つの考え方[2]

Figure 5.18. ダイアマイドDMDBTDMAについて得られる種々の錯体$(Amide)_x\cdot(HNO_3)_y$の提示図[2]

I:$(Amide)_2\cdot HNO_3$,　II:$Amide\cdot HNO_3$,　III:$Amide\cdot(HNO_3)_2$,

IV:$Amide\cdot(HNO_3)_3$.

Figure 5.19. $Diamide\cdot HClO_4$種の提示図　Diamide＝DMDBTDMA.[2]

Figure 5.20. $UO_2(NO_3)_2\cdot(Amide)_2$分子の構造図　Amide＝N,N-di-butyl-dodécanamide [9].

Figure 5.21. ポリマー$[UO_2(NO_3)_2\cdot Amide]_n$の構造.　Amide＝TBGA[10].

Figure 5.22. 錯体$UO_2(NO_3)_2\cdot[(CH_3H_7O)_2POCH_2CON(C_2H_5)]$の構造[11].

Figure 5.23. 錯体$UO_2(NO_3)_2\cdot L_2$の図.　Lは単座配位リガンド.[2]

Figure 5.24. 錯体$UO_2(NO_3)_2\cdot L_2$の図.　Lはキレート生成リガンド.[2]

Figure 5.25. 錯体$Diamide\cdot UO_2(NO_3)_2$の図.　Diamide＝DMDBTDMA.[2]

Figure 5.26. 配位の第２スヘアにおけるアマイド分子の図.[2]

Figure 5.27. 錯体$(DiPDECMP)_2\cdot Sm(NO_3)_3$の図[12].

Figure 5.28. 錯体$(DiPDECMP)_2\cdot Er(NO_3)_3H_2O$の図[12].

Figure 5.29. テトラニトラト鉄酸塩陰イオンの構造[13].

Figure 5.30. OϕD(iB)CMPOの最小エネルギー構造.[14]

Figure 5.31. CMPOとカルボキシル酸又は水との錯体構造並びにカルバモイル基の共鳴のフォーム.[14]

III. CMPOとモノカルボキシル酸との1:1錯体の構造；塩基性フォスフォリル酸素とカルボキシル酸の酸性プロトンとの間に水素結合を生成する。

IV. CMPOとモノカルボキシル酸との1:1錯体の構造；カルボキシル酸の酸性プロトンは２つのドナーグループの間に存在する。

V. CMPOとモノカルボキシル酸との1:2錯体の構造

VI. カルバモイル基の共鳴構造

VII. 水の配位したCMPO錯体の構造

5.2 抽出錯体の構造等の図

第５章　図表集参照

第5章　参考文献

[1] D.G.Kalina, Solv.Ext.Ion Exch. 2, (3), 381 (1984)

[2] L.Nigond,"Proprietes Extractantes des N,N,N',N'-tetraalkyl-alkyl-2 Propanediamides-1,3", These de Doctrat d'Universite es Siences Physiques presentee a l'universite Blaise Pascal, janvier (1992)

[3] J.D.Roberts, M.C.Caserio, "Chimie organique moderne" Ediscience Paris, 491 (1968)

[4] M.B.Robin et al, "Molecular and electronic structure of the amide group" The Chemistry of amides, Chap.1, 1-72 (1970) ed:J.Zabicky;Interscience Publishers

[5] H.Hubert, "Complexation des ions trivalents des groupes 4f et 5f par les diamides et utilisation en extraction liquide-liquide" These de Doctrat de l'ecole centrale des arts et manufactures, (1985) CEA-R-5337

[6] T.H.Siddall et al, J.Inorg.Nucl.Chem., 29, 149 (1967)

[7] B.C.Challis et al, "Amides and related Compounds" Comprehensive Organic Chemistry, I.O.Sutherland;Pergamon Press, Oxford, New-York, Tront, Sydney, Paris, Frankfurt, Vol. 2, Chap. 9.9, 957

[8] M.M.Kopecni et al, Intern.Solv. Ext. Conf., Denver Colorado U.S.A., 266 (1983)

[9] N.Descouls et al, J. Less-Common Met., 122, 265 (1986)

[10] P.Charpin et al, Acta.Crystallogr., C43, 442 (1987)

[11] S.M.Bowen et al, Inorg. Chem., 22, 286 (1983)

[12] S.M.Bowen et al, Inorg. Chim. Acta, 61, 155 (1982)

[13] T.J.King et al, J.Chem.Soc.(D) Chem.Comm., 554 (1971)

[14] R.C.Gatrone et al, Solv.Ext.Ion Exch. 5, (3), 493 (1987)

6．結論

ウラン製錬及び使用済み燃料の再処理に用いられた抽出剤について調査し，3価のアメリシウムの抽出挙動を調べた。

1）エーテル類

硝酸酸性において，塩析剤濃度の高いところでU，Pu(Ⅳ)は抽出されるが，3価のアクチニドは抽出されない。

2）ケトン類

硝酸濃度が低いところで，Pu(Ⅳ)をよく抽出する。硝酸濃度が高いところで，U，Puを抽出し，塩析剤を加えると分配比は高くなる。3価のアクチニドは抽出されない。

3）中性有機モノ燐化合物

TBPは硝酸酸性溶液から，3価のアメリシウムを抽出しないが，高硝酸濃度(15M以上)では分配比は1より大きくなる。

4）酸性有機モノ燐化合物

酸濃度の低い溶液から，3価のアメリシウムを抽出する。

5）アミン及びアンモニウム化合物

第3級アミンは塩析剤濃度が高く，硝酸濃度の低いところで3価のアメリシウムを抽出する。

比較的高い硝酸濃度(1－3M)から，3価のアメリシウムを効果的に抽出する抽出剤として，2座配位中性有機抽出剤(ジフォスフィンジオキサイド，カルバモイルメチルフォスフィンオキサイド，プロパンジアミド等)を挙げることができる。単座配位オキソニウム化合物(R_3EO，E=P，C，N，As等)による3価のアメリシウムの抽出は，高い酸濃度においては酸との競合により，分配比は低くなるが，低い酸濃度においては分配比は高くなる。また塩析剤の添加により分配比は高くなる。

これからの3価のアクチニドの抽出剤に関する研究は，新しい抽出機構を持った抽出剤の研究あるいは従来の抽出剤に対する効果的な相乗付加剤-希釈剤システムの研究に移行するものと思われる。

7．硝酸酸性溶液からのAm(Ⅲ)のより有効な抽出剤に関する検討

硝酸酸性溶液からのAm(Ⅲ)の抽出に有効な単座配位抽出剤については，これまでに詳細に研究されており，より有効な抽出剤系をさがすとすれば，抽出剤-相乗付加剤-希釈剤の好ましい組合せにより，より有効な系が見出される可能性が残されていると考えられる。相乗効果については，そのメカニズムについて十分解明されておらず，有効な系を設計し，予測するのは今のところ難しいように思われる。

より有効な抽出剤の構造については，従来の官能基(P＝O，C＝O等)に金属イオンが直接配位する抽出機構による抽出ではなくて，全く新しい抽出機構による有効な抽出剤の系が見つかれば，抽出剤の開発に新しい展開が予想される。

2座配位中性有機抽出剤はマイナーアクチニドの除去・回収に最も有望な抽出剤とされているが，多官能基有機抽出剤(クラウンエーテル等)についても，好ましい希釈剤と相乗付加剤との組合せにより，有効なAm(Ⅲ)の抽出系が見つかる可能性があると考えられる。

8．あとがき

この調査は平成6年度上半期に，動燃東海事業所の図書館で，原本，マイクロフィッシュ及び原本のコピー等により入手した資料並びに動燃東海事業所，再処理技術開発部プロセス・分析開発室にて保管された資料にもとづいて実施した。平成6年度の下半期には入手した資料の調査を継続すると共に，報告書の作成を行った。また，関係文献の検索には図書館で発行されている各種の情報サービス用の2次資料を利用した。

（以上）

第２章　図表

Table 2.1 Examples of solvent extraction of metals [1]

Metals separated	Organic phase	Agent added to aqueous phase
U from ores	Trioctyl and tridecyl amines in isodecanol and kerosene	H_2SO_4
	Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in kerosene	H_2SO_4
	Tributyl phosphate in kerosene	HNO_3
Th from rare earths	Tributyl phosphate in kerosene	HNO_3
Zr from Hf	HCNS in methyl isobutyl ketone	NH_4CNS
	Tributyl phosphate in kerosene	HNO_3,$NaNO_3$
^{235}U from fission products	Methyl isobutyl ketone	$Al(NO_3)_3$
U, Pu, fission products	Tributyl phosphate in kerosene	HNO_3,$Al(NO_3)_3$
Ni,Co	Methyl isobutyl ketone	NH_4CNS
Nb,Ta	Methyl isobutyl ketone	HF, HCl

Table 2.2 Solvents used in separation of uranium by solvent extraction [2]

Solvent	Formula	Application	Name of process
Diethyl ether	$(C_2H_5)_2O$	Uranium purification	
Methyl isobutyl ketone	$CH_3(CO)C_4H_9$	Irradiated fuel	Redox
Dibutyl ether of diethylene glycol	$(C_4H_9OC_2H_4)_2O$	Irradiated fuel	Butex
Triglycol dichloride	$(ClC_2H_4O)_2C_2H_4$	Irradiated fuel	Trigly
Tributyl phosphate	$(C_4H_9)_3PO_4$	Uranium purification and irradiated fuel	Purex
Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid	$(C_8H_{17}O)_2PO(OH)$	Extract uranium from leach liquors	Dapex
Trioctylamine	$(C_8H_{17})_3N$	Extract uranium from leach liquors	Amex

Table 2.3 Extractants for Solvent Extraction Processes [3]

Solvent	*Alternate name*	*Diluent*	*Used to separate*	*Salting agent*
Ethyl ether	Diethyl ether	None	U from ores	$Ca(NO_3)_2$; $Mg(NO_3)_2$
Hexone	Methylisobutyl ketone	None	U, Pu from fission products	$Al(NO_3)_3$
TBP	Tri-*n*-butyl phosphate	Kerosene fraction	U, Pu and Th from fission products and U and Th from ores	HNO_3
Carbitol	Dibutyl ether of ethyleneglycol	None	U, Pu from fission products	HNO_3
Pentaether	Dibutyl ether or tetraethyleneglycol	None or butyl ether	U, Pu from fission products	HNO_3
Trigly	Triglycol dichloride	None	U, Pu from fission products	$Al(NO_3)_3$
TTA	Thenoyl trifluoroacetone	Benzene	Pu from fission products	None
DIPC	Diisopropyl carbinol	None	U from fission products	None
OPPA	Dioctyl pyrophosphoric acid	Kerosene fraction	U recovery from ores	None
Cellosolve	Ethyleneglycol monobutyl ether	None	U from fission products	$Al(NO_3)_3$
DIPE	Diisopropyl ether	None	U from fission products	$Al(NO_3)_3$

Table 2.4 Processes for Chemical Separation of Fissionable and Fertile Materials [3]

Process	*Organic solvent*	*Aqueous solvent*	*Irradiated metal feed*	*Salting agent*
For separation and decontamination of U and Pu				
Redox	Hexone	HNO_3	Natural U, Al can	$Al(NO_3)_3$
Metal recovery	12.5% TBP in hydrocarbon	HNO_3	Caustic precipitated U, fission products	HNO_3
Purex	30% TBP in hydrocarbon	HNO_3	Natural U, Al can	HNO_3
TTA chelation	0.25*M* TTA in hexone	HNO_3	Natural U, Al can	$Al(NO_3)_3$
For separation and decontamination of enriched U and Al				
25	Hexone	HNO_3, $Hg(NO_3)_2$ catalyst	U-Al alloy	$Al(NO_3)_3$
25, TBP	5% TBP in hydrocarbon	HNO_3, $Hg(NO_3)_2$ catalyst	U-Al alloy	HNO_3-$Al(NO_3)_3$
For separation of U^{233}, Pa, and Th				
Interim-23, hexone	Hexone	HNO_3, F^- catalyst	Th, Al can	$Al(NO_3)_3$, HNO_3
Interim-23, TBP	1.5% TBP in hydrocarbon	HNO_3, $F^- + Hg^{++}$ catalyst	Th, Al can	$Al(NO_3)_3$, HNO_3
Thorex	42.5% TBP in hydrocarbon	HNO_3, $F^- + Hg^{++}$ catalyst	Th, Al can	$Al(NO_3)_3$, HNO_3

Table 2.5 Distribution coefficients of various ions between aqueous and diethyl ether solutions† [4]

Element	Distribution coefficient	
	10 *N* NH_4NO_3, 0.8 *N* HNO_3 ‡	12.2 *N* $Ca(NO_3)_2$, 0.8 *N* HNO_3 ‡
Al	(0.001)	(0.001)
As	0.007	0.048
Ba	(0.0005)	(0.0005)
Bi	0.0003	0.007
B	0.01	0.035
Cd	(0.00001)	(0.00001)
Ca	0.0005	0.0005
Ce^{4+}	(0.00005)	(0.003)
Ce^{3+}	–	27
Cr	(0.0001)	(0.0001)
Co	(0.0001)	(0.0001)
Cu	0.0002	0.0004
Dy	0.0003	0.002
Gd	0.00001	0.00076
In	(0.0004)	0.0003
Fe	0.0005	0.001
Pb	(0.0002)	(0.0002)
Li	0.0001	0.0002
Mg	0.0001	0.0002
Mn	(0.0001)	(0.0001)
Hg	(0.0001)	(0.0001)
Ni	(0.0001)	(0.0001)
K	0.0002	0.002
Ra	(0.00025)	(0.00025)
Re	(0.015)	(0.015)
Na	(0.0001)	(0.0001)
Sr	(0.0008)	(0.0008)
Tl	(0.0005)	(0.0005)
Th	0.001	
V^{5+}	0.0019	0.040
U	1.31	165
Zn	(0.0005)	(0.0005)
Zr	0.001	

†Values in parentheses are upper limits set by the sensitivity of analytical methods.

‡Salting agents.

Table 2.6 Distribution Coefficients of U(VI) and Pu(VI) Nitrates [5]

Composition of initial aqueous solution	*Temperature of experiment, °C*	*Ratio of uranium concentrations, org/aq*	*Ratio of plutonium concentrations, org/aq*
2.5*M* $UO_2(NO_3)_2$ 2.4*M* $Ca(NO_3)_2$ 0.63*M* HNO_3	60	0.20	0.12
0.76*M* $UO_2(NO_3)_2$ 4.26*M* $Ca(NO_3)_2$ 0.53*M* HNO_3	35	0.67	0.40
0.5*M* $UO_2(NO_3)_2$ 4.5*M* $Ca(NO_3)_2$ 0.5*M* HNO_3	25	0.70	0.42
0.01*M* $UO_2(NO_3)_2$ 5.4*M* $Ca(NO_3)_2$ 0.05*M* HNO_3	0	1.20	0.70

Table 2.7 Distribution Coefficients of a Plutonium(III) Nitrate [5]

Composition of initial aqueous solution	*Temperature of experiment, °C*	*Ratio of plutonium concentrations, org/aq*
5.4*M* $Ca(NO_3)_2$ 0.05*M* HNO_3 0.2*M* $N_2H_4 \cdot HNO_3$	20	0.003
5.4*M* $Ca(NO_3)_2$ Free HNO_3 absent 0.2*M* $N_2H_4 \cdot HNO_3$	20	0.0005

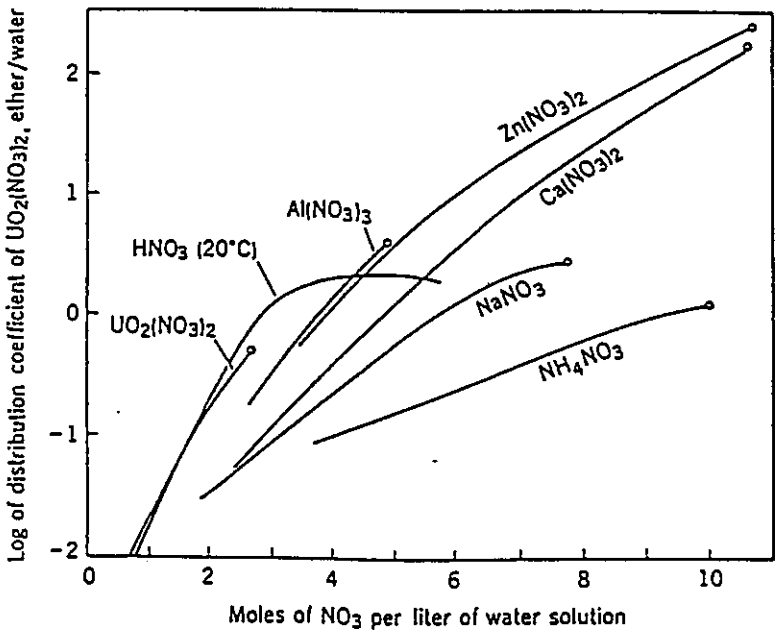


Figure 2.1 Effect of nitrates on distribution of $UO_2(NO_3)_2$ between diethyl ether and water. ○, saturated solution; temperature 25°C. (*From Furman et al.* [7] .)

Table 2.8 Extraction of Plutonium from 10 M NH_4NO_3, 1 M HNO_3 by an Equal Volume of Various Organic Solvents. [6]

Solvent	% Pu extracted (III)*	(IV)	(VI)
Ethers-Cellosolves			
Diethyl ether	< 1	< 1	50
N-propyl ether		< 1	4.8(?)
Di-isopropyl ether		7	1
Allyl ether		3.4	-
N-butyl ether		1	1.5
Hexyl ether	< 1	1	1.5
Ethylallyl ether		2	-
Ethyl-n-butyl ether		1	6
Dichloro ethyl ether	< 1	3	12
Phenyl cellosolve		21	-
Benzyl cellosolve		48	-
2-ethylbutyl cellosolve	< 1	71	-
Diethyl cellosolve		97	96
Ethyl butyl cellosolve		66	73
Dibutyl cellosolve		6	13
ββ' Dibutoxyethyl ether		93	91(?)
Triglycoldichloride	< 1	72	-
Dibutoxytetra-ethylene glycol		73	-
Anisole		3	-
O-Nitroanisole		62	40
p-Fluoranisole		1	-
Resorcinildimethyl ether		1	-
Dimethyldioxane		60(?)	-
Sulfur Compounds			
Diethyl sulfide		43	-
Thiophene		1	-
Carbon Disulfide		6(?)	1
Alcohols			
Hexanol		23	-
Heptanol		15	-
Heptadecanol	< 1	10	-
2-ethyl-hexanol	< 1	1	-
2-ethyl-butanol	< 1	16	-
Methyl-isobutyl carbinol		42	-
Methyl-amyl alcohol	1	42	-

Solvent	% Pu extracted (III)*	(IV)	(VI)
Acids - Esters			
2-ethyl butyric acid	< 1	5.7	-
2-ethyl butyl acetate	< 1	1.5	-
Ketones			
Methyl ethyl ketone 15% Xylene	< 1	79	-
Methy n-amyl ketone	< 1	52	-
Methyl isobutyl ketone (Hexone)	< 1	82	-
Mesityl oxide		14	-
Acetophenone		89	-
Cyclopentenone		91	-
Cyclohexanone		72	-
Methylcyclohexanone		82	-
Menthone		20	47
Isophorone	< 1	37	-
Hydrocarbons			
Cyclohexane		3	3
Cyclohexene		5	4
Xylene (mixture of isomers)		10	-
Pinene		1.6	-
Indene		5	1
Nitro Compounds			
Nitroethane		34	61
Nitromethane	1	58	70
Nitro benzene		8	28
Halogenated Compounds			
Methyl Chloroform		4	3.2 (?)
Trichloroethylene		6	12
Chlorobenzene		4	7
Bromobenzene		2.6	2.5
Iodobenzene		1.3	1.7
o-Bichlorobenzene		4	5
m-Dichlorobenzene		4.6	-
Ethyl iodide		1	1
Isoamyl chloride		1.6	1
Tertiary amyl chloride		1	-
Miscellaneous			
Butyl phosphate		99	97

*(III) Values out of 5 M NH_4Cl, 1 N HCl, Sat'd. with SO_2.

Table 2.9
APPROXIMATE PARTITION COEFFICIENTS OF U AND PU IN BUTEX [8]

	3 N HNO_3 in aqueous phase	8 M ammonium nitrate and 0.2 N nitric acid in aqueous phase
	K	K
U(VI)	1.5	3
Pu(VI)	1.8	2.5
Pu(IV)	7	7
Pu(III)	<0.01	<0.002

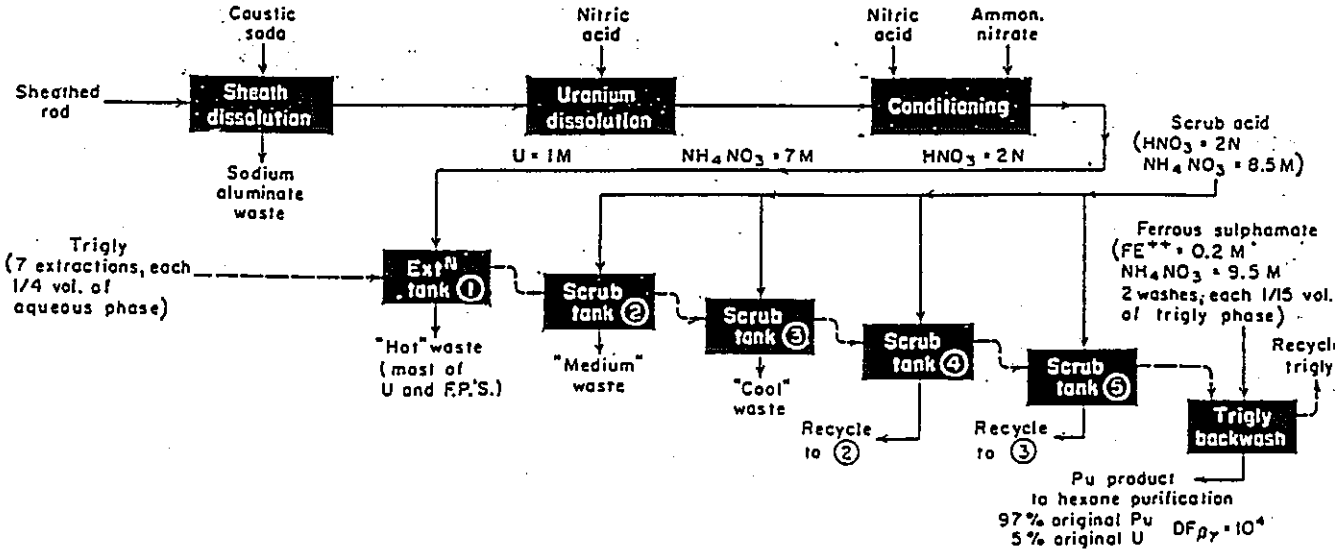


Figure 2.2 Batch trigly process — first steps in early procedure for recovering plutonium from irradiated uranium fuel [9]

Table 2.10 Distribution Coefficients for Pu(IV) Extracted by Various Ketones from 3.2 M HNO_3. [10]

Ketone	Distribution coefficient
Methyl-n-propyl	10
Methyl-n-butyl	2.2
Methylisobutyl	1.6
Methyl-t-butyl	0.12
Methyl-n-amyl	0.62
Methyl-n-hexyl	0.22
Di-n-propyl	0.12
Ethyl-n-butyl	0.23

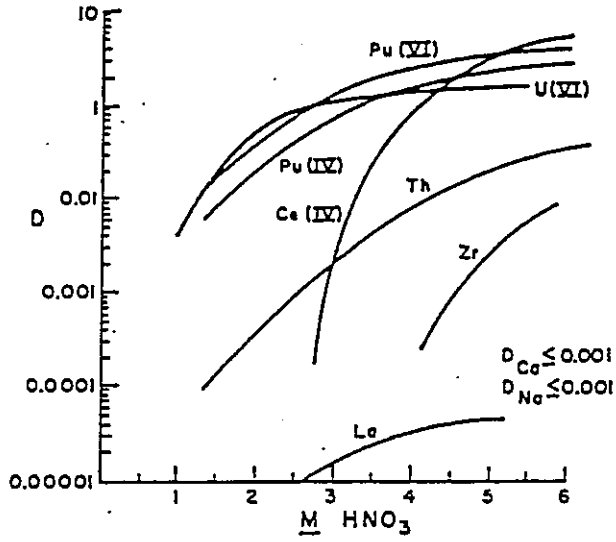


Figure 2.3 The distribution ratios of U, Pu(IV) and Pu(VI), Th, Zr, Ce(IV) and La into hexone as functions of the equilibrium concentration of HNO_3 in the aqueous phase.[343] The Ce(IV) curve is taken from Glendenin et al. [11]

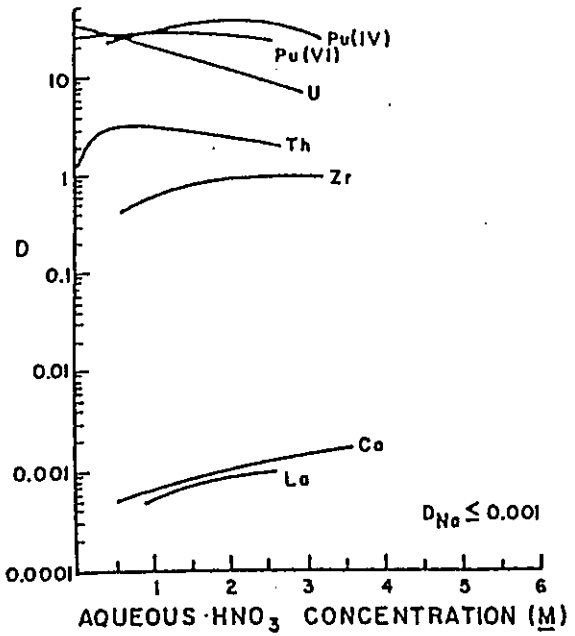


Figure 2.4 The distribution ratios of U, Pu(IV) and Pu(VI). Th, Zr, La and Ca into hexone as functions of the equilibrium concentration of HNO_3 in the aqueous phase. Concentration of $Ca(NO_3)_2$ 4-3.5 M. [12]

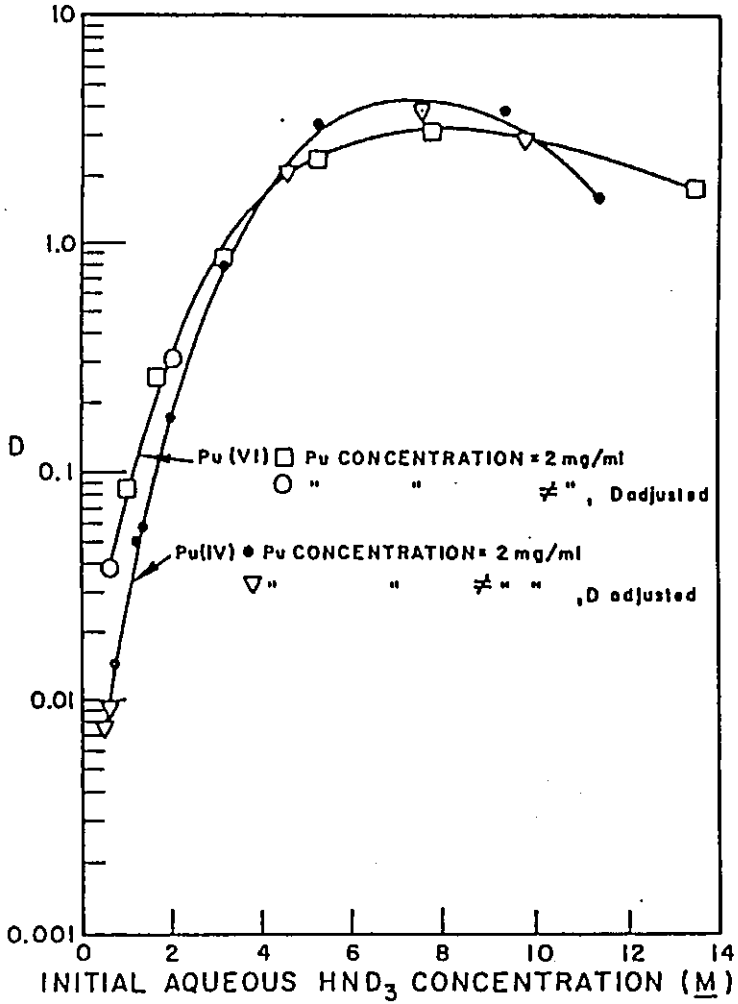


Figure 2.5 Distribution of Pu(IV) and Pu(VI) into hexone from HNO_3 solutions. [13]

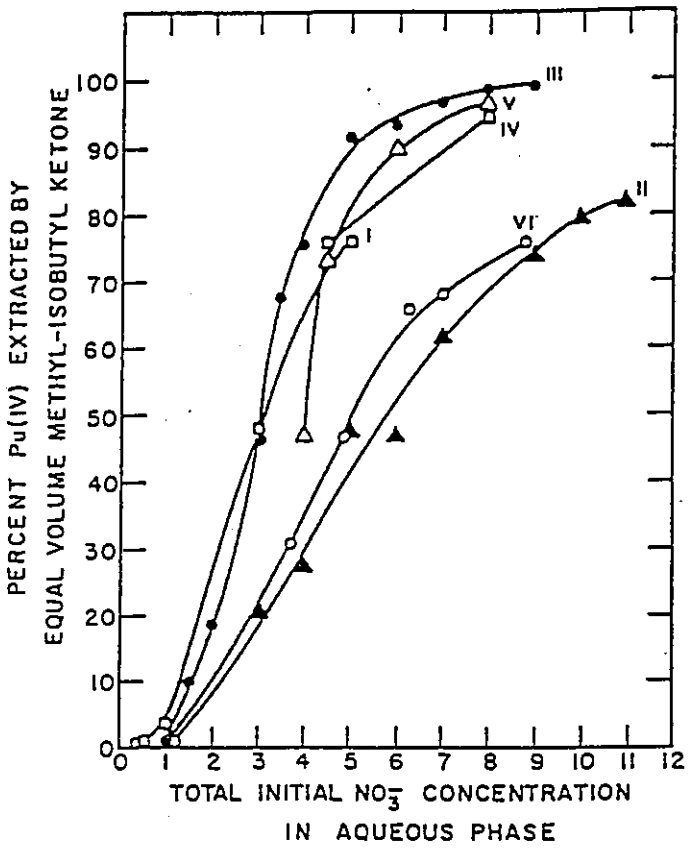


Figure 2.6 Effect of total nitrate ion concentration on the extraction of Pu(IV) by methyl isobutyl ketone. [6]

Curve No.	Aqueous Phase
I	HNO_3 only
II	1N HNO_3 + NH_4NO_3
III	1N HNO_3 + $Mn(NO_3)_2$
IV	3N HNO_3 + $Mg(NO_3)_2$, PO_4---
V	3N HNO_3 + $Al(NO_3)_3$, PO_4---
VI	1M HNO_3 + $La(NO_3)_3$

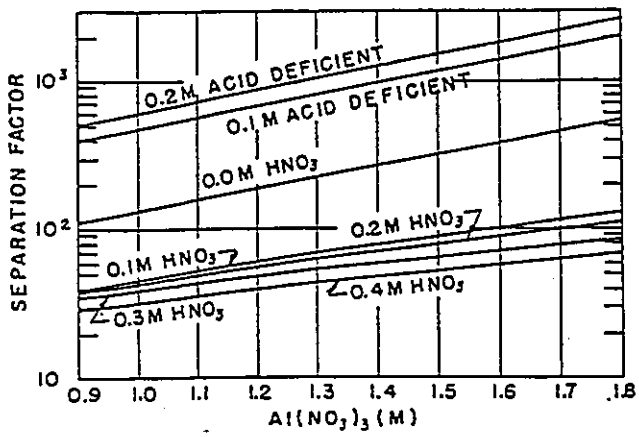


Figure 2.8 Effect of $Al(NO_3)_3$ concentration on the separation factor at various HNO_3 concentrations [14]

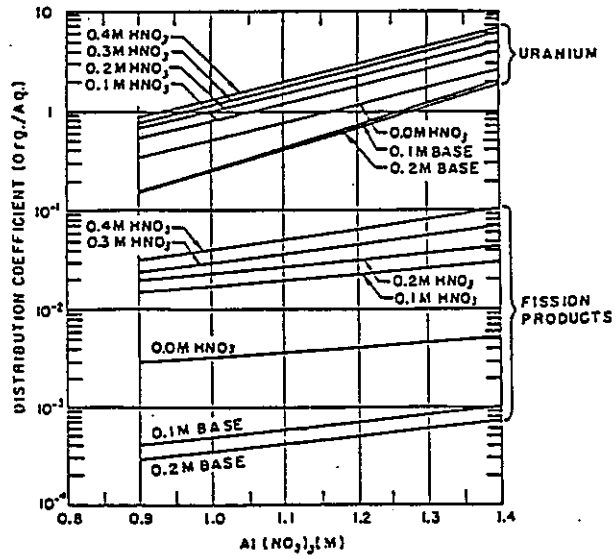


Figure 2.7 The effect of $Al(NO_3)_3$ concentration on the distribution coefficients of uranium and fission products in methylisobutyl ketone extractions at various HNO_3 concentrations [14]

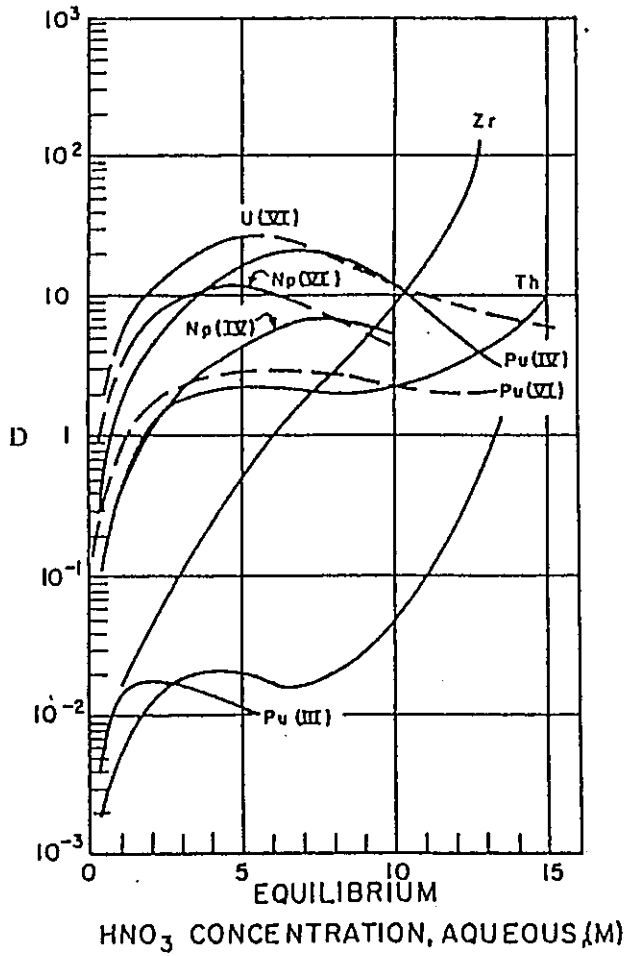


Figure 2.9 Extraction of nitrates at trace concentration into 19 volume % TBP in kerosene at 25°C from nitric acid solutions. Taken from McKay and Healy.[15] The individual references are: yttrium[16] thorium [17]; zirconium[18] uranium and neptunium[19] and plutonium [20, 21]

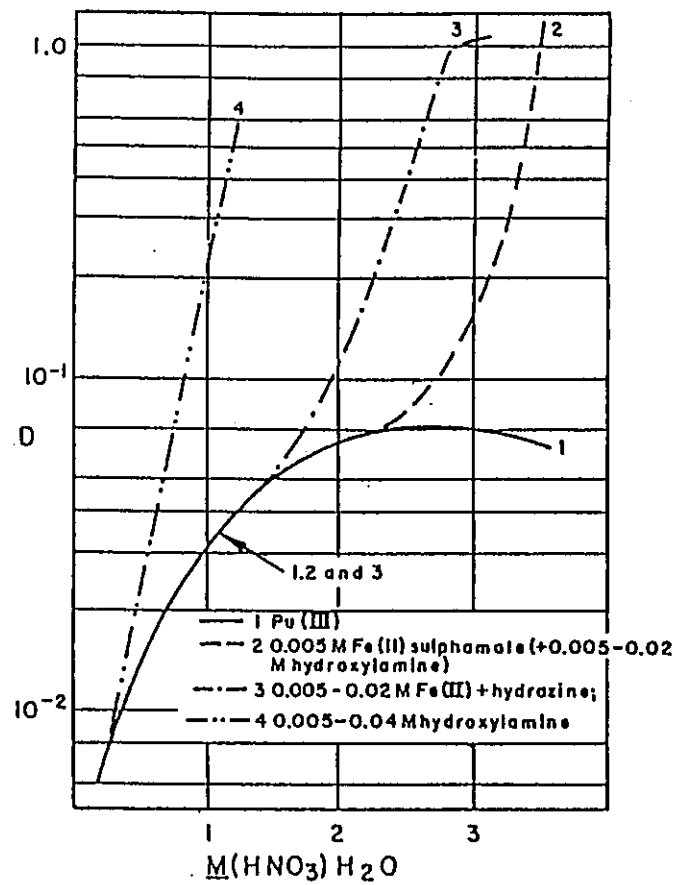


Figure 2.10 Distribution of Pu(III) and equilibrium Pu(III), Pu(IV), and Pu(VI), mixtures in the presences of several reducing agents in 40% TBP in kerosene and nitric acid; after Carleson. [22]

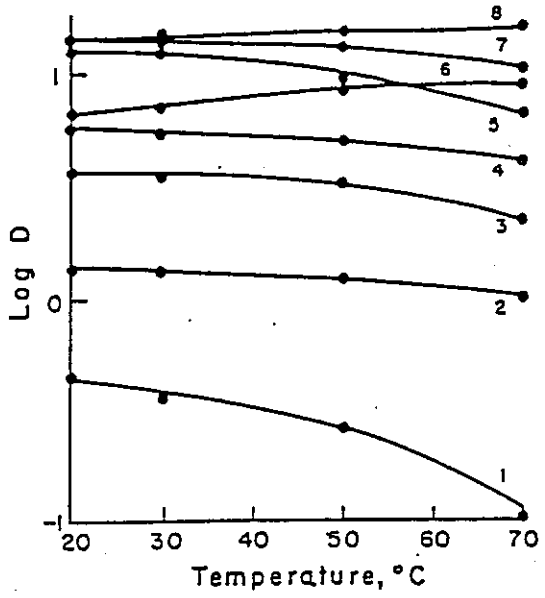


Figure 2.12 Dependence of distribution coefficient of Pu(IV) into TBP on temperature in solutions not containing uranium. [23] Concentration of HNO_3: curve 1-0.5N, curve 2-1N; curve 3-2N, curve 4-3N, curve 5-4N, curve 6-10N, curve 7-5N, and curve 8-6 to 8N.

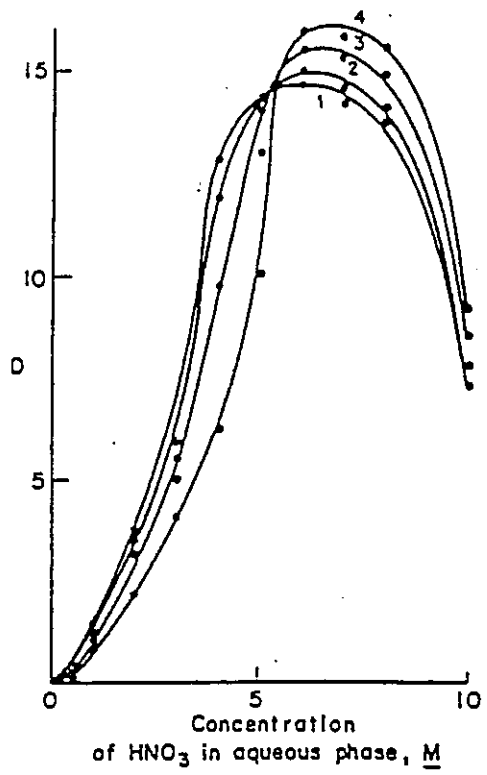


Figure 2.11 Dependence of distribution coefficient of Pu(IV) into TBP on concentration of nitric acid in aqueous phase (for solutions not containing uranyl nitrate). [23] Curve 1-20°, curve 2-30°, curve 3-50°, and curve 4-70°.

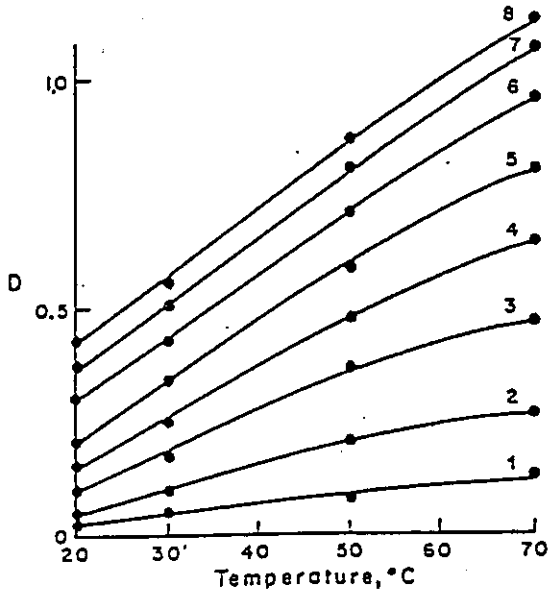


Figure 2.13 Dependence of distribution coefficient of Pu(IV) into TBP on temperature with a uranium content of 0.42 M in the aqueous phase.[23] Concentration of HNO_3: curve 1-0.5N, curve 2-1N, curve 3-2N, curve 4-3N, curve 5-4N, curve 6-6N, curve 7-8N, and curve 8-10N.

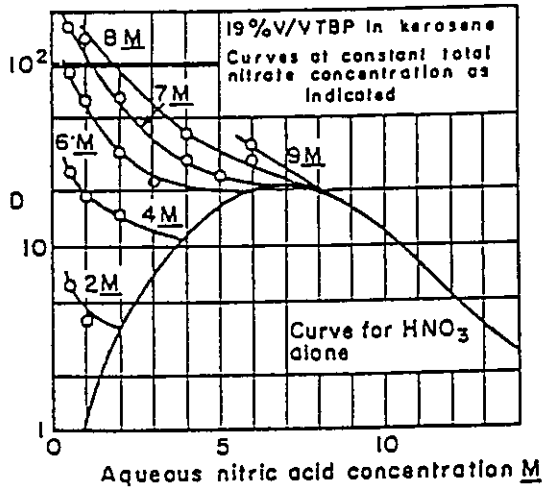


Figure 2.14 Effect of $NaNO_3$ on the distribution of Pu(IV) between 19% TBP in kerosene and nitric acid solutions.[20, 21]

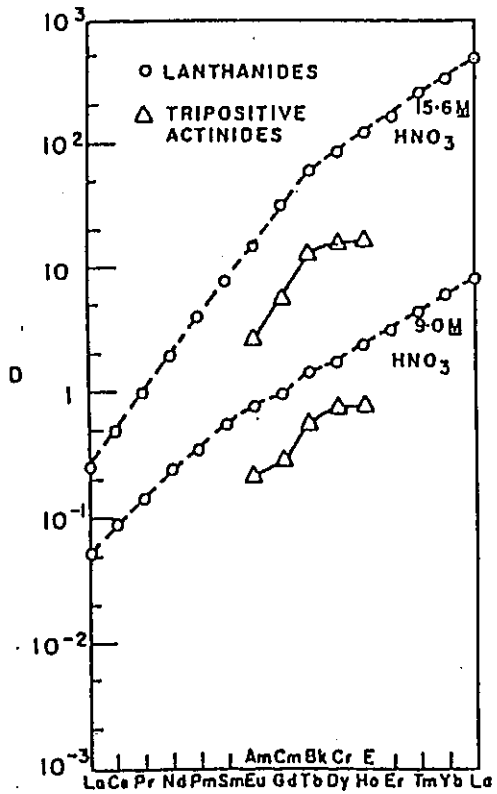


Figure 2.15 Distribution coefficient as a function of position in the lanthanide and actinide series. [24, 25]

o Lanthanides
Δ Tripositive actinides

Table 2.11 Distribution of Uranium, Plutonium, and Fission Products as a Function of Nitric Acid Concentration in the Primary Extraction* [26]

HNO_3 in aqueous phase (M)	Distribution coefficient, O/A			
	U	Pu(IV)	Gross β	Total rare earths
0.5	1.18	0.10	0.0008	0.0004
2	2.84	0.46	0.0008	0.0005
3	3.28	0.59	0.0010	0.0004
4	4.28	1.11	0.0023	0.0004
5	4.16	1.55	0.0034	0.0002
6	3.61	2.62	0.0041	0.0001

* Aqueous: nitric acid solution of U, Pu, and mixed fission products. Solvent: TBP in Amsco 123-15. Equilibration time: 5 min; temperature: 25°C.

Table 2.12 Distribution of Uranium, Plutonium, and Fission Products as a Function of Percentage Uranium Saturation of Solvent* [26]

Uranium saturation of solvent (%)	Distribution coefficient (O/A)			
	U	Pu(IV)	Gross β	Total rare earths
28.0	16.7	4.0	0.013	0.0096
37.0	13.7	3.7	0.011	0.0073
45.6	12.1	2.3	0.0065	0.0048
54.9	10.2	1.3	0.005	0.0032
61.7	7.9	1.6	0.0035	0.0021
70.2	6.4	1.3	0.0025	0.0014
72.0	5.4	1.1	0.0018	0.0011
77.2	4.5	1.0	0.0015	0.0007
82.4	3.6	0.79	0.0011	0.004
86.8	2.3	0.57	0.007	0.002

*Aqueous: nitric acid solution of U, Pu, and mixed fission products. Solvent: TBP in Amsco 123-15. Equilibration time: 5 min; temperature: 25°C.

Table 2.13 Both Reagent Type and Choice of Diluent Influence Uranium Extraction [27]

(Aqueous phase initially 0.004*M* U(VI); pH 1; 0.1*M* extractant in indicated diluent; phase ratio 1 to 1. 25° C.)

Diluent	Dielectric Constant	E_o^o D2EHPA pKa = 3.2* 0.5*M* SO_4^{--}	D2EHPA pKa = 3.2* 0.4*M* PO_4^{---}	D2EHPINA pKa = 5.0* 0.4*M* PO_4^{---}	DDPA pKa = 3.1* 0.4*M* PO_4^{---}
Kerosine	2	135	25	14	200
Carbon tetrachloride	2.2	17	3	6	240
Benzene	2.3	13	2	6	..
Chloroform	5.1	3	0.5	1.4	..
2-Ethylhexanol	..	0.1	0.02	..	..

* pKa = relative acidity. Apparent pH at half neutralization in 70% ethyl alcohol.

Table 14 Combinations of Dialkylphosphoric Acids and Neutral Compounds Show a Synergistic Enhancement of Extraction [27]

(Aqueous phase initially 0.004*M* U(VI). 0.5*M* SO_4^{--}, pH 1, reagents in kerosine; phase ratio 1 to 1, 25° C.)

Reagent	Concn., *M*	E_o^o Reagent alone	In synergistic combination with 0.1*M* D2EHPA
D2EHPA	0.1	135	..
TBP	0.1	0.0002	500
DBBP	0.1	0.002	1700
BDBP	0.1	0.002	3500
TBPO	0.05	0.0025	7000

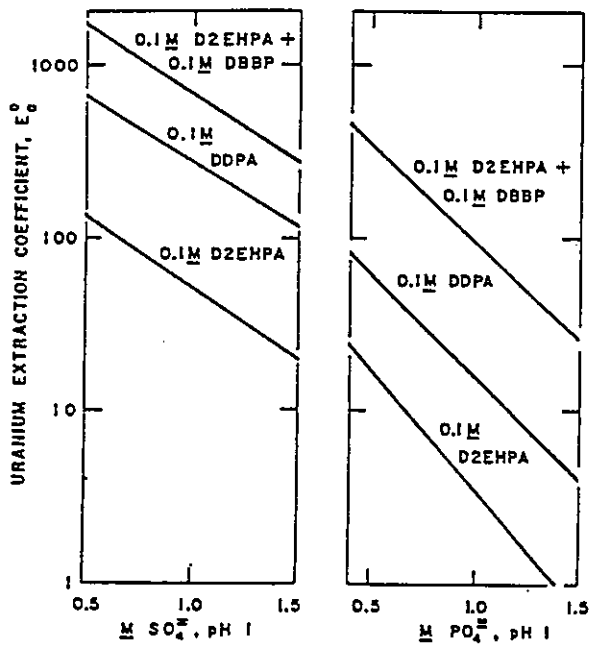


Figure 2.16 Uranium extraction is reduced by complexing aqueous anions [27]

Organic phase, 0.1*M* reagents in kerosine
Aqueous phase initially, 0.004*M* U(VI); phase ratio 1 to 1 at 25° C.

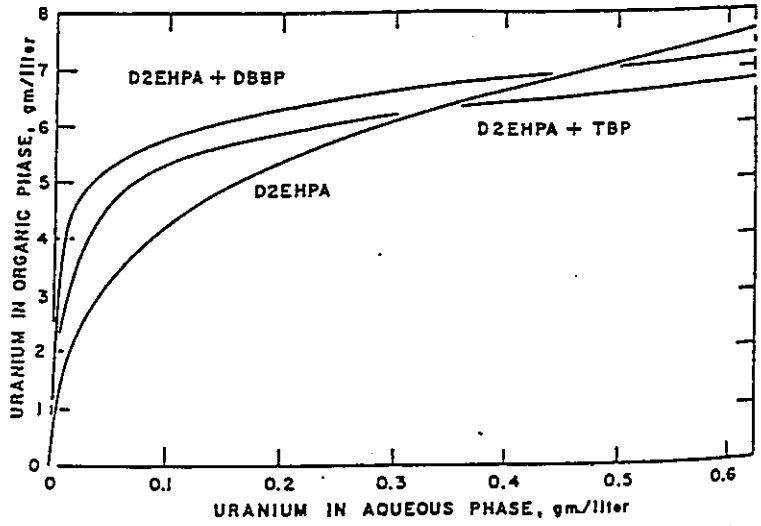


Figure 2.17 The extraction isotherms reflect the strength of extraction at low uranium loading and the formation of complex species at 4 to 1 and 2 to 1, D2EHPA to U(VI) [27]

Organic phase, 0.1*M* reagents in kerosine
Aqueous phase, 0.5*M* SO_4^{--}, pH 1 at 25° C.

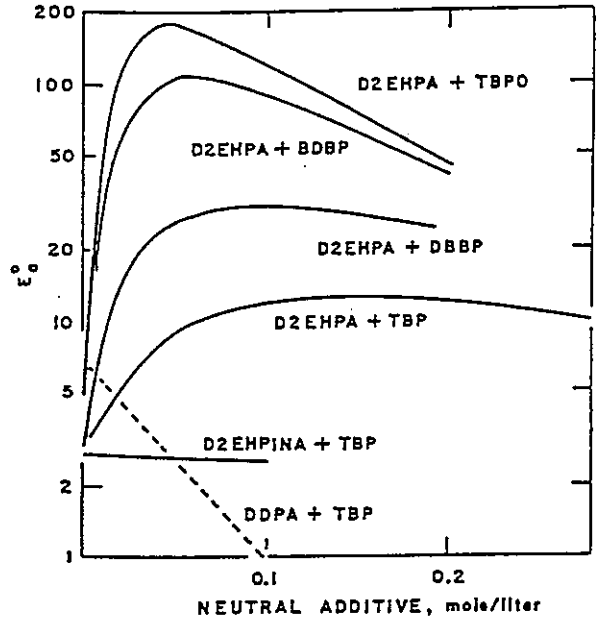


Figure 2.18 Neutral organophosphate additives enhance uranium extraction by dialkylphosphoric acid, but impair extraction by other organophosphoric acids [27]

Organic phase, 0.1*M* acid reagent in kerosine modified with indicated neutral reagent. Aqueous phase, initially 0.004*M* U(VI) in 1.5*M* H_2SO_4; phase ratio 1 to 1 at 25° C.

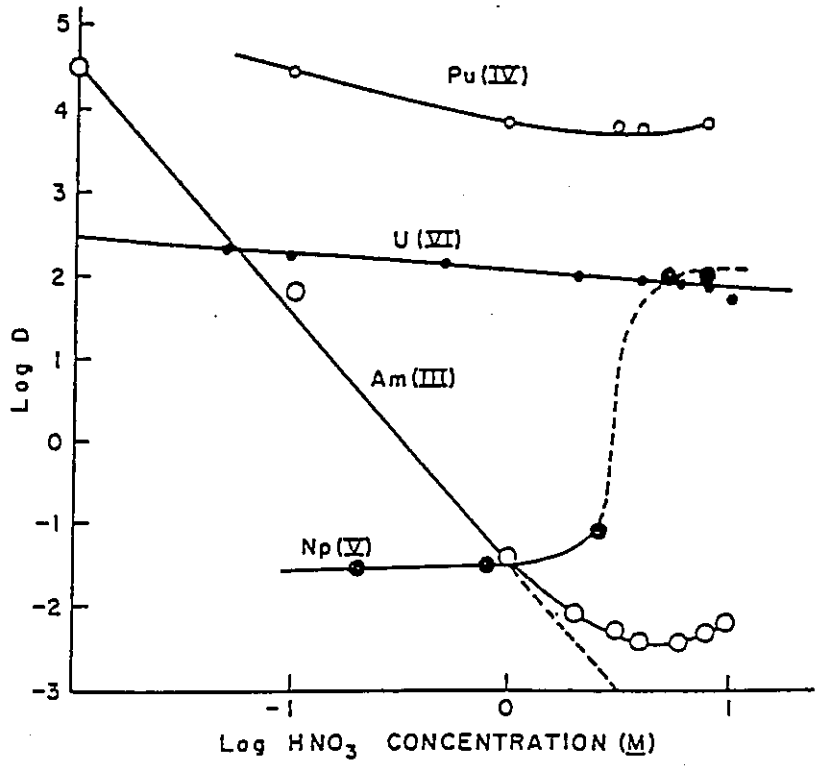
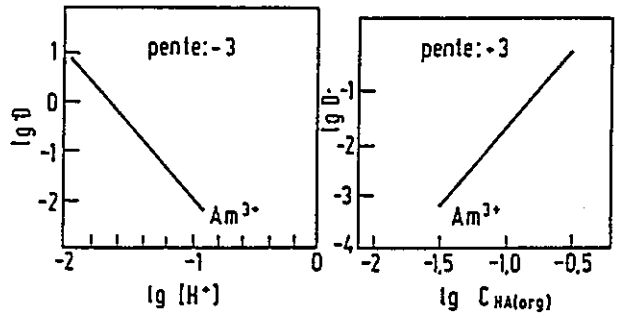


Figure 2.19 Extraction of various actinides into 0.5 M HDEHP (isooctane diluent) from HNO_3 solutions. [28]

Figure 2.20 Figure 2.21



Extraction de Am^{3+} par l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (HDEHP) [29]

Phase aqueuse :	(H, Na)ClO_4 1.0 M.	$HClO_4$ 0.050 M.
Phase organique :	HDEHP 0.15 M dans le toluène.	HDEHP dans le toluène.

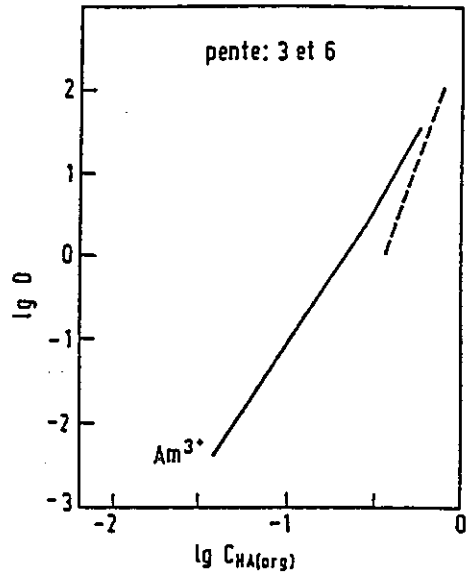


Figure 2.22

Extraction d'américium par l'acide di(éthylhexyl)phosphorique (HDEHP)
Phase aqueuse : HCl 0.025 M.
Phase organique : HDEHP dans le décanol-1 [30]

Table 2.15
Extraction de Transuraniens Trivalents par l'Acide Di(2-éthylhexyl)phosphorique (HDEHP) 0.5 M dans le Décane de Solutions Nitriques [31]

$[HNO_3]$ en mole/l	D_{Am}	D_{Cm}	D_{Cf}
0.112	8.3	—	—
1.05	0.020	0.024	0.049
2.45	0.0038	0.0066	0.020
4.0	0.0023	0.0038	0.0095
6.0	0.0016	0.0020	0.0050
8.0	0.0022	0.0044	0.010

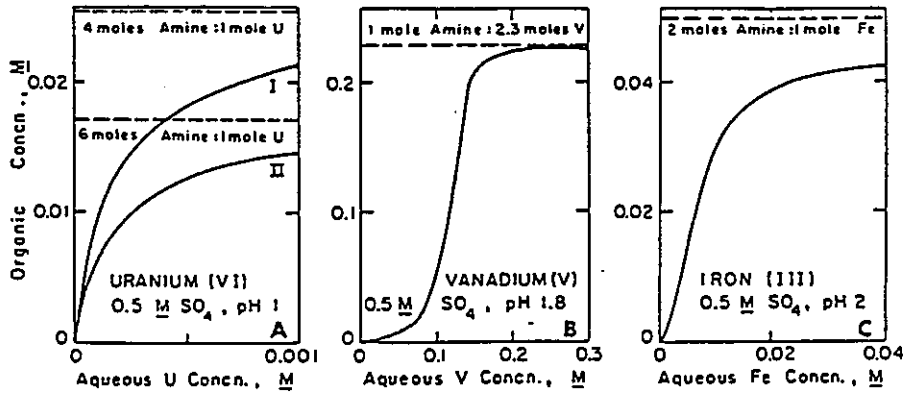


Figure 2.23 Nature of metal ion and limiting amine-metal ratio determine shape of extraction isotherm curve (0.1*M* amine extractants) [32]

A. Amine-uranium ratio is typically lower with tertiary than with secondary amines (I. Tri-*n*-octylamine–98% kerosine–2% tridecanol. II. Di-*n*-decylamine–Amsco D-95)
B. Extraction of polyvanadate ions gives S-shaped curve and amine-vanadium ratio less than unity (Amine 9D-178–kerosine)
C. Extraction of hydrolyzed ferric sulfate gives amine-iron ratio approaching two (di-*n*-decylamine–benzene)

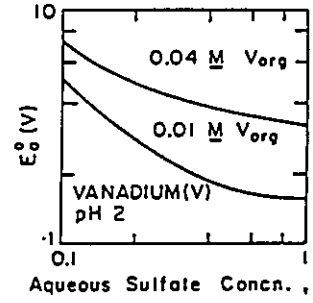
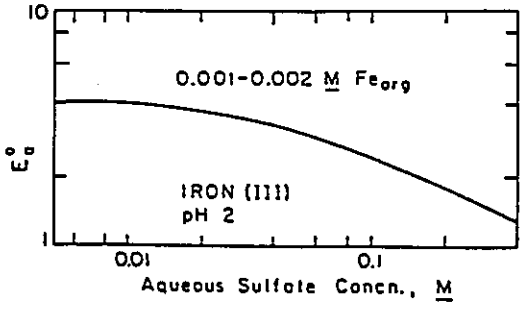
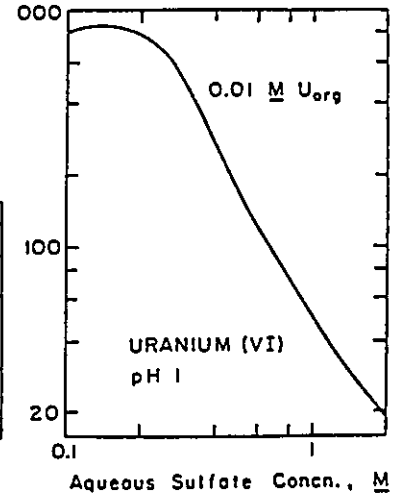
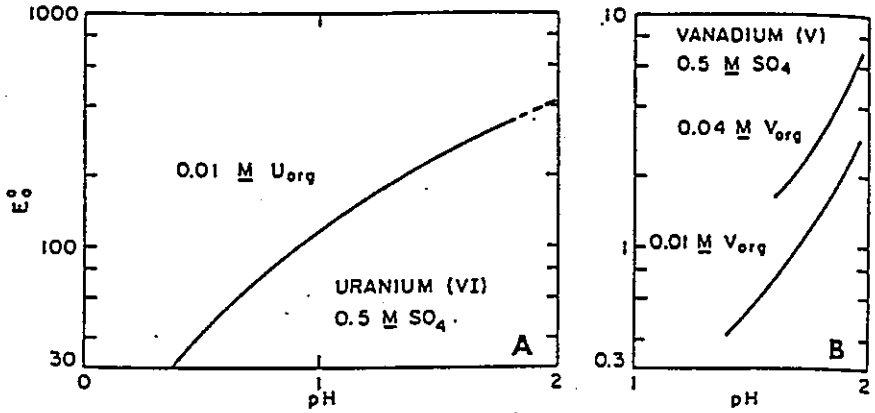


Figure 2.24 Excess sulfate ion competes with metal ion extraction. A small excess of sulfate is required for maximum uranyl sulfate extraction, less for ferric sulfate extraction, none for vanadate extraction (0.1*M* tri-*n*-octylamine–Amsco D-95, Amine 9D-178–kerosine, di-*n*-decylamine–benzene) [32]







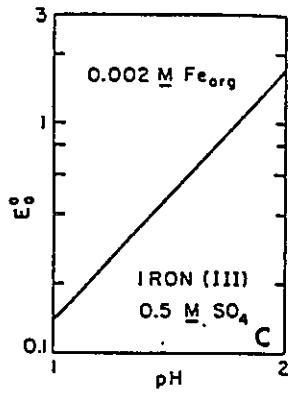


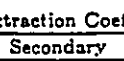
Figure 2.25 pH affects extraction indirectly through hydrolysis equilibria of the metal ions and of the complexing anions (0.1*M* amine extractants) [32]

A. Uranyl sulfate extraction decreases at low pH because of increased bisulfate competition (Amine 9D-178–kerosine)
B. Vanadate extraction increases sharply on approaching the vanadium(V) isoelectric point at around pH 2.3 (Amine 9D-178–kerosine)
C. Both bisulfate competition at lower pH and hydrolysis at higher pH influence ferric sulfate extraction (di-*n*-decylamine–benzene)

ever, the effect is well defined and can be described satisfactorily for empirical use. The extraction isotherms indicate a limiting association of each uranium

Table 2.16 One Group of Metals Is Extracted Best by Primary Amines, Another Group about Equally by All Classes [32]

(1 *M* SO_4, pH 1, ~1 gram metal ion per liter; phase ratio ≈1:1; 0.1*M* amine[a] in aromatic hydrocarbon diluent)

Metal Ion Tested	Metal Ion Extraction Coefficient, $E_M^o(M) = [M]_{org}/[M]_{aq}$							
	Primary		Secondary			Tertiary		
								
Mg, Ca, Al, V(IV), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn	<0.1		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	
V(III)		4[b,c]		0.1[b,c]				
Fe(III)	40		<0.5	<0.5	<0.1		<0.01	
R.E.(III)	20			<0.1	<0.01		<0.01	
Ce(IV)	>50	15[b,c]	<0.1		<0.01		<0.01	
Ti(IV)	10		5		0.2		<0.1	
Zr	>1000			350			200	<1
Th (0.5*M* SO_4)	>5000[b]	>5000[b,c]		>500[b]	2[b]		<0.1[b]	
U(IV)	3000	>5000[b,c]	200		50[b,c]		<1[d]	
V(V)			<1	<1	<1		<1	
V(V) (pH 2)[d]	~20		~20		~20	~20	~20	
Mo(VI)[d]	150		200		400	400	150	3
Mo(VI) (pH 2)[d]	>1000		>1000		>1000	>1000	>1000	
U(VI)	40	10	80	120	20	50	90	0.2

[a] Amine 21FS1, Primene JM-T; dilaurylamine, di(tridecyl)amine, Amine S-24; methyldi-*n*-decylamine, triiso-octylamine, tris(2-ethylhexyl)-amine. [b] Extraction from 0.5*M* SO_4 solution. [c] Diluent kerosine instead of aromatic hydrocarbon. [d] Coefficients at loadings of ~5 grams V or ~3 grams Mo per liter of extractant. Extraction coefficients of these metals decrease as their concentration decreases (Figure 1).

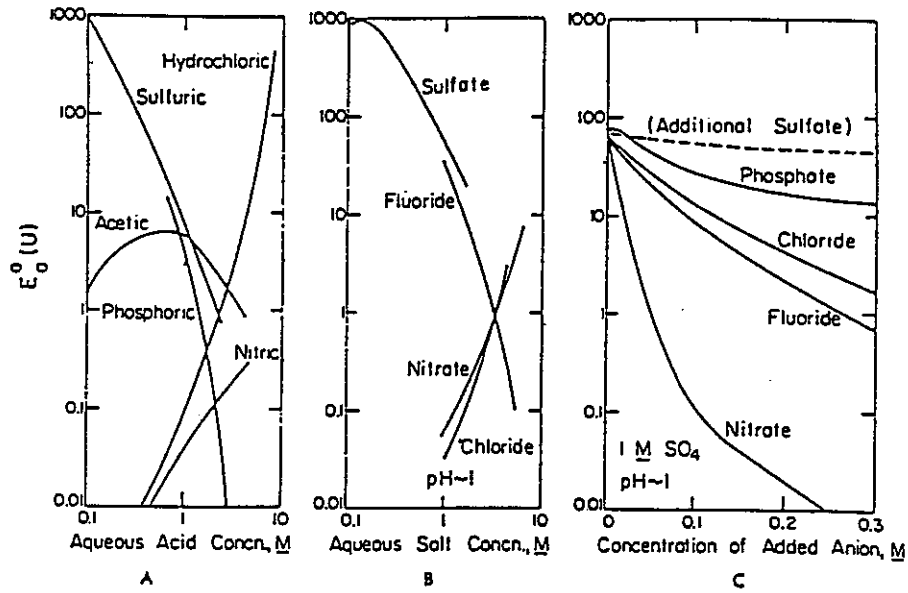
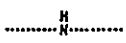
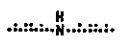
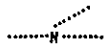
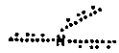
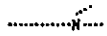
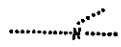
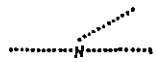
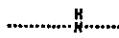
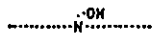


Figure 2.26 Uranyl extraction increases at high concentrations of weakly complexing anions, decreases at high concentrations of strongly complexing anions, and usually decreases on addition of other anions to a sulfate solution (0.1*M* tri-*n*-octylamine–Amsco D-95 and methyl di-*n*-decylamine–benzene). [32]

Table 2.17 Aromatic and Polar Diluents Improve Extraction by Unbranched Amines but Impair Extraction by Highly Branched Amines [32]

(1*M* SO_4, pH 1, 0.004*M* U(VI); phase ratio ≈ 1:1; 0.1*M* amine[a] in kerosine, benzene, or chloroform)

	Uranium Extraction Coefficient, E_o^o(U)				
					
Kerosine	3	25	..[b]	80	110
Benzene	10	40	90	120	20
Chloroform	90	50	150	40	2
					
Kerosine	..[b]	30	140	7	0.1
Benzene	50	150	60	1	0.2
Chloroform	50	5	0.3	0.1	<0.1
						
Kerosine	..[c]			..[b]	..[b]	70
Benzene	(<0.1)[d]	<0.1	<0.1	95	110	140
Chloroform	(1)[d]	7	20	10	6	4
					
Kerosine	..[b]	6		15	2
Benzene	80	70	140	50	5
Chloroform	100	40	7	4	2

[a] Primene JM-T, Amine 21F81; di-*n*-decylamine, di(tridecyl)amine, Amine S-24; methyldi-*n*-decylamine, tri-*n*-octylamine, tris(tridecyl)amine, tris(Tridecyl "B")amine, tris(2-ethylhexyl)amine; laurylamine; dimethyl-, diethyl-, dibutyl-, dihexyllaurylamine; trilaurylamine; dilaurylamine; methyl-, butyl-, benzyl-, (2-hydroxyethyl)dilaurylamine.
[b] Third liquid phase separated.
[c] Precipitation.
[d] Emulsion, probably caused by precipitation.

Table 2.18 *N*-Benzyl Secondary Alkyl Amines Are Exceptionally Effective Extractants for Uranyl Sulfate [32]

(1*M* SO_4, pH 1, 0.004*M* U(VI); phase ratio ≈ 1:1; 0.1*M* amine[a] in kerosine, benzene, or chloroform)

Uranium Extraction Coefficient, E_c^0(U)

Kerosine	8000	>1000	>1000	~500	..[b]	..[b]
Benzene	2000	>1000	>1000	~1000	<1	400
Chloroform	100	300	150	125	0.2	250
Kerosine	25	130	150	..[b]	..[b]	0.3
Benzene	100	25	100	75	80	2
Chloroform	3	1	25	250	180	2

[a] *N*-benzylheptadecylamine, *N*-benzyltetradecylamine, *N*-benzyldodecylamine, *N*-(2-naphthylmethyl)dodecylamine, *N*-(α-methylbenzyl)dodecylamine, *N*-benzyl-*n*-tetradecylamine, *N*-(cyclohexylmethyl)heptadecylamine, *N*-(trimethylcyclohexylmethyl)heptadecylamine, *N*-*n*-decyldodecylamine, *N*-(γ-phenylpropyl)-*n*-tetradecylamine, *N*-(α-methylbenzyl)-2-ethylhexylamine, dibenzyllaurylamine. [b] Third liquid phase separated.

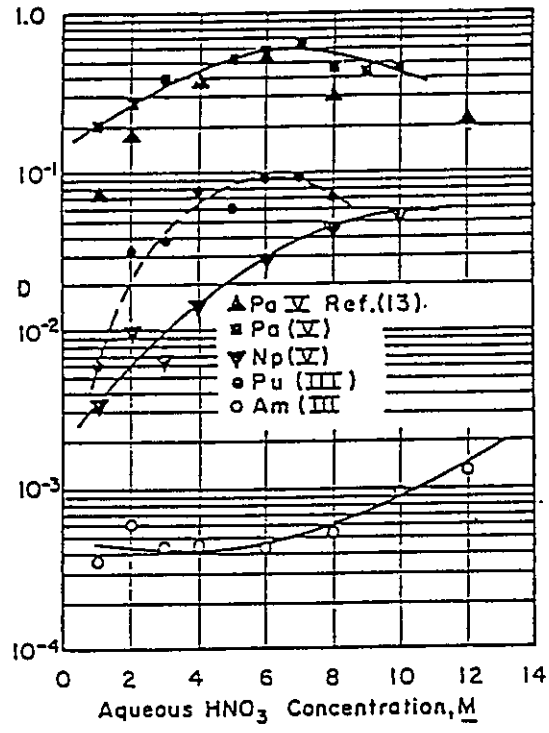
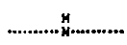
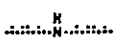
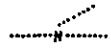


Figure 2.27 The extraction of pentavalent and trivalent actinide nitrates by 10 v/o TOA in xylene. [33]

Table 2.19 Effect of Branching on Extraction of Sulfuric Acid Parallels Its Effect on Extraction of Thorium Sulfate, but Diluent Effect Is Opposite [32]

(0.1*M* amine[a] in kerosine, benzene, or chloroform)

Aqueous pH at Half-Neutralization of Amine in Two-Phase Titration

								
Kerosine			3.7		2.0	1.4		
Benzene	5.2	4.3	4.0	2.5	2.4	2.2	1.9	<0[b]
Chloroform		4.9		2.7	2.9	3.4		

[a] Amine 21F81, di-*n*-decylamine, di(tridecyl)amine, *N*-benzylheptadecylamine, Amine S-24, tri-*n*-octylamine, tris(tridecyl "B")amine, tribenzylamine. [b] Half-neutralization pH in nitric acid extraction by tribenzylamine is <0 with benzene, 1.2 with chloroform.

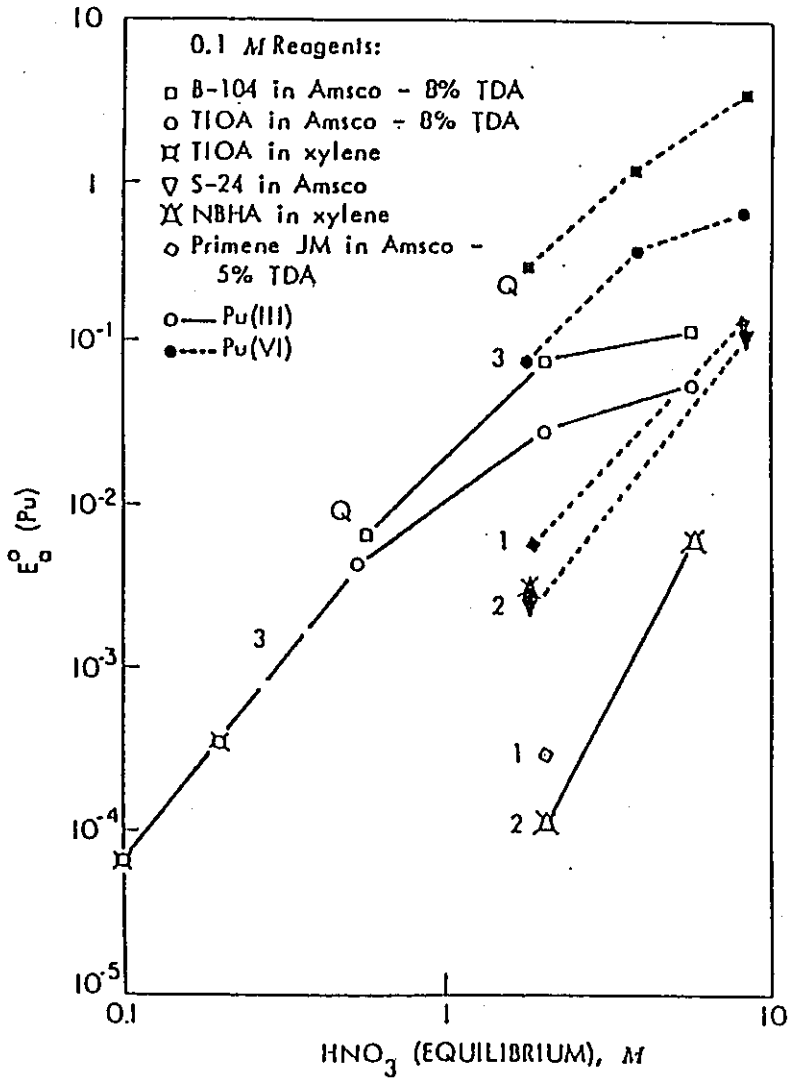


Figure 2.28 Pu(III) and Pu(VI) extraction by 0.1 M amines: effect of nitric acid concentration. Amine class: (Q) quaternary ammonium, (3) tertiary, (2) secondary, (1) primary amine. Pu reduced with 0.03 M ferrous sulfamate plus 0.05 M excess sulfamic acid, or oxidized with AgO. [34]

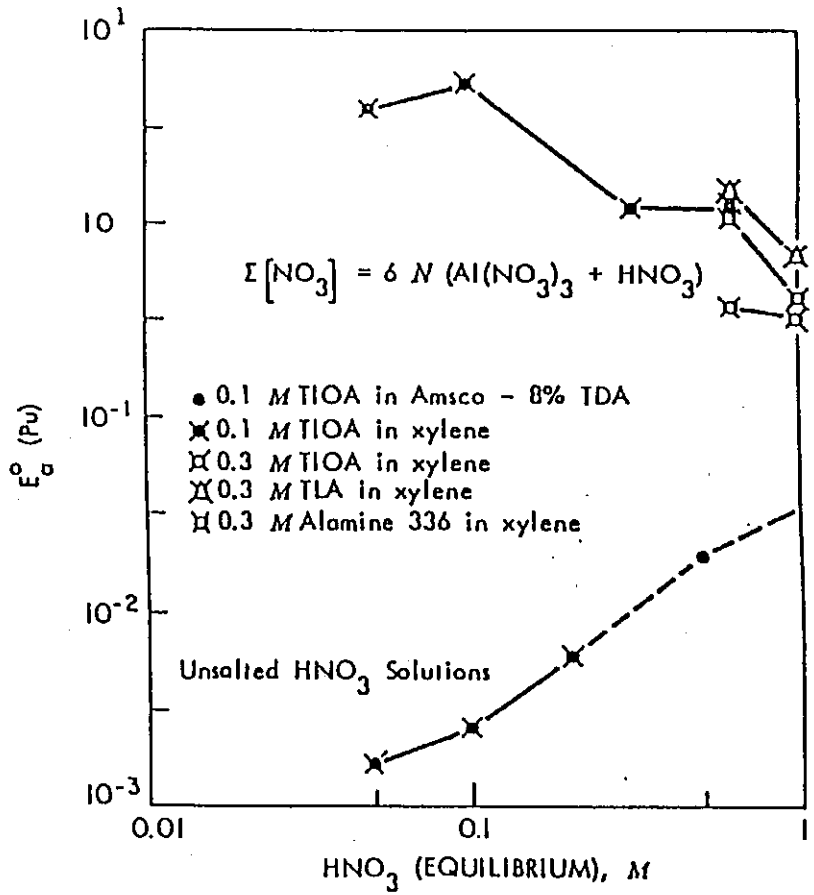


Figure 2.29 Extraction by tertiary amines from solutions of Pu(III) in nitric acid with and without aluminum nitrate salting. Plutonium reduced with 0.03 M ferrous sulfamate plus 0.05 M excess sulfamic acid.[34]

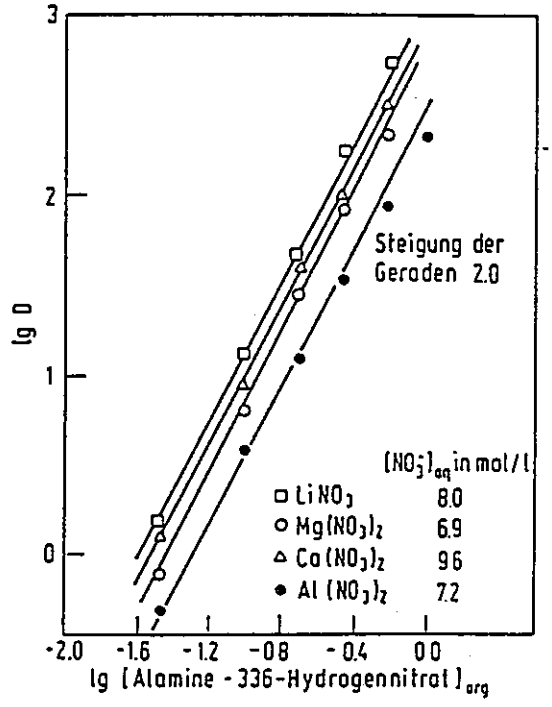


Figure 2.30

Extraktion von ^{241}Am aus wäßrigen, 10^{-3} M HNO_3 enthaltenden Nitratlösungen durch Alamine-336-Hydrogennitrat in Diisopropylbenzol [35]

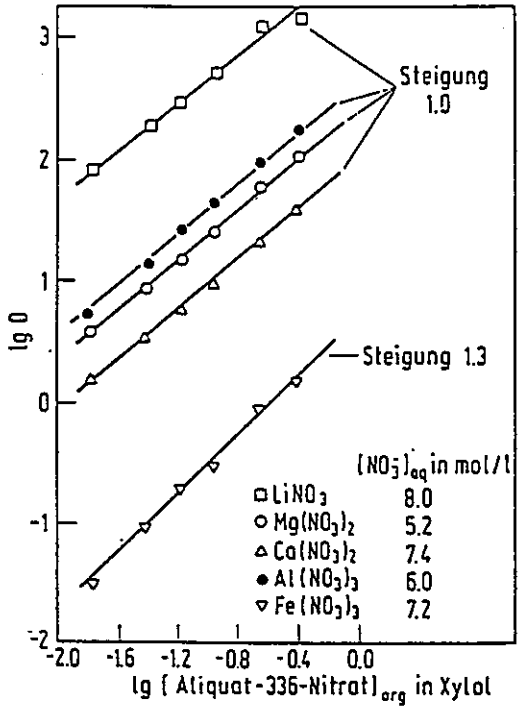


Figure 2.31

Extraktion von ^{241}Am aus wäßrigen, 10^{-3} M HNO_3 enthaltenden Nitratlösungen durch Aliquat-336-Nitrat in Xylol [35]

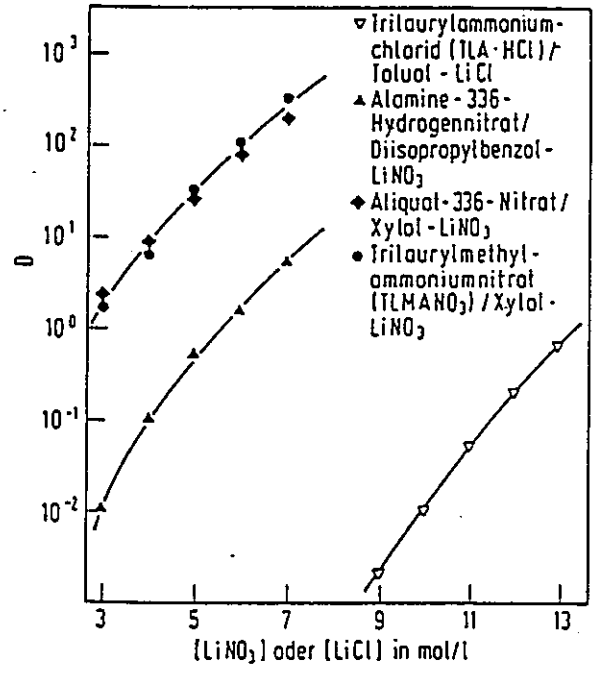


Figure 2.32

Verteilungskoeffizient D für die Extraktion von ^{241}Am aus $LiNO_3$ oder LiCl enthaltender Lösung durch 0.1 M Lösungen verschiedener Alkylammoniumsalze [35-37].

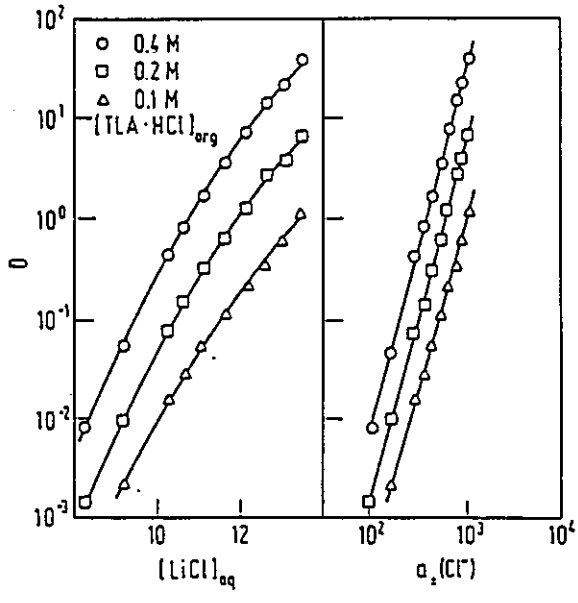


Figure 2.33

Extraktion von ^{241}Am durch Trilaurylammoniumchlorid TLA · HCl in Toluol in Abhängigkeit von der Lithiumchlorid-Konzentration $[LiCl]_{aq}$ und der Chloridionen-Aktivität $a_{\pm}$ (Cl^-) [36]

第３章　図表

Table 3.1

Extraction of Am^{III} by 1.0 M Extractants Containing One PO Group in $C_6H_4(C_2H_5)_2$ from a) 0.1 M HNO_3, 6 M $LiNO_3$ and b) 2 M HNO_3 (Initial Concentrations) at Room Temperature [1]. (Characterization by means of the distribution coefficient D_M of the metal M.)

Groups Attached to P Atom RO-groups	R-groups	D_{Am} a)	b)
$(C_5H_{11}O)_2$	C_5H_{11}	85	0.2
$(C_{10}H_{21}O)_2$	$C_{10}H_{21}$	300	0.2
$(C_4H_9O)_2$	cyclo-C_6H_{11}	450	0.1
$(C_4H_9O)_2$	C_6H_5	200	—
(s-$C_4H_9O)_2$	C_6H_5	24	—
$(C_2H_5O)_2$	$C_6H_5CH_2$	67	—
$(C_4H_9O)_3$	—	36	—
$(C_2H_5CH(CH_3)CH_2O)_3$	—	27	—
$(C_2H_5CH(C_2H_5)CH_2O)_3$	—	12	—
$(C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2O)_3$	—	17	—

Table 3.2

Extraction of Am^{III} by 1.0 M Extractants Containing Two PO Groups or One PO and Other Functional Groups (Conditions as in Table 3.1 [1]).

Extractant	D_{Am} a)	b)
$(C_4H_9O)_2POCH_2PO(OC_4H_9)_2$	>500	6.4
$(C_4H_9O)_2PO(CH_2)_2PO(OC_4H_9)_2$	>500	3.0
$(C_4H_9O)_2PO(CH_2)_2O(CH_2)_2PO(OC_4H_9)_2$	>500	0.1
$(C_4H_9)_2PON(C_4H_9)_2$	>500	0.3
$(C_4H_9)PO[N(C_4H_9)_2]_2$	>500	8.8

Table 3.3

Extraction of Am^{III} and Cm^{III} Nitrates by Extractants of Type $R_n(RO)_{3-n}PO$ [2]. (See section 6.1.1.5, p. 180, for meaning of $\bar{K}_{Am}$ and $\bar{K}_{Cm}$.)

Groups Attached to P Atom RO-groups	R-groups	$\bar{K}_{Am}$	$\bar{K}_{Cm}$
—	$(C_8H_{17})_3$	3000	3000
—	(i-$C_8H_{17})_3$	100	100
C_4H_9O	$(C_4H_9)_2$	1800	1100
C_4H_9O	$(C_4H_9)(C_6H_5)$	45.0	38.0
$C_8H_{17}O$	$(C_4H_9)_2$	2060	2200
i-$C_8H_{17}O$	$(C_4H_9)_2$	2500	2900
$C_8H_{17}O$	$(CH_3)(C_8H_{17})$	1200	1200
$C_8H_{17}O$	$(C_4H_9)(C_8H_{17})$	1600	—
$C_8H_{17}O$	$(C_8H_{17})_2$	580	506
(i-$C_4H_9O)_2$	C_8H_{17}	2.6	2.6
(i-$C_4H_9O)_2$	C_9H_{19}	5.4	5.4
(i-$C_4H_9O)_2$	$C_{10}H_{21}$	2.7	2.7
$(C_8H_{17}O)_2$	C_8H_{17}	4.2	2.8
(i-$C_8H_{17}O)_2$	C_6H_5	0.08	0.08
(i-$C_8H_{17}O)_2$	o-$C_6H_4CH_3$	0.02	0.02
(i-$C_8H_{17}O)_2$	p-$C_6H_4CH_3$	1.3	1.85
$(C_8H_{17}O)_3$	—	0.3	0.25
(i-$C_8H_{17}O)_3$	—	0.2	0.2

Table 3.4

DISTRIBUTION COEFFICIENTS OF URANYL NITRATE BETWEEN AQUEOUS SOLUTIONS AND VARIOUS SUBSTITUTED PHOSPHATES AND PHOSPHONATES AT 25° [4]

Organic phase 0.5 *M* ester in CCl_4

Compound	Aqueous phase* 0.2 *M* $UO_2(NO_3)_2$	Aqueous phase* 0.2 *M* $UO_2(NO_3)_2$ 3.0 *M* HNO_3
Dioctyl phenylphosphonate	0.31	5.0
Diethyl phenylphosphonate	.30	(3.0)
Tributyl phosphate	.19	3.4
Dibutyl ethoxybutyl phosphate	.14	2.2
Tributoxyethyl phosphate	.14	..
Dibutyl hydrogen phosphonate	.056	1.6
Butyl octyl phenyl phosphate	.018	0.55
Diethyl benzoylphosphonate	.018	0.23
Tri-(β-chloroethyl) phosphate	< .01	0.17
Triphenyl phosphate	< .01	..
Diethyl trichloromethylphosphonate	....	0.03

* Aqueous composition is that before equilibration.

Table 3.5

DISTRIBUTION COEFFICIENTS OF URANYL NITRATE AT 25°* [4]

Organic phase 0.5 *M* ester in CCl_4

Phosphates	Aq. U conc. 0.2 *M*	Aq. U conc. 0.05 *M*	Phosphonates	Aq. U conc. 0.2 *M*	Aq. U conc. 0.05 *M*
Diethyl butyl	0.17	0.019	Diethyl hexyl	1.02	0.44
Diethyl amyl	.17	.015	Diethyl decyl	0.97	.35
Diethyl decyl	.11	.017	Dibutyl methyl	1.00	.29
Dibutyl methyl	.14	.013	Dibutyl ethyl	0.96	.32
Dibutyl ethyl	.15	.015	Dibutyl butyl	1.03	.34
Tributyl	.19	.020	Dibutyl hexyl	1.05	.42
Dibutyl hexyl	.21	.020	Dibutyl isooctyl	0.98	.34
Dibutyl octyl	.19	.018	Dibutyl decyl	1.10	.35
Dibutyl decyl	.17	.021	Dibutyl hexadecyl	0.93	

* Aqueous concentrations are those before equilibration.

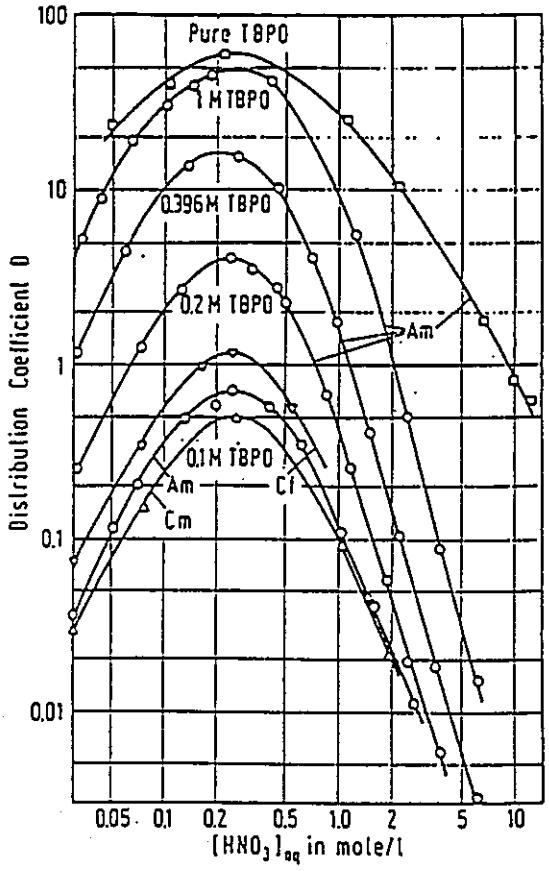


Figure 3.1

Extraction of Am^{III}, Cm^{III} and Cf^{III} by tributyl phosphine oxide (TBPO), pure [5] or in benzene [6], at 25°C from HNO_3.

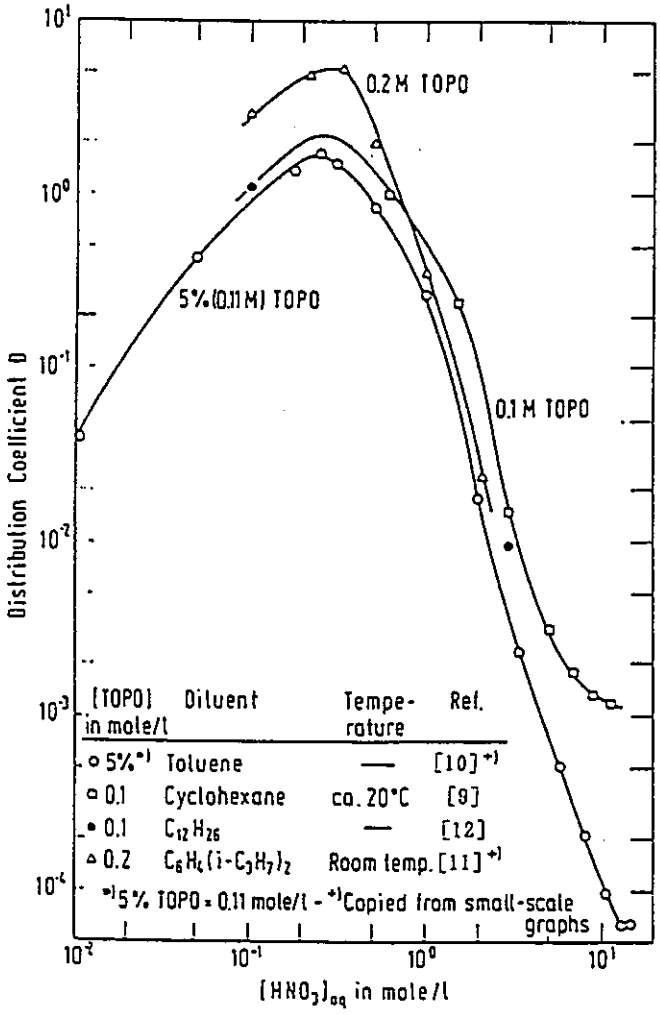


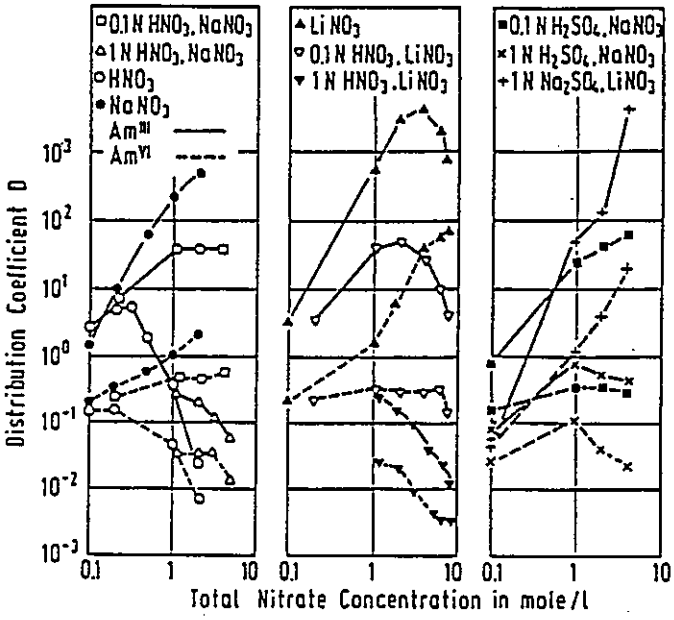
Figure 3.2

Extraction of Am^{III} by trioctyl phosphine oxide (TOPO) from HNO_3.

Table 3.6

Extraction of Am^{III} and Cm^{III} by Trioctyl Phosphine Oxide (TOPO) in Cyclohexane from $LiNO_3/HNO_3$ Solutions [13]. Distribution Coefficients D_{Am} and D_{Cm}, as Functions of $LiNO_3$, HNO_3 and Extractant Concentrations (all in mole/l).

Aqueous Phase		Organic Phase		
$[LiNO_3]$	$[HNO_3]$	[TOPO] in Cyclohexane	D_{Am}	D_{Cm}
7	0.01	0.002	0.26	0.29
7	0.01	0.005	3.2	3.6
7	0.01	0.010	25	28
7	0.01	0.020	169	182
7	0.05	0.02	1.24	1.44
7	0.10	0.02	0.179	0.20
7	0.50	0.02	0.00192	0.0026
2	0.01	0.005	0.69	0.58
3	0.01	0.005	1.48	1.23
4	0.01	0.005	3.5	3.4
5	0.01	0.005	3.8	3.7
7	0.01	0.005	3.2	3.6
9	0.01	0.005	1.97	2.6
10	0.01	0.005	1.31	1.86



◀ Figure 3.3

Extraction of Am^{III} and Am^{VI} by 0.2 M trioctyl phosphine oxide (TOPO) in $C_6H_4(i\text{-}C_3H_7)_2$ from nitrate and nitrate/sulfate media [11] Aqueous phase additionally contained 0.0005 M H_2SO_4 and 0.005 M $(NH_4)_2S_2O_8$.

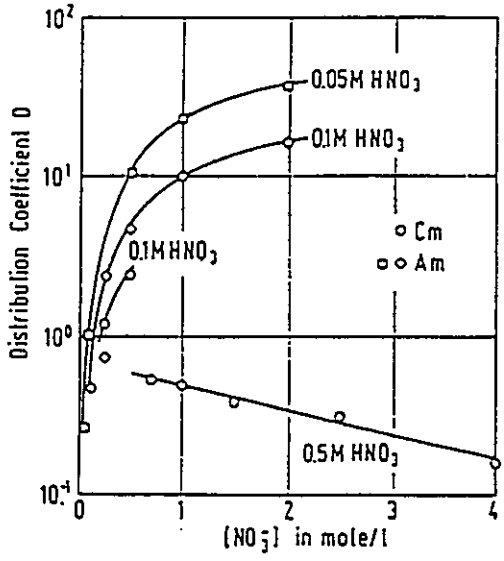


Figure 3.4 ▲

Extraction of Am^{III} and Cm^{III} by 5% trioctyl phosphine oxide (TOPO) in xylene from HNO_3/NH_4NO_3 [14].

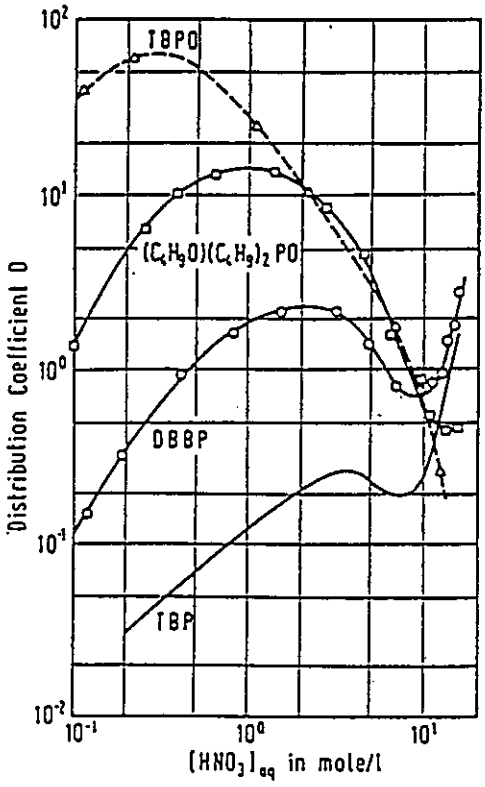


Figure 3.5

Extraction of Am^{III} by 4 pure extractants: tributyl phosphine oxide (TBPO), butyl dibutylphosphinate $(C_4H_9O)(C_4H_9)_2PO$, dibutyl butylphosphonate (DBBP), tributyl phosphate (TBP), at 20 ± 2°C from HNO_3 [7]. TBP data from Zemlyanukhin et al., see Figure 3.11 [15]

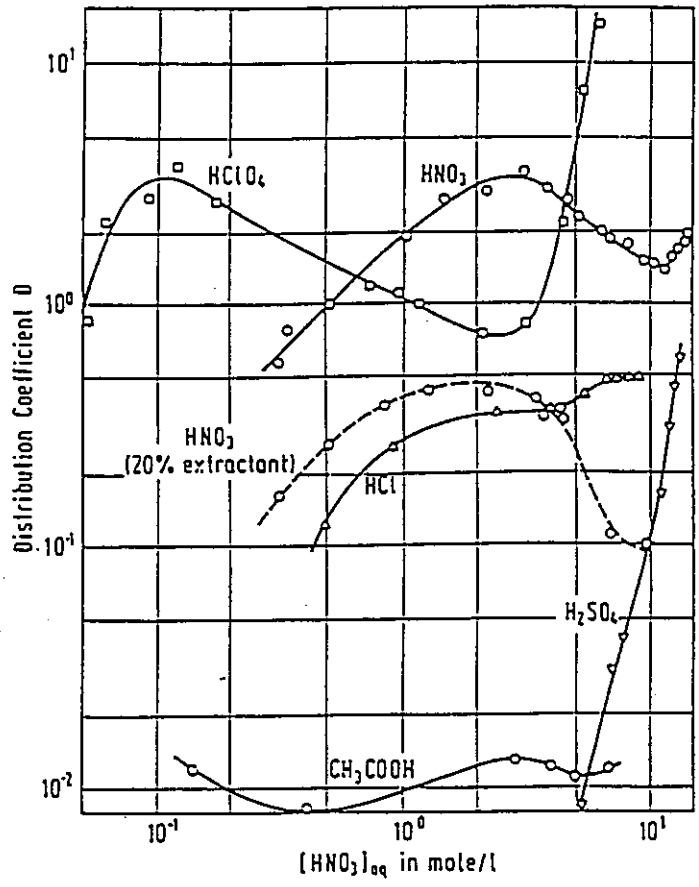
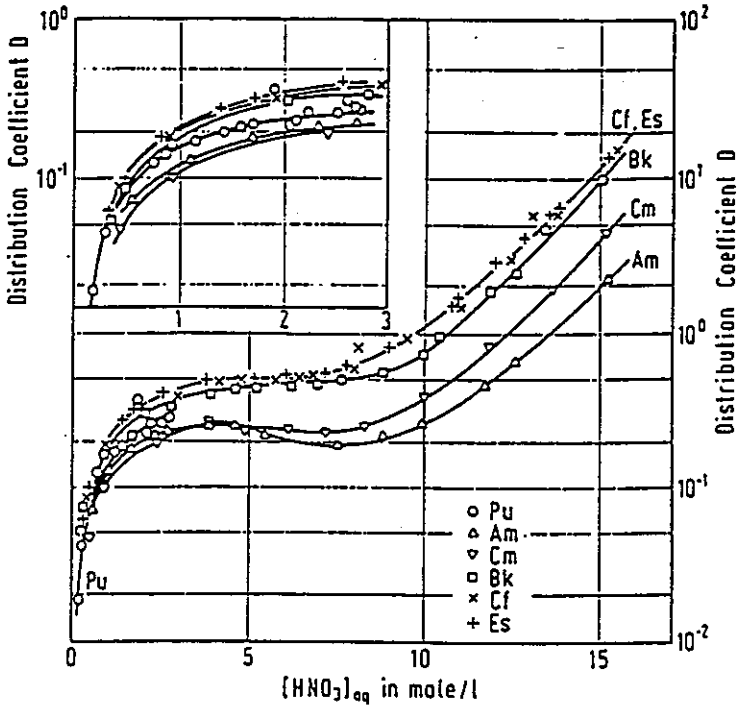


Figure 3.6

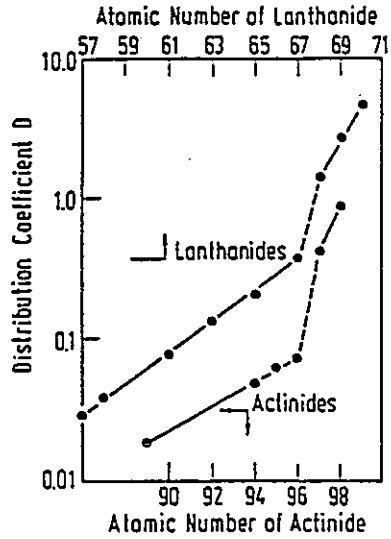
Extraction of Am^{III} by pure $(C_5H_{11}O)_2(CH_3)PO$ at 20 ± 2°C from various acids [17] and by 20% $(C_5H_{11}O)_2(CH_3)PO$ in kerosene from HNO_3 [7].

Figure 3.7



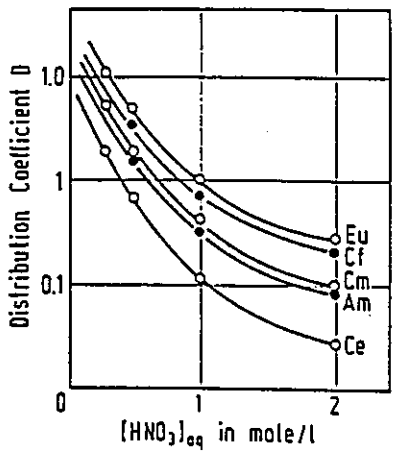
Extraction of trivalent actinides by pure tributyl phosphate (TBP) from HNO_3 [21]

Figure 3.8



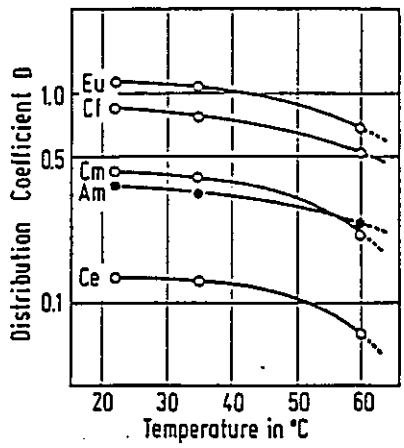
Extraction of trivalent actinides by pure tributyl phosphate (TBP) from 12 M HCl (lanthanides for comparison)[22].

Figure 3.9



Extraction of Am^{III}, Cm^{III} and Cf^{III} by 30% tributyl phosphate (TBP) in n-paraffin from HNO_3/1.8 M $Al(NO_3)_3$ at 22°C (Ce^{III} and Eu^{III} for comparison)[23]

Figure 3.10



Extraction of Am^{III}, Cm^{III} and Cf^{III} by 30% tributyl phosphate (TBP) in n-paraffin from 1.0 M HNO_3/ 5.4 M $LiNO_3$ (Ce^{III} and Eu^{III} for comparison)[23]

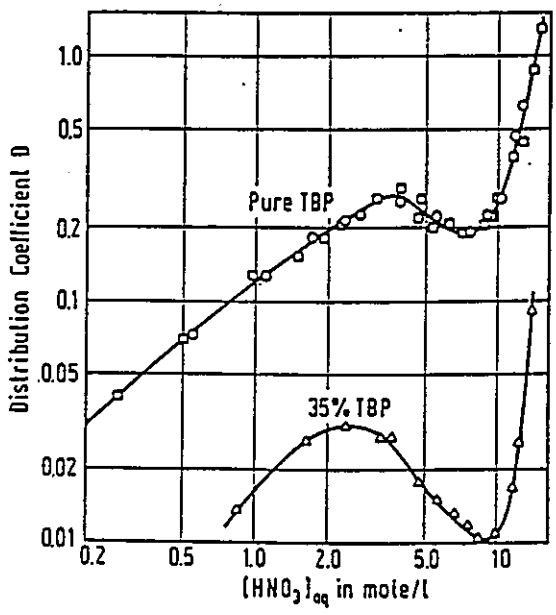


Figure 3.11

Extraction of Am^{III} by tributyl phosphate (TBP) from HNO_3.

	[TBP] in %	Diluent	Temperatur in °C	Lit.
▲	35	Gulf-BT	ca. 25	[24]
□	pure	—	20 ± 2	[15]
○	pure	—	25	[21]

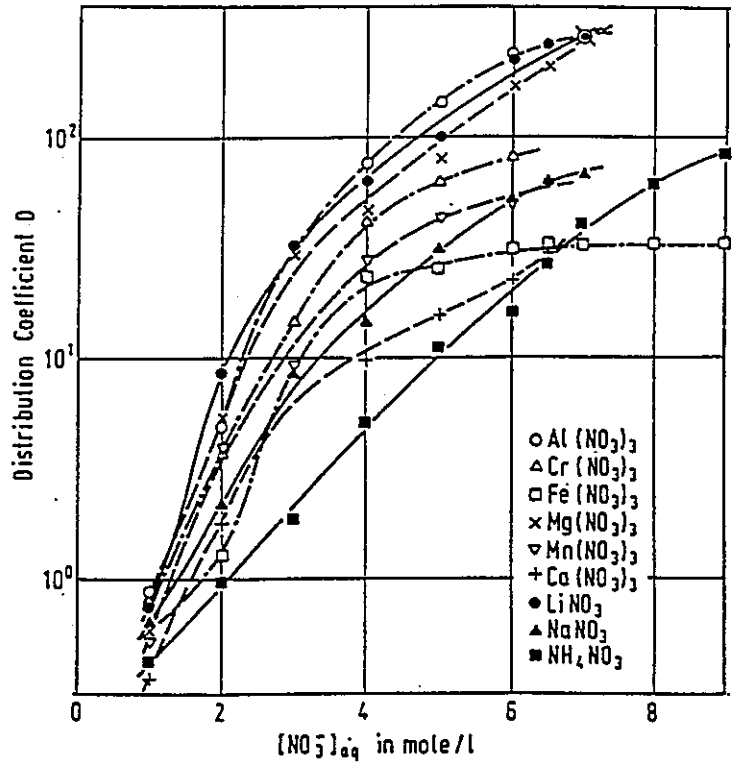


Figure 3.12

Extraction of Am^{III} by pure tributyl phosphate (TBP) from various metal nitrates [15].

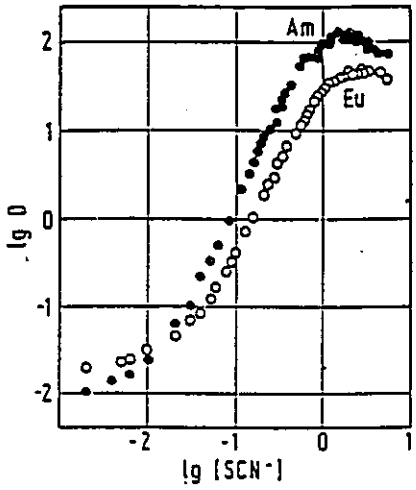
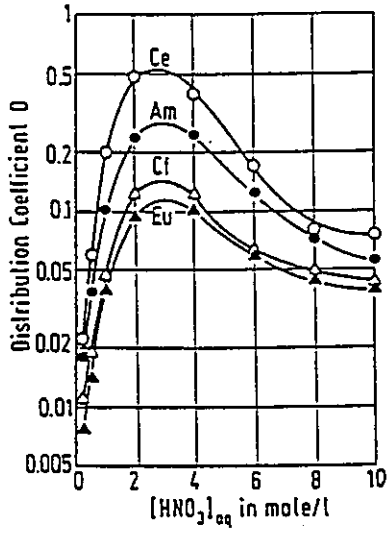


Figure 3.13

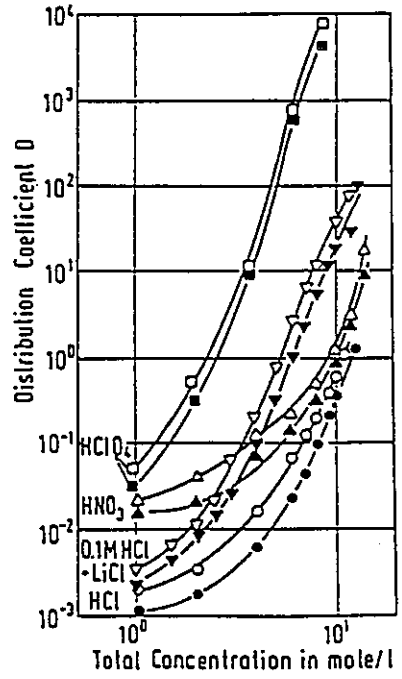
Extraction of Am^{III} by 5% tributyl phosphate (TBP) in C_6H_{14} from 5 M $Na(ClO_4,SCN)$ (pH 4 to 5) at 25°C (Eu^{III} for comparison) [16].

Figure 3.14



Extraction of Am^{III} and Cf^{III} by 10% $(C_5H_{11}O)_2POCH_2PO(OC_5H_{11})_2$ in $C_6H_4(C_2H_5)_2$ from HNO_3 (Ce^{III} and Eu^{III} for comparison)[27]

Figure 3.15



Extraction of Cm^{III} (filled points) and Es^{III} (open points) from 20% $(C_4H_9O)_2POCON(C_2H_5)_2$ in benzene from acids and from HCl/LiCl [29]

Table 3.7

Extraction of Plutonium Present Initially as Pu^{III} in the Aqueous Phase.

Aqueous Phase	Organic Phase	Distribution Coefficient	Lit.
5 M NH_4Cl + 1 M HCl	85% methyl ethyl ketone + 15% xylene; methyl isobutyl and methyl-n-amyl ketones; isophorone	<0.01	[30]
5.4 M $Ca(NO_3)_2$ + 0.05 M HNO_3 + 0.2 M $N_2H_5NO_3$	85 vol.-% dibutyl ether + 15 vol.-% CCl_4	0.003	[31]
5.4 M $Ca(NO_3)_2$ + 0.05 M HNO_3	85 vol.-% dibutyl ether + 15 vol.-% CCl_4	0.0005	[31]
8 M NH_4NO_3 + 0.2 M HNO_3	bis-2-butoxyethyl ether	<0.002	[32]
3 M HNO_3	bis-2-butoxyethyl ether	<0.01	[32]
1 M HNO_3 + 10 M NH_4NO_3	heptadecanol; 2-ethyl hexanol; 2-ethyl butanol	<0.01	[33]
1 M HNO_3 + 10 M NH_4NO_3	methyl amyl alcohol	0.01	[33]

Table 3.8

Plutonium Distribution Ratio, D, in the Extraction of Pu^{IV} from 1 M HNO_3 + 10 M NH_4NO_3 [33] and of Pu^{VI} from 6% HNO_3 + 60% NH_4NO_3 + 0.8% $K_2Cr_2O_7$ [35](initial aqueous concentrations).

Organic Phase	$D_{Pu^{IV}}$	$D_{Pu^{VI}}$
85% methyl ethyl ketone + 15% xylene	3.76	—
Methyl n-amyl ketone	1.07	—
Methyl isobutyl ketone	4.56	42.3
Methyl tert.-butyl ketone	—	19.6
Methyl isobutenyl ketone	0.163	—
Methyl phenyl ketone	8.1	—
Cyclopentenone	10.1	—
Cyclohexanone	2.57	217
Methylcyclohexanone	4.56	—

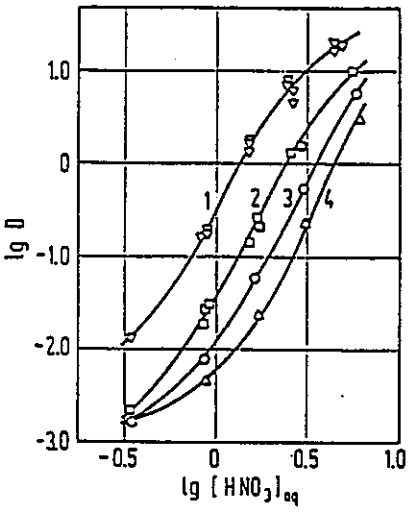


Figure 3.16

Dependency of the distribution coefficient D of Pu^{IV} on the equilibrium aqueous nitric acid concentration in the extraction by: 1) methyl n-propyl ketone; 2) methyl n-butyl ketone; 3) methyl n-pentyl ketone; 4) methyl n-hexyl ketone[36].

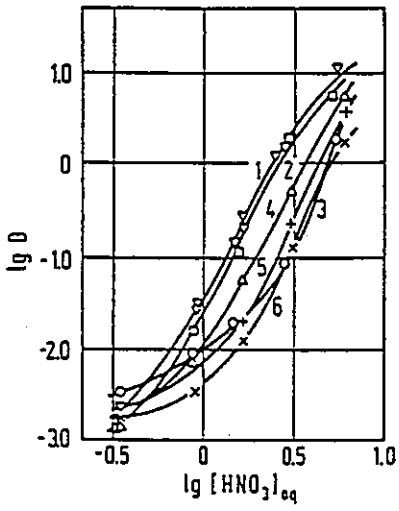


Figure 3.17

Dependency of the distribution coefficient D of Pu^{IV} on the equilibrium aqueous nitric acid concentration in the extraction by: 1) methyl n-butyl ketone (▽); 2) methyl isobutyl ketone (MiBK) (□); 3) methyl tert.-butyl ketone (○); 4) methyl n-pentyl ketone (△); 5) ethyl n-butyl ketone (+); 6) di-n-propyl ketone (×) [36].

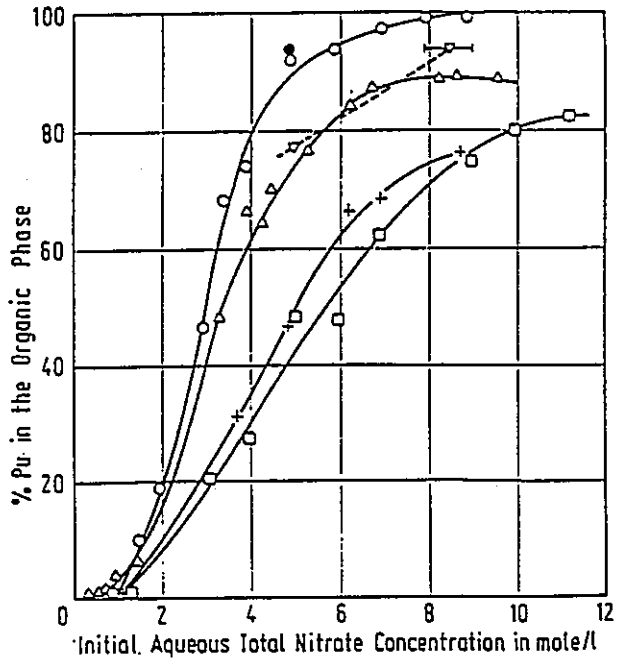


Figure 3.18

Salting-out efficiency of nitric acid and of metal nitrates in the presence of 1M nitric acid in the extraction of Pu^{IV} by methyl isobutyl ketone (MiBK). △ HNO_3 alone [33, 37, 38]; + $La(NO_3)_3$ [5]; ○ $Mn(NO_3)_2$ [33]; □ NH_4NO_3 [33]; • $Al(NO_3)_3$ [37]; ▽ $Ca(NO_3)_2$ [39].

Table 3.9

Distribution Coefficients of Pu^{IV} and Pu^{VI} in the Extraction by Ethers from 1 M HNO_3 + 10 M NH_4NO_3 [34, 43]

Extractant	$D_{Pu^{IV}}$	$D_{Pu^{VI}}$	Extractant	$D_{Pu^{IV}}$	$D_{Pu^{VI}}$
Diethyl ether	0.47	1.0	2-(2'-Ethylbutoxy)ethanol	2.4	—
Di-n-propyl ether	<0.01	0.05(?)	1,2-Bisethoxyethane	32	24
Di-n-butyl ether	0.01	0.015	1-Butoxy-2-ethoxyethane	1.95	2.7
Di-n-hexyl ether	0.01	0.015	1,2-Bisbutoxyethane	0.064	0.15
Diisopropyl ether	0.075	0.01	Bis-2-butoxyethyl ether ("butex", "dibutyl carbitol")	13.3	10(?)
Diallyl ether	0.035	—			
Ethyl allyl ether	0.020	—	Bis-2-(2'-butoxyethoxy)ethyl ether	2.7	—
Ethyl n-butyl ether	0.01	0.064	Triglycoldichloride ("trigly")	2.6	—
Dichloroethyl ether	0.032	0.14	Phenyl methyl ether	0.031	—
2-Phenoxyethanol	0.27	—	o-Nitrophenyl methyl ether	1.63	0.67
2-Benzyloxyethanol	0.92	—			

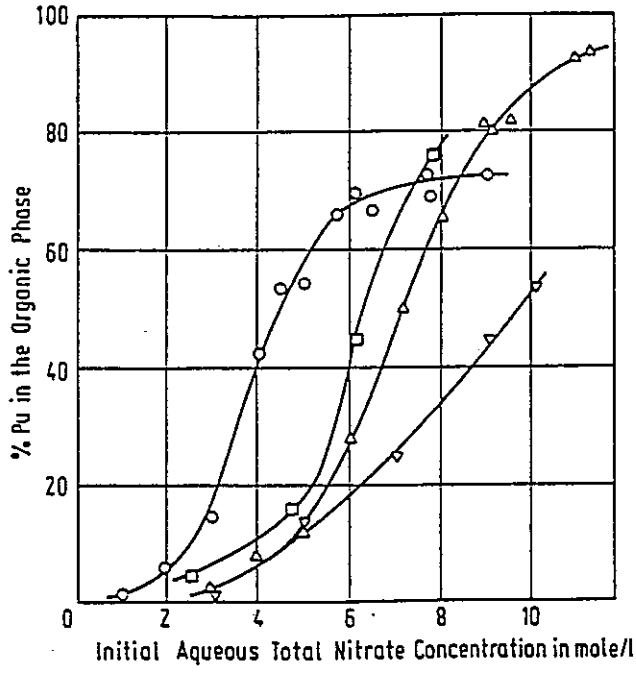


Figure 3.19

Salting-out efficiency of HNO_3 and of metal nitrates in the presence of 1 M HNO_3 in the extraction of Pu^{VI} by diethyl ether. ○ HNO_3 alone [34, 38] △ $Ca(NO_3)_2$ [34, 43]; □ $La(NO_3)_3$ [34]; ▽ NH_4NO_3 [34] Equal phase volumes.

Table 3.10
Distribution Coefficients D in the Extraction of Neptunium and Plutonium by Monoamides [45] and Tetrabutyl Urea [46].

Extractant	3.0 M HNO_3 in the Aqueous Phase				6.0 M HNO_3 in the Aqueous Phase	
	$D_{Pu^{IV}}$	$D_{Pu^{VI}}$	$D_{Np^{IV}}$	$D_{Np^{VI}}$	$D_{Pu^{IV}}$	$D_{Np^{VI}}$
N,N-Dihexylformamide	2.4	—	—	—	4.0	—
N,N-Dibutylacetamide	21	—	—	—	38	—
N,N-Dibutylpropionamide	3.5	—	—	—	7.2	—
N,N-Dibutylisobutyramide	0.080	0.23	0.024	1.2	0.21	0.070
N,N-Dibutylpivalamide	0.0009	0.051	—	0.33	0.0048	—
N,N-Dibutylbutyramide	4.0	0.63	1.0	3.4	8.7	2.2
N,N-Diisobutylbutyramide	3.5	0.48	0.62	3.0	7.1	1.6
N,N-Diisobutylisobutyramide	0.057	—	0.0070	—	0.11	0.037
N,N-Dicyclohexylformamide	9.9	—	—	—	11	—
N,N-Dicyclohexylacetamide	11	—	2.2	—	16	—
N,N-Dicyclohexylbutyramide	1.7	—	—	—	5.9	—
N,N-Dibutyl-2-ethylhexanamide	0.19	—	—	—	0.29	—
N,N-Dimethyldecanamide	10	—	—	—	39	—
N,N-Diethyldecanamide	6.9	—	—	—	16	—
1-Hexanoylpiperidine	8.7	—	—	—	20	—
1-(2-Ethylhexanoyl)piperidine	0.60	—	—	—	1.5	—
N,N-Di-sec-butylhexanamide	0.90	—	—	—	3.9	—
N,N-Dibutylcyclohexanecarboxamide	0.19	—	—	—	1.0	—
N-Butyl-N-phenylbutyramide	0.23	—	—	—	1.3	—
N,N-Dibutylbenzamide	0.34	—	—	—	0.69	—
N,N-Dibenzylacetamide	0.22	—	—	—	1.0	—
Tetrabutyl urea	0.83	0.86	0.22	—	—	—

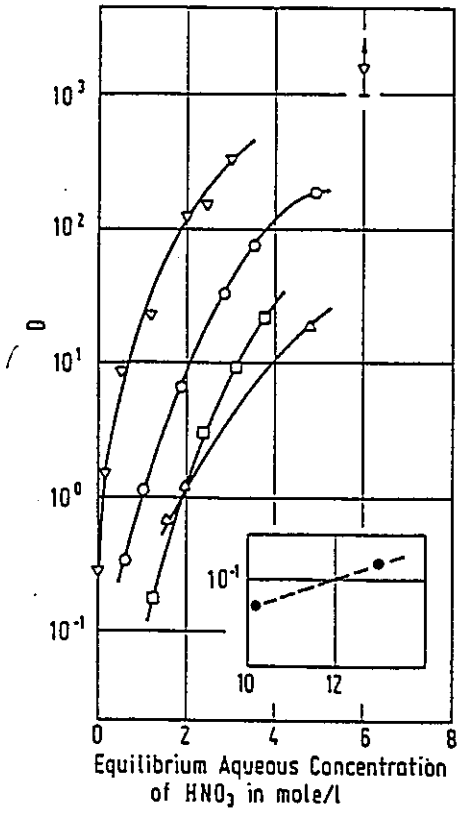


Figure 3.20

Distribution coefficients D of Np, Pu, and Am as a function of the aqueous HNO_3 concentration in the extraction by amides (undiluted or in n-dodecane) at 30°C [47]. ○ Pu^{IV} by 1.09 M N,N-dibutyloctamide; □ Np^{IV} by 1.09 M N,N-dibutyloctamide; △ Np^{IV} by 1.09 M N,N-dihexyloctamide; ▽ Np^{IV} by undiluted N,N-dimethyldecanamide; ● Am^{III} by undiluted N,N-dimethyldecanamide.

Table 3.11

Equilibrium Constants of Two-Phase Extraction Reactions [48]. Aqueous Phase 3 M HNO_3, Benzene Diluent.

Extractant	Equilibrium Constant for			
	Np^{VI}	Pu^{VI}	Np^{IV}	Pu^{IV}
N,N-Diheptylacetamide	148	91	9120	59000
N,N-Dilaurylacetamide	57.5	44.5	3210	35400

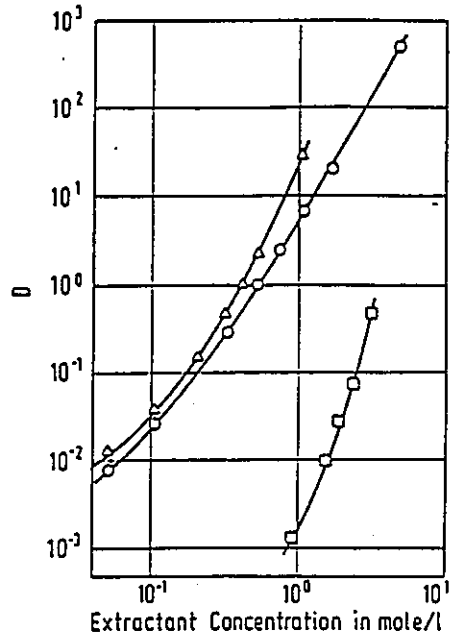


Figure 3.21

Dependency of the distribution coefficients D of Np^{IV} on the concentration of amide extractants in toluene [45]. ○ N,N-dibutylbutyramide; □ N,N-dibutylpivalamide; △ N,N-dicyclohexylacetamide. Aqueous phase 3.0 M HNO_3, temperature 30°C.

Table 3.12

Extraktion von Pu^{IV} aus 3 M HNO_3 + 0.15 M $UO_2(NO_3)_2$ mit verschiedenen Sulfonen bei 30°C [49]

Extraktionsmittel	D_{Pu}
Di-n-propyl-sulfon unverdünnt*)	14.7, 7.3
3 M Di-n-propyl-sulfon in Di-isopropyl-äther	1.43+)
Di-isobutyl-sulfon unverdünnt*)	3.4, 2.6
Di-isoamyl-sulfon unverdünnt*)	0.4, 0.3
3 M Di-n-butyl-sulfon in Di-isopropyl-äther	0.94+)
3 M Äthyl-n-butylsulfon in Di-isopropyl-äther	0.02+)

*) Ergebnisse von zwei Parallelversuchen. — +) Verteilungskoeffizient mit reinem Di-isopropyl-äther ist 0.001.

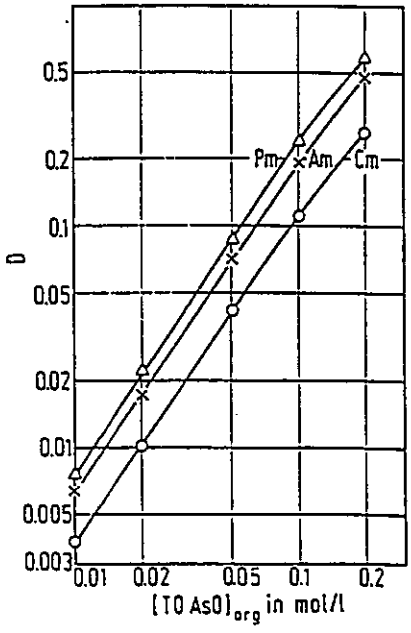


Figure 3.22

Extraktion von Am und Cm durch Trioctylarsinoxid (TOAsO).
Verteilungskoeffizienten D für Americium und Curium in Abhängigkeit von $[TOAsO]_{org}$; $[HNO_3]_{aq}$ = 0.010 M; $[LiNO_3]_{aq}$ = 7.00 M [13] (Promethium zum Vergleich.)

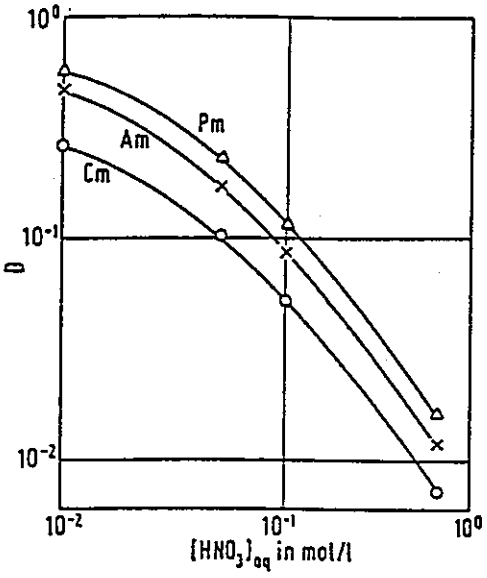


Figure 3.23 oben)

Verteilungskoeffizienten D in Abhängigkeit von der Gleichgewichts-HNO_3-Konzentration in der wäßrigen Phase, $[HNO_3]_{aq}$, bei konstanter $[TOAsO]_{org}$ = 0.20 M; $[LiNO_3]_{aq}$ = 7.00 M [13]

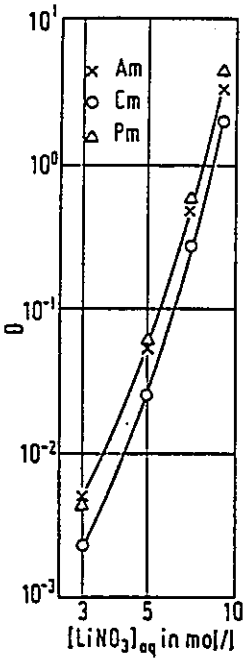


Figure 3.24 unten)

Verteilungskoeffizienten D in Abhängigkeit von $[LiNO_3]_{aq}$ bei konstanter $[TOAsO]_{org}$ = 0.020 M; $[HNO_3]_{aq}$ = 0.010 M[13].

Table 3.13

Coefficient de Distribution de Traceur Am^{3+} avec l'Acide Di-(n-butyl)phosphorique en Fonction du Solvant [53].

Phase aqueuse : 0.1 M HNO_3 ; t = 25°C

lg C_i	lg $[HA]_{aq}$	lg D_{Am}	lg C_i	lg $[HA]_{aq}$	lg D_{Am}	lg C_i	lg $[HA]_{aq}$	lg D_{Am}
n-Hexane			Tétrachlorure de Carbone			Chloroforme		
−0.283	−1.67	+2.351	−0.301	−2.10	+2.108	−0.317	−2.86	+0.745
−0.313	−1.74	+2.921	−0.699	−2.31	+1.341	−0.714	−3.06	−0.372
−0.494	−1.76	+2.442	−1.000	−2.48	+0.462	−1.016	−3.22	−1.369
−0.505	−1.70	+1.901	−1.301	−2.64	−0.619	−1.317	−3.37	−2.254
−0.711	−1.79	+2.178	−1.523	−2.76	−1.178	−1.547	−3.49	−2.771
−1.012	−1.88	+1.373	−1.724	−2.87	−1.851	−1.724	−3.57	−3.264
−1.313	−2.01	+0.394	−2.000	−3.02	−2.292	—	—	—
−1.535	−2.16	−0.590	−2.301	−3.18	−3.367	—	—	—
−1.710	−2.27	−1.301	−2.523	−3.31	−35	—	—	—
−2.013	−2.49	−2.499	−3.000	−3.61	−35	—	—	—
−2.284	−2.62	−3.316	—	—	—	—	—	—
Ether Di-isopropylique			Méthylisobutylcétone					
−0.307	−2.00	+1.598	−0.304	−2.30	+0.284			
−0.705	−2.19	+0.548	−0.401	−2.35	+0.097			
−1.006	−2.35	−0.441	−0.577	−2.46	−0.470			
−1.307	−2.54	−1.449	−0.702	−2.53	−1.054			
−1.705	−2.79	−2.819	−0.799	−2.59	−1.102			
−2.006	−2.99	−3.485	−0.906	−2.67	−1.988			
—	—	—	−1.100	−2.79	−2.000			

Phase aqueuse : 0.1 M $(H, NH_4)NO_3$; t = 25°C

lg C_i	lg $[H^+]$	lg $[HA]_{aq}$	lg D_{Am}
Méthylisobutylcarbinol			
−0.306	1.895	−2.530	−1.093
−0.481	1.000	−2.686	−1.891
−0.514	1.000	−2.719	−2.076
−0.560	1.376	−2.769	−1.436
−0.657	1.000	−2.862	−2.698
−0.704	2.107	−2.940	−0.096
−0.958	1.376	−3.167	−2.744
−1.007	2.206	−3.246	−0.866
−1.306	2.262	−3.556	−1.554
−1.536	2.359	−3.799	−2.043
−1.703	2.362	−3.964	−2.392

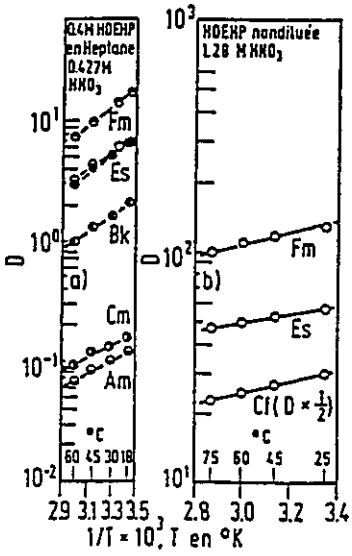


Figure 3.25

Extraction par l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique (HDEHP)

Phase aqueuse : a) HNO_3 0.427 M [54]
b) HNO_3 1.28 M [55]

Phase organique : a) HDEHP 0.4 M dans l'heptane
b) HDEHP pur.

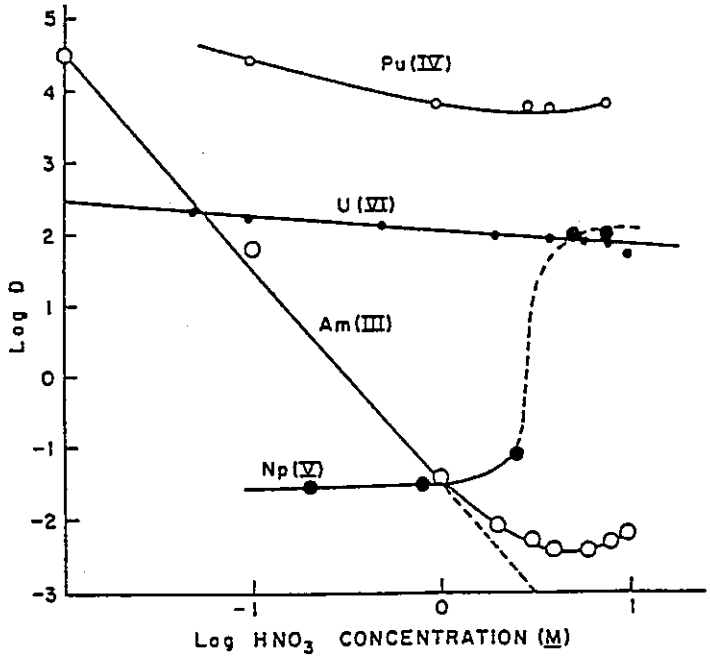
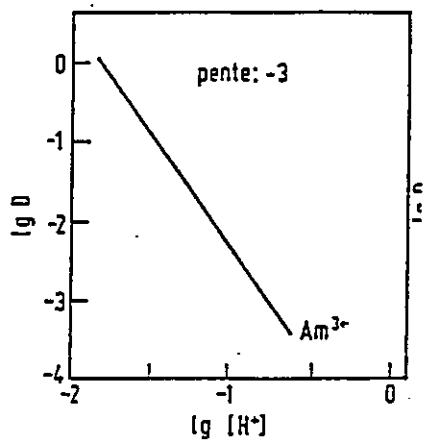


Figure 3.26 Extraction of various actinides into 0.5 M HDEHP (isooctane diluent) from HNO_3 solutions. [56]

Figure 3.27



Extraction de Am^{3+} par l'acide di(2-éthylhexyl)phosphorique
Phase aqueuse : (H,Na)Cl 1.0 M.
Phase organique :
HDEHP dans le décanol-1 [57].

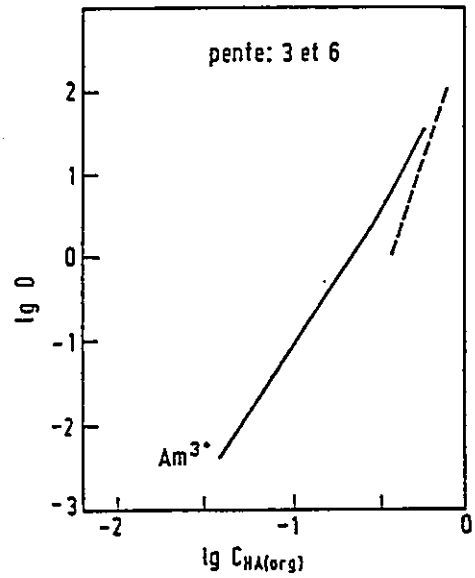


Figure 3.28

Extraction d'américium par l'acide di(éthylhexyl)phosphorique (HDEHP)
Phase aqueuse : HCl 0.025 M.
Phase organique : HDEHP dans le décanol-1 [57].

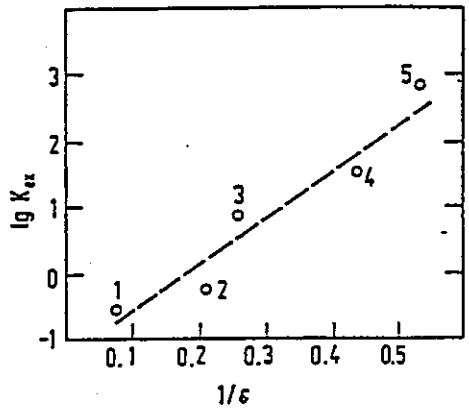


Figure 3.29

Constantes d'extraction de Am^{III} par l'acide dibutylphosphorique en fonction de la constante diélectrique ε du solvant pur
(1 = méthylisobutylcétone ; 2 = chloroforme ; 3 = éther diisopropylique ; 4 = tétrachlorure de carbone ; 5 = hexane)
Phase aqueuse : HNO_3 0.1 M [53].

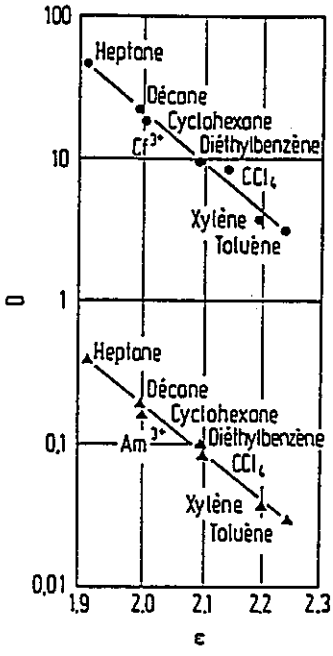


Figure 3.30

Coefficients de distribution de Am^{III} et Cf^{III} en fonction de la constante diélectrique ε du solvant
Phase aqueuse : HCl 1 M.
Phase organique : acide 2-éthylhexyl benzènephosphonique, $C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-PO(OH)-C_6H_5$, 1 M [58].

Table 3.14

Association des Composés Monophosphorés Diacides dans des Solvants Aprotiques d'après des Etudes Cryoscopiques. (η = poids moléculaire mesuré/poids moleculaire monomère).

Acide	Concentration en mole/kg du Solvant	Solvant	% H_2O	η	Réf.
$C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-PO(OH)_2$	0.24 à 0.39	Benzène	—	7.5 à 6.4	[59]
$C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-PO(OH)_2$	0.08 à 0.22	Naphtalène	—	7.5 à 6.4	[59]
$(CH_3)_3C-CH_2-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-PO(OH)_2$	0.12 à 0.17	Naphtalène	—	8.2 à 10.0	[59]
$C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-PO(OH)_2$	—	Benzène	—	7.2 à 11.9	[60]
$C_4H_9O-PO(OH)_2$	—	Benzène	—	« extensively polymeric »	[60]
$C_8H_{17}O-PO(OH)_2$	—	Benzène	—	« extensively polymeric »	[60]
$C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-PO(OH)_2$	0.24	Benzène	0.89	15.2	[61]
$C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-PO(OH)_2$	0.24	Benzène	0.31	10.0	[61]
$C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-PO(OH)_2$	0.24	Benzène	0.16	8.7	[61]
$C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-PO(OH)_2$	0.24	Benzène	0.01	7.4	[61]
$(CH_3)_3C-CH_2-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-PO(OH)_2$	0.18	Benzène	0.37	14.2	[61]
$(CH_3)_3C-CH_2-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-PO(OH)_2$	0.18	Benzène	0.42	13.2	[61]

Table 3.15

Association de l'Acide Mono(2-éthylhexyl)phosphorique dans des Solvants Divers [61].

Solvant	Concentration en mole/kg du Solvant	η
n-Hexane	0.018 à 0.070	9.4 à 14.5
Cyclohexane	0.013 à 0.097	8.5 à 12.0
Benzène	0.014 à 0.089	5.9 à 8.3
Tétrachlorure de carbone	0.014 à 0.060	5.5 à 6.9
Chloroforme	0.016 à 0.070	3.5 à 5.0
Acétone	0.020 à 0.119	1.8 à 2.0
Méthanol	0.052 à 0.053	1.0

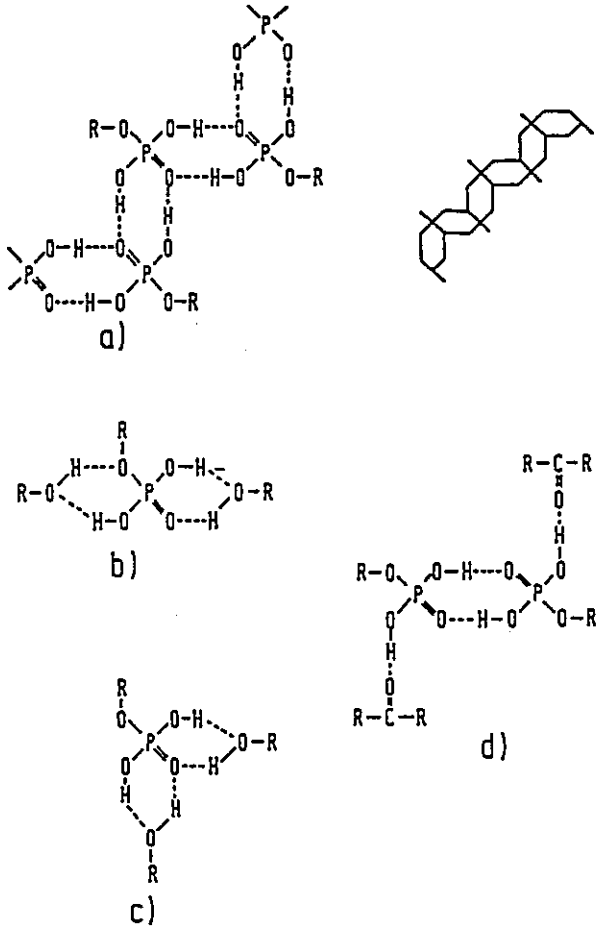


Figure 3.31

Structures proposées pour les extractants organomonophosphorés diacides.
a) dans le toluène [62]
b) et c) dans le décanol [62].
d) dans la méthylisobutylcétone [63]

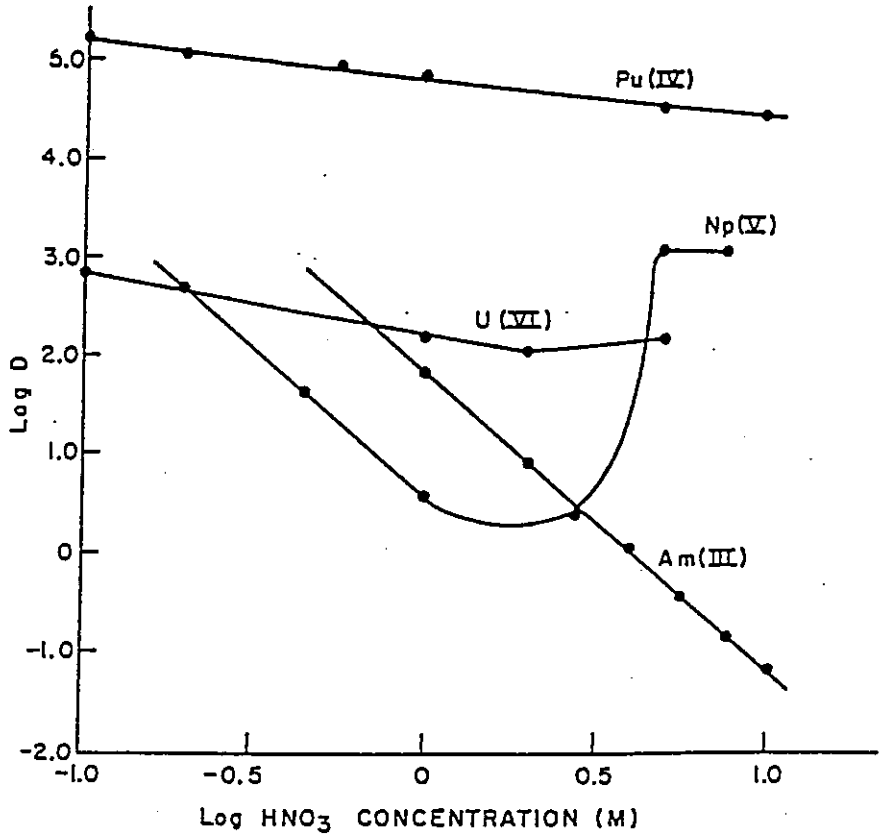


Figure 3.32 Extraction of various actinides into 0.2 M H_2MEHP (isooctane diluent) from HNO_3 solutions.[56]

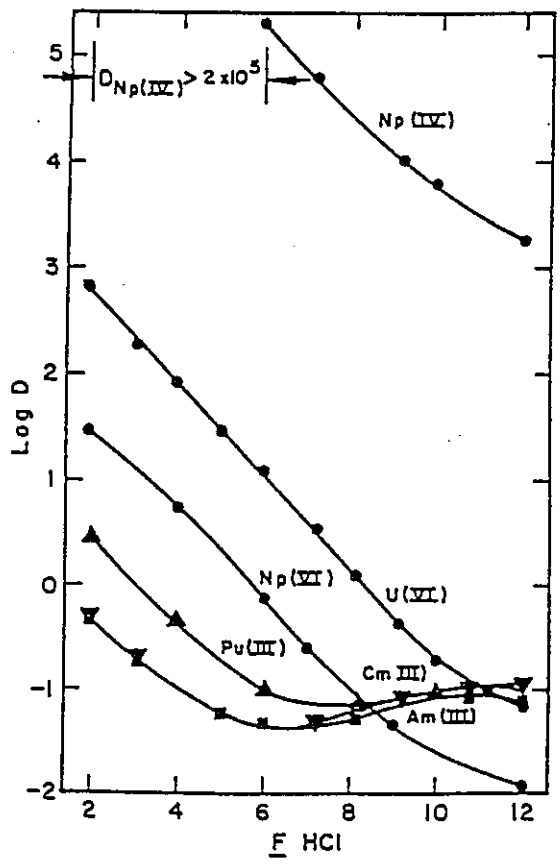
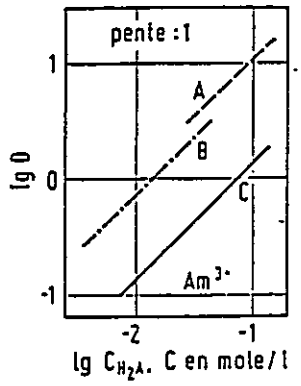


Figure 3.33 Extraction of some actinide cations into 0.48 F H_2MEHP in toluene as a function of HCl concentration.[66]

Figure 3.34

Extraction de Am^{3+} par les acides mono(2-éthylhexyl)phosphorique $C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-PO(OH)_2$ (= H_2MEHP) et mono-p-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénylphosphorique $(CH_3)_3-C-CH_2(CH_3)_2-CH_2-C_6H_4-OPO(OH)_2$ (= $H_2MO\phi P$)[64].
Phase aqueuse : $HClO_4$ 0.5 M (A) ou 1 M (B et C).
Phase organique : H_2MEHP (A et B) ou $H_2MO\phi P$ dans le toluène.



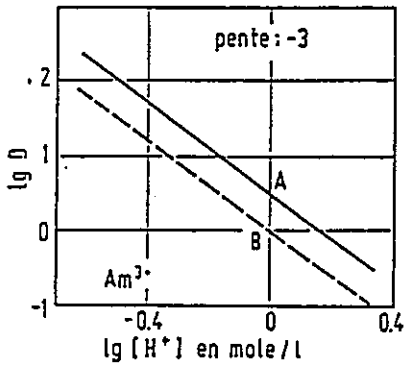


Figure 3.35

Extraction de Am^{3+} par l'acide mono(2-éthylhexyl)phosphorique [64].
Phase aqueuse : (H, Na)Cl 2 M.
Phase organique : $C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-PO(OH)_2$ 0.46 M (A) ou 0.12 M (B) dans le toluène.

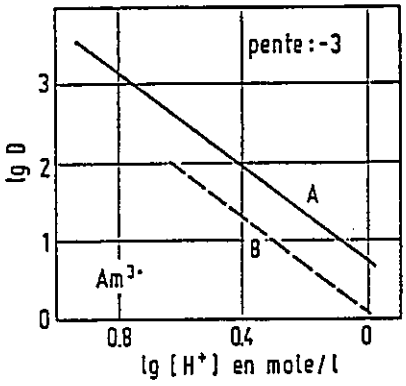


Figure 3.36

Extraction de Am^{3+} par les acides mono(2-éthylhexyl)-phosphorique et mono-p-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl-phosphorique [64].
Phase aqueuse : $HClO_4$.
Phase organique : $C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-PO(OH)_2$ 0.46 M (A) ou $(CH_3)_3C-CH_2-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-PO(OH)_2$ 0.018 M (B) dans le toluène.

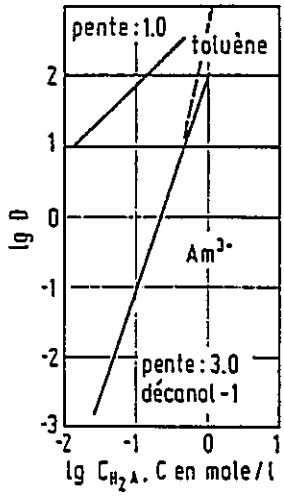
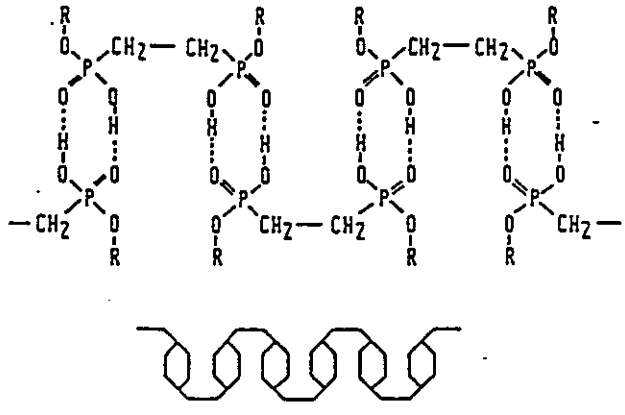
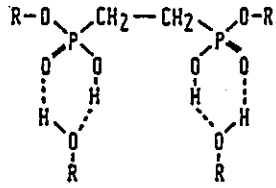


Figure 3.37

Extraction de Am^{3+} par l'acide mono(2-éthylhexyl)phosphorique [62].
Phase aqueuse : HCl 0.25 M (toluène) ou 0.05 M (décanol).
Phase organique : $C_4H_9-CH(C_2H_5)-CH_2-O-PO(OH)_2$ dans le toluène ou le décanol-1.



a)



b)

Figure 3.38

Structures proposées pour les acides dibutyl-(P,P')-éthane-(1,2)-diphosphonique [68] $C_4H_9O(OH)OP(CH_2)_2PO(OH)OC_4H_9$ et dioctyl-(P,P')-éthane-(1,2)-diphosphonique $C_8H_{17}O(OH)OP(CH_2)_2PO(OH)OC_8H_{17}$ dans le benzène (a) et le benzène contenant 4 vol.-% de pentanol (b).

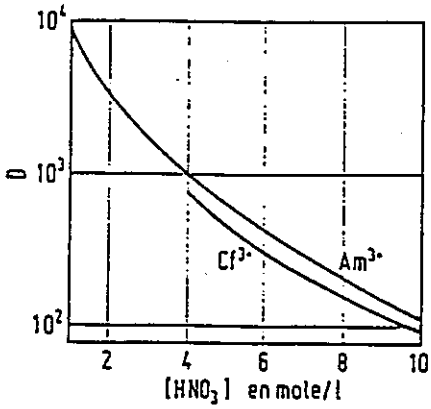


Figure 3.39

Extraction de Am^{3+} et de Cf^{3+} par l'acide dihexyl-(P,P')-méthanediphosphonique. [69]
Phase aqueuse : HNO_3.
Phase organique :
$C_6H_{11}O(OH)OPCH_2PO(OH)OC_6H_{11}$ 0.07 M dans le diéthylbenzène.

Figure 3.40

Coefficient de distribution de Am^{3+} et Cm^{3+} en fonction de la concentration en extractant non dissocié dans la phase aqueuse [70]
Phase aqueuse : $HClO_4$ 9.5×10^{-2} M et $NaClO_4$ 0.905 M.
Phase organique : acide dibutyl-(P,P')-éthane-(1,2)-diphosphonique
$C_4H_9O(OH)OP(CH_2)_2PO(OH)OC_4H_9$ (A)
ou acide dioctyl-(P,P')-éthane-(1,2)-diphosphonique
$C_8H_{17}O(OH)OP(CH_2)_2PO(OH)OC_8H_{17}$ (B)
dans le benzène contenant 4 vol.-% de pentanol.

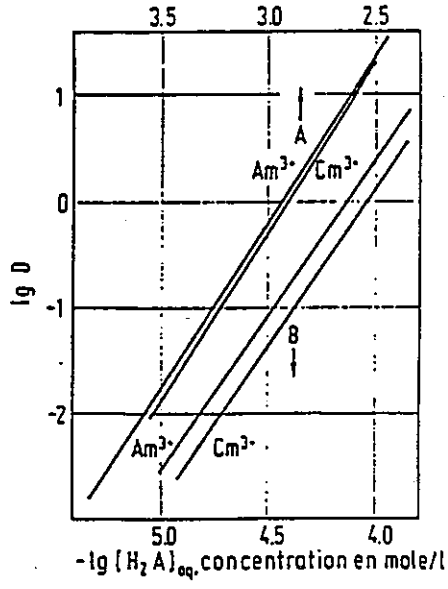
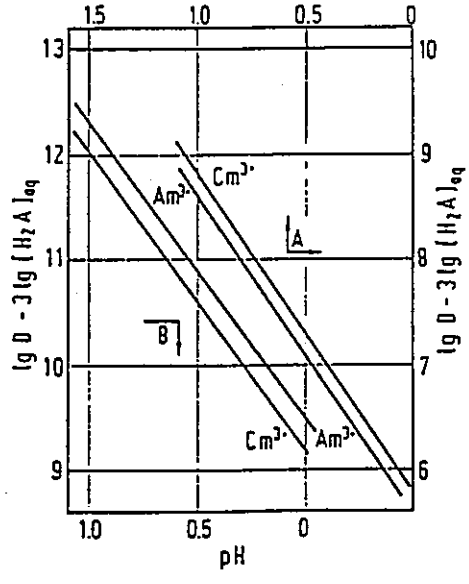


Figure 3.41

Variation de $(D[H_2A]^3_{aq})$ avec le pH [70].
Phase aqueuse : $(H,Na)ClO_4$ 1 M.
Phase organique : acide dibutyl-(P,P')-éthane-(1,2)-diphosphonique
$C_4H_9O(OH)OP(CH_2)_2PO(OH)OC_4H_9$
2.71×10^{-12} M (Am) ou 1.00×10^{-3} M (Cm) (A)
ou acide dioctyl-(P,P')-éthane-(1,2)-diphosphonique
$C_8H_{17}O(OH)OP(CH_2)_2PO(OH)OC_8H_{17}$
2.78×10^{-3} M (B) dans le benzène contenant 4 vol.-% de pentanol.



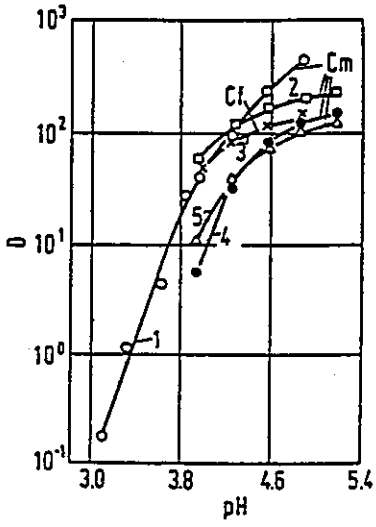


Figure 3.42

Extraktion von Cm^{III} und Cf^{III} durch Buttersäure: Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten D vom pH der wäßrigen Phase [71]
Wäßrige Phase: 1) 9.3 M NH_4NO_3, 2) 2 M NaCl, 3) 6.5 M NH_4NO_3, 4) 6.5 M NH_4NO_3, 5) 3.6 M NH_4Cl;
organische Phase: 7.25 M Buttersäure in $CHCl_3$.

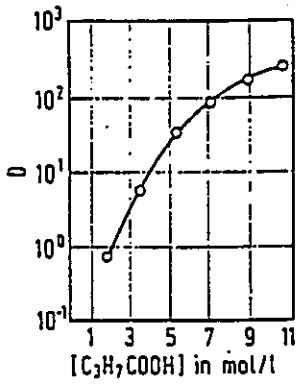


Figure 3.43

Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von Cm von der Anfangskonzentration der Buttersäure in der organischen Phase. [71]
Lösungsmittel: Chloroform.
Wäßrige Phase: 8.7 M NH_4NO_3, pH 4.2 [1].

Figure 3.44

Verteilungskoeffizient von Cm^{III} bei der Extraktion mit Buttersäure in Abhängigkeit von der Salzkonzentration c in der wäßrigen Phase bei pH 4.2 [71]
1) NaCl, 2) NH_4Cl, 3) NH_4NO_3;
Ausgangskonzentration der Buttersäure 7.25 M in $CHCl_3$.

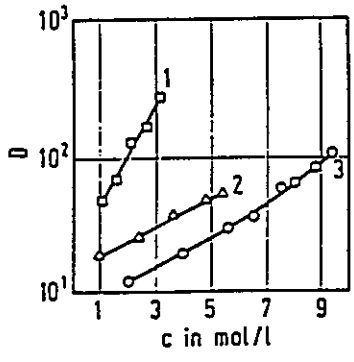


Table 3.16

Extraktion von Am^{III} durch Dinonylnaphthalinsulfonsäure (= HA) und ihre Salze aus 1 M Säure- bzw. Salzlösungen[72] Organische Phase: 0.005 M Extraktionsmittel in n-Hexan.

Säure oder Salz	Extraktionsmittel	Verteilungskoeffizient D
$LiClO_4$	LiA	2.7
$NaClO_4$	NaA	2.0
NH_4ClO_4	NH_4A	1.7
$HClO_4$	HA	0.3
LiCl	LiA	1.8
NaCl	NaA	1.0
NH_4Cl	NH_4A	0.45
HCl	HA	0.19
$LiNO_3$	LiA	0.97
$NaNO_3$	NaA	0.69
NH_4NO_3	NH_4A	0.33
HNO_3	HA	0.12

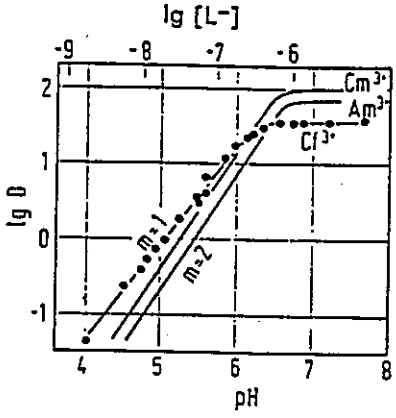


Figure 3.45

Extraktion von Am^{III}, Cm^{III} und Cf^{III} mit 0.1 M 8-Hydroxychinolin (HL) in $CHCl_3$ in Abhängigkeit vom pH [75].
Ionenstärke der wäßrigen Phase: 0.1 (NH_4ClO_4).
$[L^-]$ = Konzentration an 8-Hydroxychinolat-Anionen in der wäßrigen Phase.

Table 3.17

Amine und Ammoniumsalze. [77]

Anzahl der Substituenten	Handelsname oder Abkürzung	Zusammensetzung bzw. Strukturformel
1 (primär)	Primene JM-T	$R\text{-}NH_2$, R = verzweigter Alkylrest mit C_{18} bis C_{22}
	Primene 81-R	$R\text{-}NH_2$, R = verzweigter Alkylrest mit C_{12} bis C_{14}
2 (sekundär)	Amberlite LA-1	n-Dodecenyl-(trialkylmethyl)-amin $(CH_3)_3C{-}CH_2{-}C(CH_3)_2{-}CH_2$ $R_2{-}C(R_1)(R_3){-}N(H){-}CH_2{-}CH(CH)$ $(R_1 + R_2 + R_3 = 11$ bis $14\,C)$
	Amberlite LA-2	n-Dodecyl-(trialkylmethyl)-amin
3 (tertiär)	DMOA	Dimethyl-n-octylamin
	MDOA	Methyl-di-n-octylamin
	TOA	Tri-n-octylamin
	TiOA	Tri-isooctylamin
	Alamine-336 } (TCA) Adogen-364 } (TCA)	„Tricaprylamin" R_3N, R = n-C_8H_{17} bis n-$C_{10}H_{21}$
	TDA	Tri-n-decylamin
	TLA	Tri-n-dodecylamin, Trilaurylamin
4 (quartär)	Aliquat-336 }	„Tricaprylmethylammonium" (chlorid)
	Adogen-464 }	$R_3NCH_3^{\oplus}Cl^-$, R = n-C_8H_{17} bis n-$C_{10}H_{21}$
	$TLMANO_3$	Trilaurylmethylammoniumnitrat

Table 3.18 [78, 79]

Amin	G-Werte für Gesamtgas	H_2	CH_4	Polymere	NH_3
Primene JM-T	2.9	2.3	0.15	1.5	0.22
Tricaprylamin (TCA)	3.1	3.0	0.02	2.2	—
Trilaurylamin (TLA)	3.0	2.9	0.02	—	—

Amin	G-Werte für Gesamtgas	H_2	CH_4	primäres Amin	sekundäres Amin
Triisooctylamin (TiOA)	2.6	2.3	0.10	0.11	0.53

Table 3.19 Extraction of Am(III) and Eu(III) by tertiary and quaternary amines from concentrated LiCl [80]

[LiCl] = 11.9, pH = 2.0

Amine	Conc. M	Distribution coefficient Kd		S.F. Kd Am(III) / Kd Eu(III)
		Eu(III)	Am(III)	
Aliquat-336	0.10	1.98	8.97	4.5
	0.15	2.70	12.53	4.7
	0.20	3.34	16.34	4.9
ThpACl	0.10	27.8	68.70	2.5
	0.15	43.54	111.90	2.6
	0.20	55.95	150.70	2.7
Alamine-336	0.10	0.008	0.289	37.2
	0.15	0.015	0.678	43.8
	0.20	0.032	1.480	46.0
TIOA	0.10	0.013	0.850	63.9
	0.15	0.034	2.147	63.3
	0.20	0.053	3.303	62.4
TnOA	0.10	0.008	0.496	59.7
	0.15	0.026	1.460	55.3
	0.20	0.052	2.891	55.8
TLA	0.10	0.006	0.329	54.0
	0.15	0.013	0.764	57.4
	0.20	0.020	1.183	58.3

Table 3.20 —THE EFFECT OF DILUENT ON THE K_d OF Am(III) [81]
Aqueous phase—5·2 N $Mg(NO_3)_2$, 10^{-3} M HNO_3
Organic phase—0·39 F extractant in diluent

Diluent	K_d Am(III)	
	Alamine-336 nitrate	Aliquat-336 nitrate
Benzene	1·37	149
Xylene	3·82	116
DIPB	11·8	102
*Cyclo*hexane	21·3	87·2

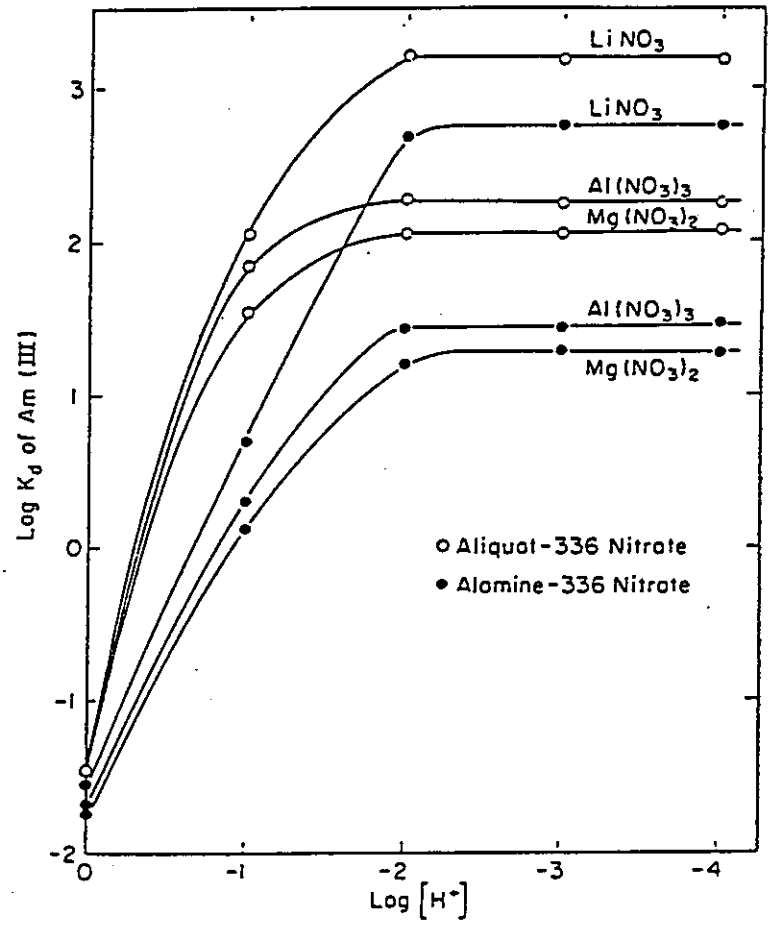


Figure 3.46 —Acid dependency for the extraction of Am(III) into 0·59 F Alamine-336 nitrate in DIPB and into 0·39 F Aliquat-336 nitrate in xylene from aqueous $LiNO_3$ + HNO_3 (8 N NO_3^-), $Al(NO_3)_3$ + HNO_3 (6 N NO_3^-) and $Mg(NO_3)_2$ + HNO_3 (5·2 N NO_3^-). [81]

Table 3.21 —MOLE RATIO OF NITRIC ACID IN THE ORGANIC PHASE TO TERTIARY AND QUATERNARY AMMONIUM NITRATE (NITRATE/AMINE = 1·0) [81]

Aqueous phases—$LiNO_3$ + HNO_3, 8·0 N NO_3^-, $Ca(NO_3)_2$ + HNO_3, 7·4 N NO_3^-
Organic phases—0·59 F Alamine-336 nitrate in DIPB (nitrate/Alamine = 1·0)
0·39 F Aliquat-336 nitrate in xylene (nitrate/Aliquat = 1·0)

Molarity of HNO_3 in salt solution	Mole ratio of HNO_3 to Alamine-336 nitrate		Mole ratio of HNO_3 to Aliquat-336 nitrate	
	$LiNO_3$	$Ca(NO_3)_2$	$LiNO_3$	$Ca(NO_3)_2$
1·0	0·9	0·7	1·1	1·0
10^{-1}	0·4	0·2	0·4	0·1
10^{-2}	0·0	0·0	0·0	0·0
10^{-3}	0·0	0·0	0·0	0·0
10^{-4}	0·0	0·0	0·0	0·0

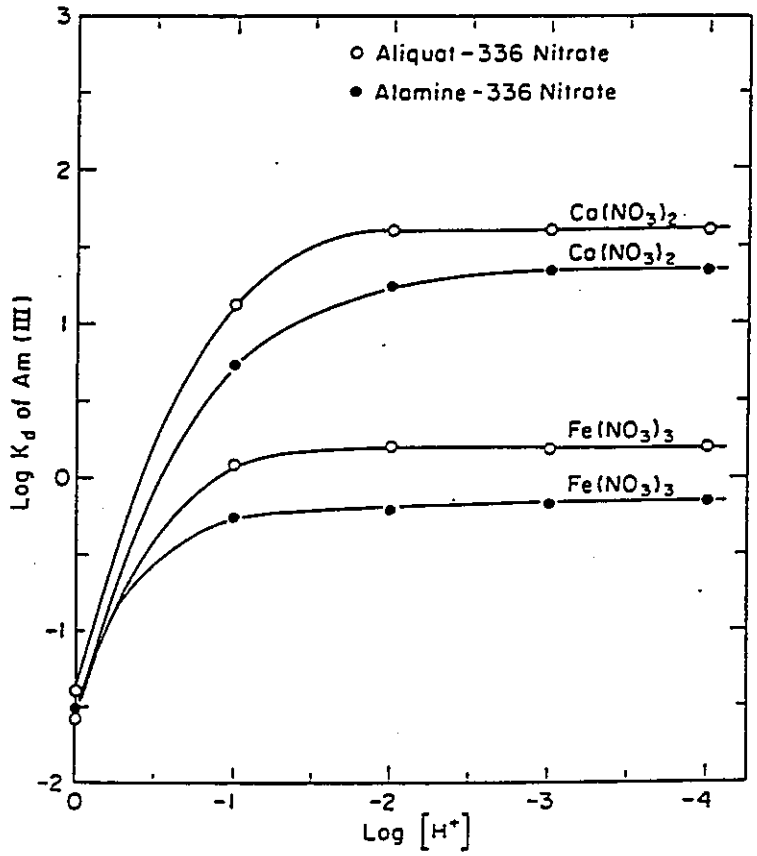


Figure 3.47 —Acid dependency for the extraction of Am(III) into 0·59 F Alamine-336 nitrate in DIPB and into 0·39 F Aliquat-336 nitrate in xylene from aqueous $Ca(NO_3)_2 + HNO_3$ (7·4 N NO_3^-) and $Fe(NO_3)_3 + HNO_3$ (7·2 N NO_3^-). [81]

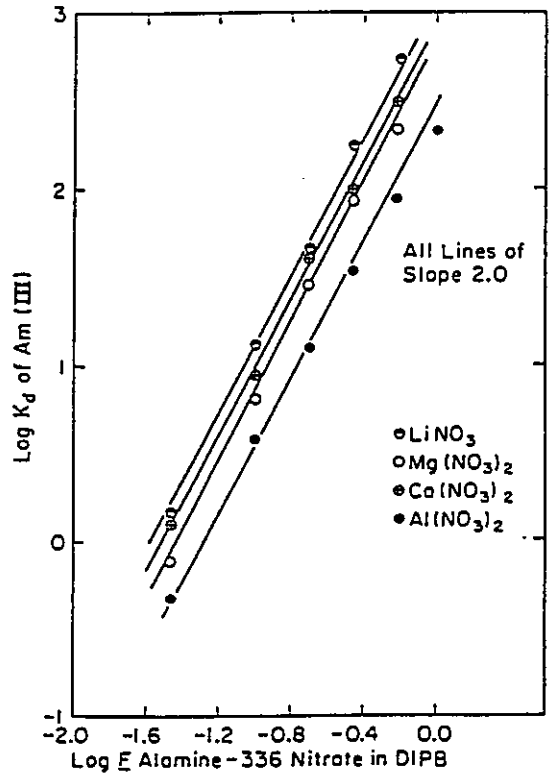


Figure 3.48 —Extractant dependency for the extraction of Am(III) into Alamine-336 nitrate in DIPB from aqueous $LiNO_3$ (8 N NO_3^-), $Mg(NO_3)_2$ (6·9 N NO_3^-), $Ca(NO_3)_2$ (9·6 N NO_3^-), and $Al(NO_3)_3$ (7·2 N NO_3^-). All solutions 10^{-3} M HNO_3. [81]

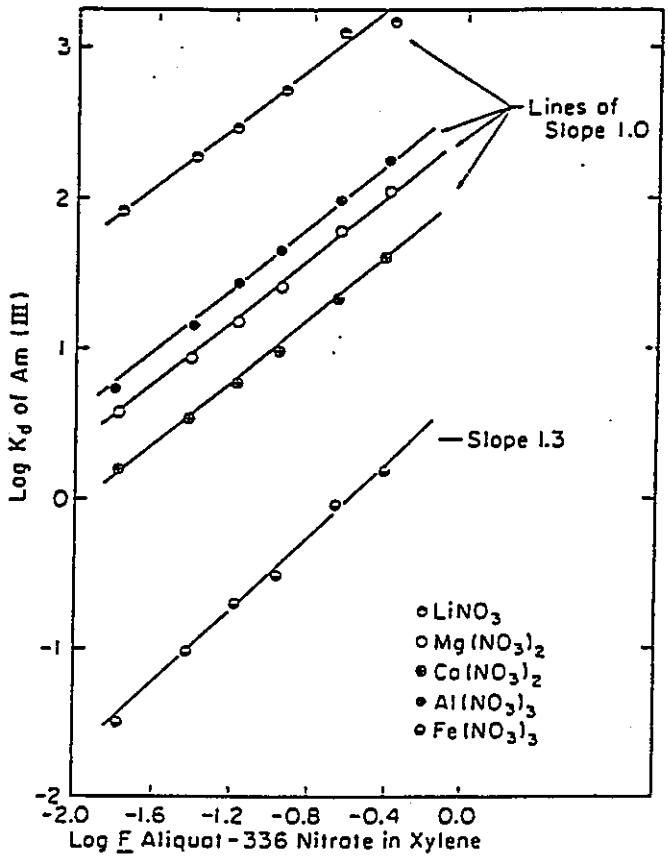


Figure 3.49 —Extractant dependency for the extraction of Am(III) into Alamine-336 nitrate in xylene from aqueous $LiNO_3$ (8 N NO_3^-), $Mg(NO_3)_2$ (5·2 N NO_3^-), $Ca(NO_3)_2$ (7·4 N NO_3^-), $Al(NO_3)_3$ (6·0 N NO_3^-) and $Fe(NO_3)_3$ (7·2 N NO_3^-). All solutions 10^{-3} M HNO_3. [81]

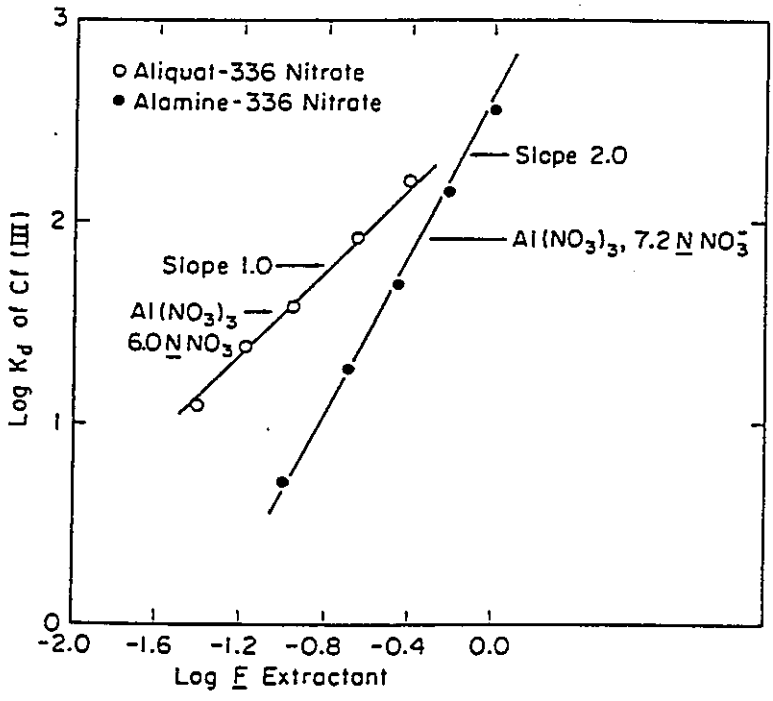


Figure 3.50 —Extractant dependency for the extraction of Cf(III) into Alamine-336 nitrate in DIPB from aqueous $Al(NO_3)_3$ (7·2 N NO_3^-), and into Aliquat-336 nitrate in xylene from aqueous $Al(NO_3)_3$ (6·0 N NO_3^-). Both solutions 10^{-3} M HNO_3. [81]

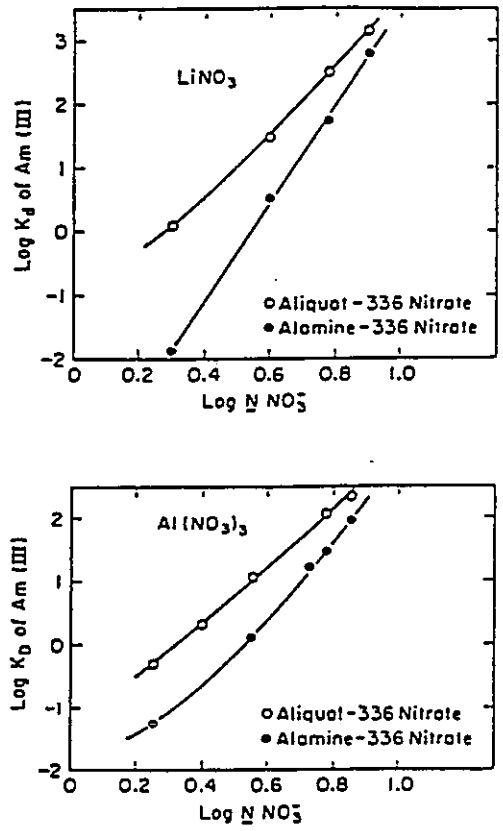


Figure 3.51—Nitrate ion dependency for the extraction of Am(III) into 0·59 F Alamine-336 nitrate in DIPB and into 0·39 F Aliquat-336 nitrate in xylene from aqueous $LiNO_3$ and $Al(NO_3)_3$. All solutions 10^{-3} M HNO_3. [81]

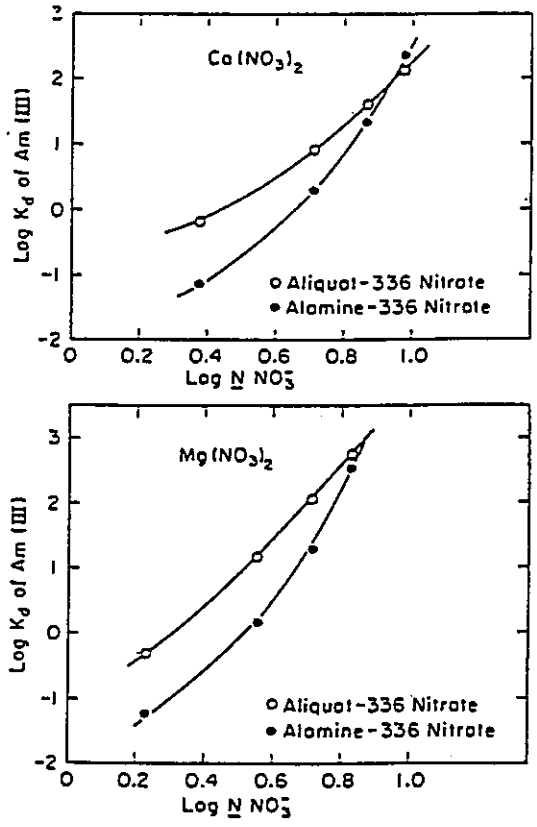


Figure 3.52—Nitrate ion dependency for the extraction of Am(III) into 0·59 F Alamine-336 nitrate in DIPB and into 0·39 F Aliquat-336 nitrate in xylene from aqueous $Ca(NO_3)_2$ and $Mg(NO_3)_2$. All solutions 10^{-3} M HNO_3. [81]

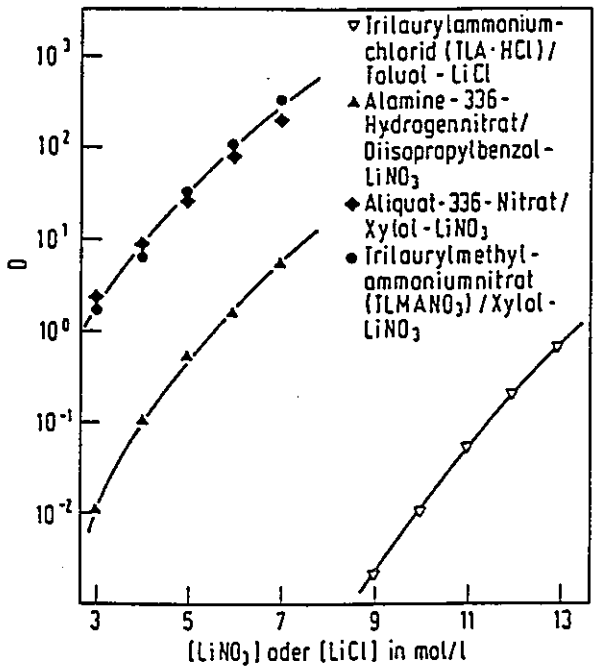


Figure 3.53

Verteilungskoeffizient D für die Extraktion von ^{241}Am aus $LiNO_3$ oder LiCl enthaltender Lösung durch 0.1 M Lösungen verschiedener Alkylammoniumsalze [90, 81, 91].

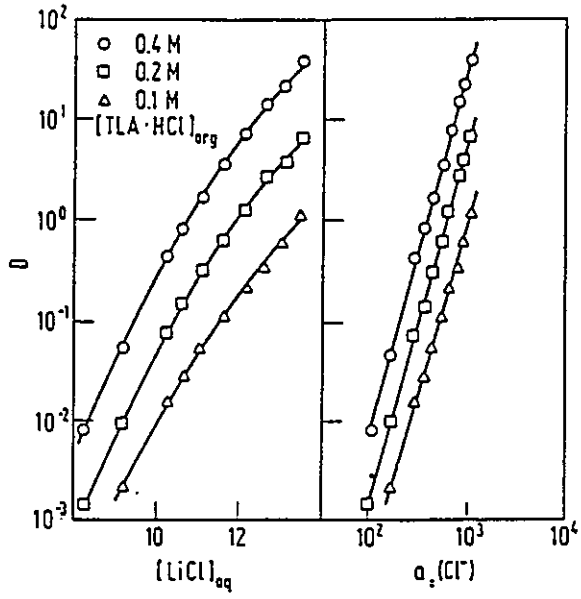


Figure 3.54

Extraktion von ^{241}Am durch Trilaurylammoniumchlorid TLA · HCl in Toluol in Abhängigkeit von der Lithiumchlorid-Konzentration $[LiCl]_{aq}$ und der Chloridionen-Aktivität $a_{\pm}$ (Cl^-) [90]

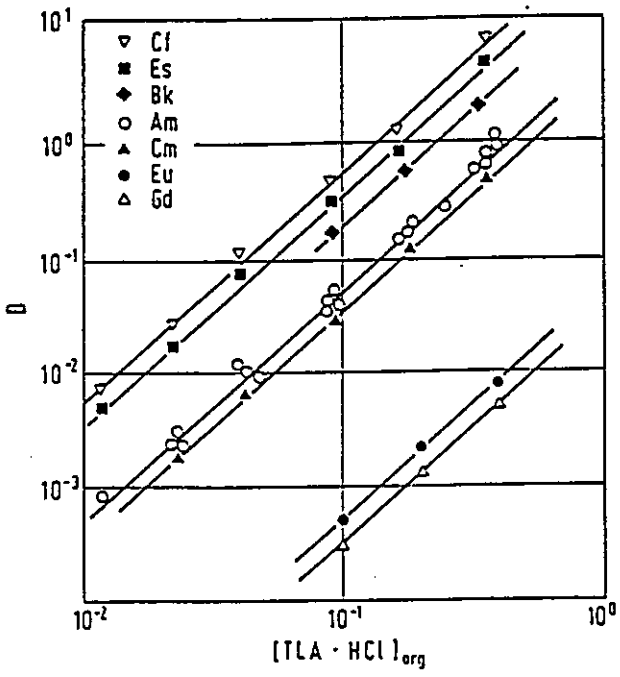


Figure 3.55

Extraktion einiger Actinide und Lanthanide aus 6.3 M LiCl, 2.7 M $CaCl_2$ und 0.01 M HCl durch Trilaurylammoniumchlorid (TLA · HCl) in Toluol [90, 92]

Table 3.22

Einfluß des Verdünnungsmittels auf die Extraktion von Am^{III} durch 0.5 M Triisooctylammoniumchlorid (TiOA · HCl) aus: (a) 8 M LiCl/2 M $AlCl_3$ [93] (b) 11 M LiCl [94]

Verdünnungsmittel, (a)	D	Verdünnungsmittel, (b)	D
Decalin	3.5	Xylol	11.0
Diisopropylbenzol	1.8	Nitrobenzol	6.8
Cyclohexan	1.8	Toluol	6.7
Diäthylbenzol	1.35	Benzol	4.2
Triäthylbenzol	1.2	o-Dichlorbenzol	4.15
Xylol	0.65	Tetrachlorkohlenstoff	0.32
Toluol	0.45	Chloroform	0.006
Benzol	0.27	Xylol : Chloroform 1 : 1	<0.01
Tetralin	0.07	3 : 1	0.11
Tetrachlorkohlenstoff	0.001	20 : 1	2.5

Table 3.23

Extraktion von Americium (und Cer) durch 0.1 M Aliquat-336-Thiocyanat aus 5 M NH_4SCN [95].

Verdünnungsmittel	D_{Am}	α_{Ce}^{Am}
Cyclohexan	83	17
Xylol	100	66
Toluol	70	58
Benzol	66	73
Tetrachlorkohlenstoff	46	30

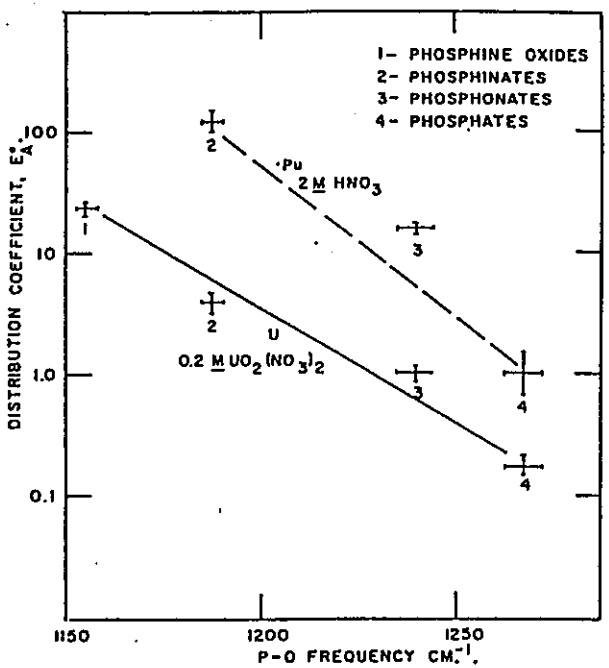


Fig. 3.56 —Variation of distribution coefficient with phosphoryl frequency.

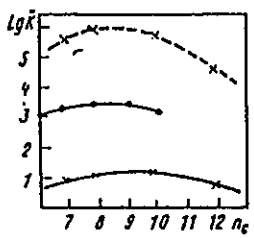


Fig. 3.57. Dependence of the extraction constants of uranyl and plutonium nitrates (---) on the length of the hydrocarbon chain of the extractant: ×) amines; •) phosphonates.

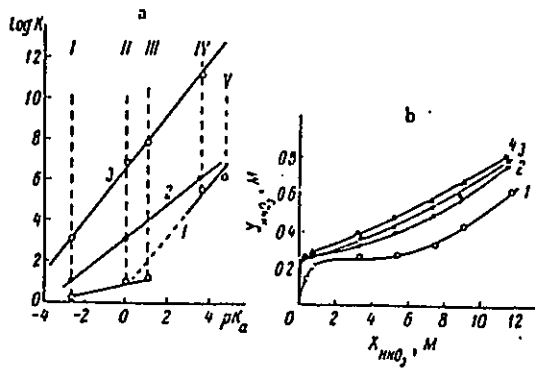


Fig. 6

Fig. 3.59. Effect of the basicity of organic oxides on the extraction of nitric acid, $UO_2(NO_3)_2$, and $Am(NO_3)_3$. a. Relation of the effective extraction constant to the basicity. 1) HNO_3, 2) Am, 3) UO_2^{2+}; I — Ph_3PO, II — R_3PO, III — Ph_3AsO, IV — R_3AsO, V — R_3NO (for HNO_3 — data for 0.01 M solutions of the extractants in dichloroethane; 1, a — Ph_2RASO, 2, a — PhR_2AsO). b. Isotherms for extraction of HNO_3 by 0.5 M extractant in benzene. 1) R_3PO, 2) R_3AsO, 3) R_3NO, 4) R_3N.

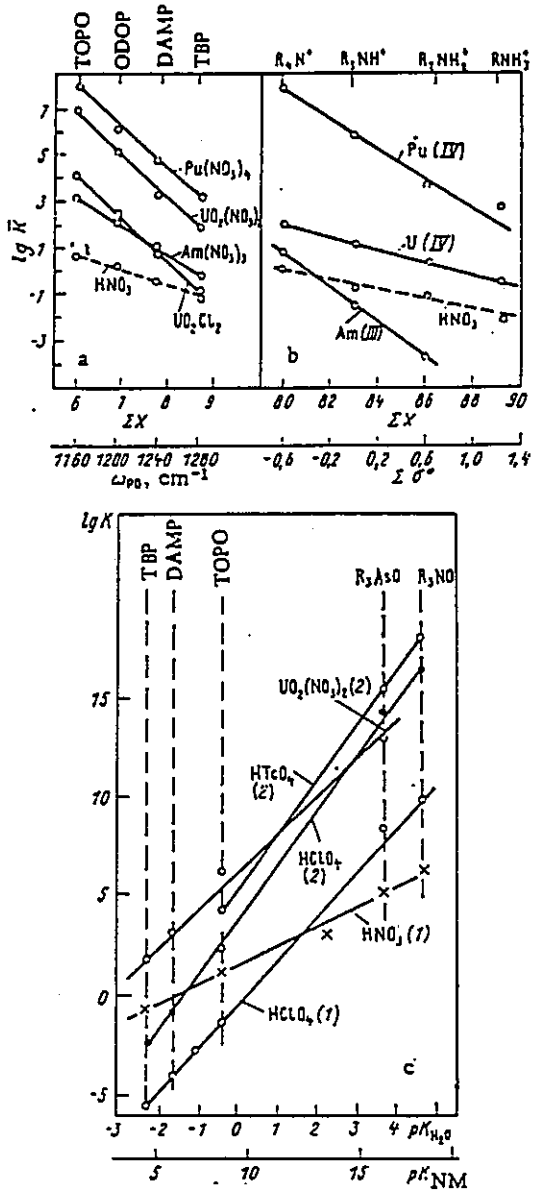


Fig.3.58. Dependence of the extractive ability of organic compounds relative to the actinides and acids on the structural properties of the extractants: a) neutral phosphoorganic compounds (the series TBP-TOPO); b) amines (series of primary, secondary, and ternary amines, quaternary ammonium bases); c) series of neutral organic compounds TBP (tributyl phosphate)—DAMF (diisoamylmethyl phosphonate)—TOPO (trioctyl phosphine oxide)—TOASO (trioctyl arsenoxide)—TOAO (trioctyl amine oxide); the numbers in parentheses indicate the number of molecules of the organic ligand in the complex; ω_{PO} is the frequency of the stretching vibrations of the PO group; ΣX is the sum of the electronegativities of the substituent groups (X_R = 2.0; X_{RO} = 2.9; X_H = 2.3); $\Sigma\sigma^*$ is the sum of the Taft constants for the substituent groups; pK_{H_2O} and pK_{NM} are the alkalinity of the organic compounds referred to water and nitromethane.

第４章　図表

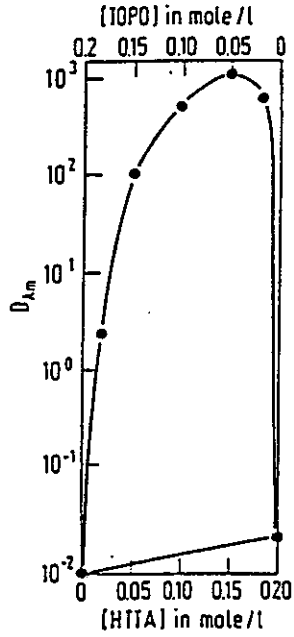
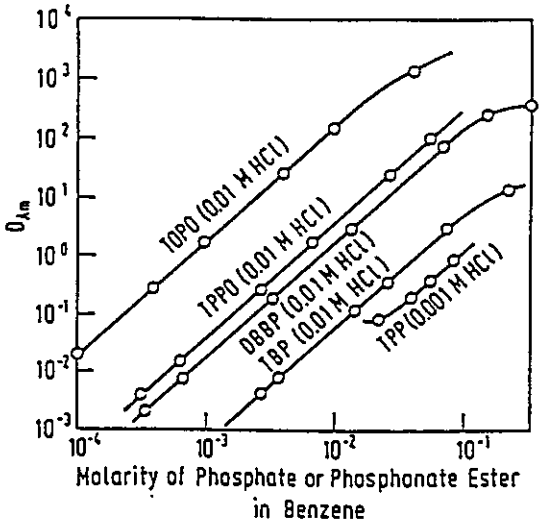


Figure 4.1

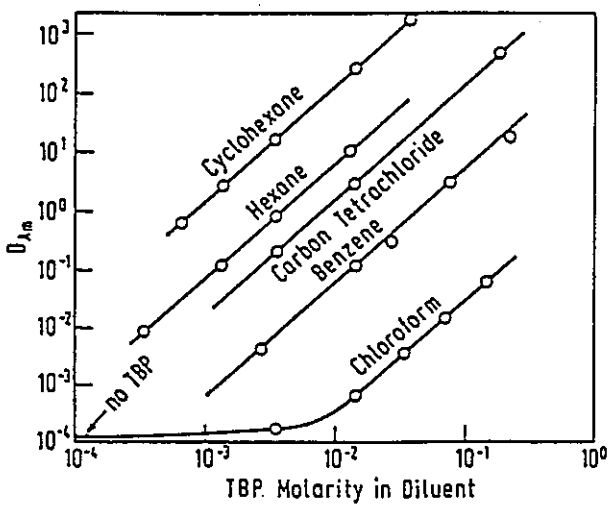
Synergic effects due to thenoyltrifluoroacetone (HTTA) and trioctylphosphine oxide (TOPO) mixtures (aqueous phase is 0.01 M HCl). [15]

Figure 4.2



Second power dependence of ester in thenoyltrifluoroacetone-ester synergistic system. [15, 23]
All solutions 0.18 M HTTA in benzene.
TOPO = trioctylphosphine oxide;
DBBP = dibutyl butylphosphonate;
TPPO = triphenylphosphine oxide;
TBP = tributyl phosphate;
TPP = triphenyl phosphate.

Figure 4.3



Effect of diluents on M^{3+} extraction by thenoyltrifluoroacetone-tributyl phosphate-diluent synergistic system.
All solutions contain 0.18 M HTTA/0.010 M HCl. [2, 15, 16, 23, 24]

Table 4.1
Equilibrium Constants for Synergistic Complexes.

Neutral Ligand (S)	Diluent	Chelate lg K^{*}_{m}	Adducts lg $K^{*}_{m,2}$	lg $\beta^{\circ}_{m,1}$	lg $\beta^{\circ}_{m,2}$	Lit.
Americium(III): $AmX_3 \cdot nS$						
X = Thenoyltrifluoroacetone (TTA) Anion						
$(n\text{-}C_4H_9)_3PO$	Cyclohexane	—	—	—	13.30	[16]
$(n\text{-}C_8H_{17})_3PO$	Cyclohexane	−6.80	5.20	—	12.00	[2]
$(n\text{-}C_8H_{17})_3PO$	Benzene	−6.80	2.50	—	9.30	[15]
$(C_6H_5)_3PO$	Benzene	−6.80	0.85	—	7.65	[15]
$(n\text{-}C_4H_9O)_2(n\text{-}C_4H_9)PO$	Benzene	−6.80	0.50	—	7.30	[15]
$(n\text{-}C_4H_9)_2SO$	Carbon tetrachloride	−8.88	−0.40	4.97	8.48	[24]
$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	Cyclohexane	−6.62	3.41	—	10.03	[16]
$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	Cyclohexane	−6.80	2.40	—	9.20	[2]
$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	Hexane	−6.80	1.03	—	7.83	[2]
$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	Carbon tetrachloride	−8.88	0.01	5.06	8.89	[24]
$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	Carbon tetrachloride	−6.80	0.43	—	7.23	[2]
$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	Benzene	−7.46	−0.96	—	6.50	[23]
$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	Benzene	−6.80	−0.96	—	5.84	[15]
$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	Chloroform	−6.80	−3.28	—	3.52	[2]
$(C_6H_5O)_3PO$	Cyclohexane	−6.80	−1.81	—	4.99	[2]
$(C_6H_5O)_3PO$	Benzene	−6.80	−4.64	—	2.16	[15]
$n\text{-}C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OH$	Cyclohexane	−6.80	−2.72	—	4.10	[2]
$i\text{-}C_4H_9COCH_3$	n-Octane	—	—	1.70	3.04	[25]
$i\text{-}C_4H_9COCH_3$	Carbon tetrachloride	−8.88	−6.48	1.80	2.40	[24]
$i\text{-}C_4H_9COCH_3$	Chloroform	−9.13	−7.57	1.18	1.56	[26]
$i\text{-}C_4H_9COCH_3$	Chloroform	−9.20	−8.00	0.90	1.20	[25]
$n\text{-}C_4H_9COCH_3$	Chloroform	−9.20	−7.96	0.92	1.24	[25]
$t\text{-}C_4H_9COCH_3$	Chloroform	−9.20	−8.06	0.87	1.14	[25]
X = 2-Furoyltrifluoroacetone Anion						
$i\text{-}C_4H_9COCH_3$	n-Octane	—	—	1.45	2.68	[25]
$i\text{-}C_4H_9COCH_3$	Chloroform	—	—	0.70	1.40	[25]
X = Benzoyltrifluoroacetone Anion						
$i\text{-}C_4H_9COCH_3$	n-Octane	—	—	1.30	2.44	[25]
$i\text{-}C_4H_9COCH_3$	Chloroform	−10.31	—	1.31	1.68	[26]
X = Isopropyltropolone Anion						
$i\text{-}C_4H_9COCH_3$	n-Octane	—	—	1.70	3.04	[25]
$i\text{-}C_4H_9COCH_3$	Chloroform	−7.20	—	0.30	0.60	[25]
Curium(III): $CmX_3 \cdot nS$						
X = Thenoyltrifluoroacetone Anion						
$(n\text{-}C_8H_{17})_3PO$	Cyclohexane	−6.60	5.44	—	12.04	[2]
$(n\text{-}C_8H_{17})_3PO$	Benzene	−6.60	2.83	—	9.43	[15]
$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	Cyclohexane	−6.60	2.50	—	9.10	[2]
$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	Benzene	−7.10	−0.70	—	6.40	[23]
Neptunium(V): $HNpO_2X_2 \cdot nS$, X = Thenoyltrifluoroacetone Anion						
$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	Cyclohexane	1.00	5.30	4.30	—	[16]
Plutonium(III): $PuX_3 \cdot nS$, X = Thenoyltrifluoroacetone Anion						
$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	Cyclohexane	−7.22	5.33	—	12.55	[16]
Plutonium(VI): $PuO_2X_2 \cdot nS$, X = Thenoyltrifluoroacetone Anion						
$(n\text{-}C_4H_9O)_3PO$	Cyclohexane	1.54	3.13	4.67	—	[16]

Table 4.2

Equilibrium Constants for Synergistic Mixed Complexes in Cyclohexane Diluent [16]. (TTA = thenoyltrifluoroacetone anion, TBP = tributyl phosphate, TBPO = tributylphosphine oxide.)

Chelate	Adduct I		Adduct II	
$\lg K^{\circ}_{m}$	$\lg K^{\circ}_{m,a,n}$	$\lg \beta^{\circ}_{m,a,n}$	$\lg K^{\circ}_{ma_2,n}$	$\lg \beta^{\circ}_{m,a_2,n}$
$Am(TTA)_3$	$Am(TTA)_2(NO_3)\cdot 2TBPO$			
−6.6	7.4	14.0		
$Np(TTA)_4$	$Np(TTA)_3(NO_3)\cdot TBPO$		$Np(TTA)_2(NO_3)_2\cdot 2TBPO$	
5.2	9.0	3.8	11.5	2.5
	$Np(TTA)_3(NO_3\cdot TBP$			
	7.75	2.6		
$Pu(TTA)_4$	$Pu(TTA)_3(NO_3)\cdot TBPO$		$Pu(TTA)_2(NO_3)_2\cdot 2TBPO$	
6.4	9.9	3.5	11.9	2.0
	$Pu(TTA)_3(NO_3)\cdot TBP$			
	8.7	2.3		

第５章　図表

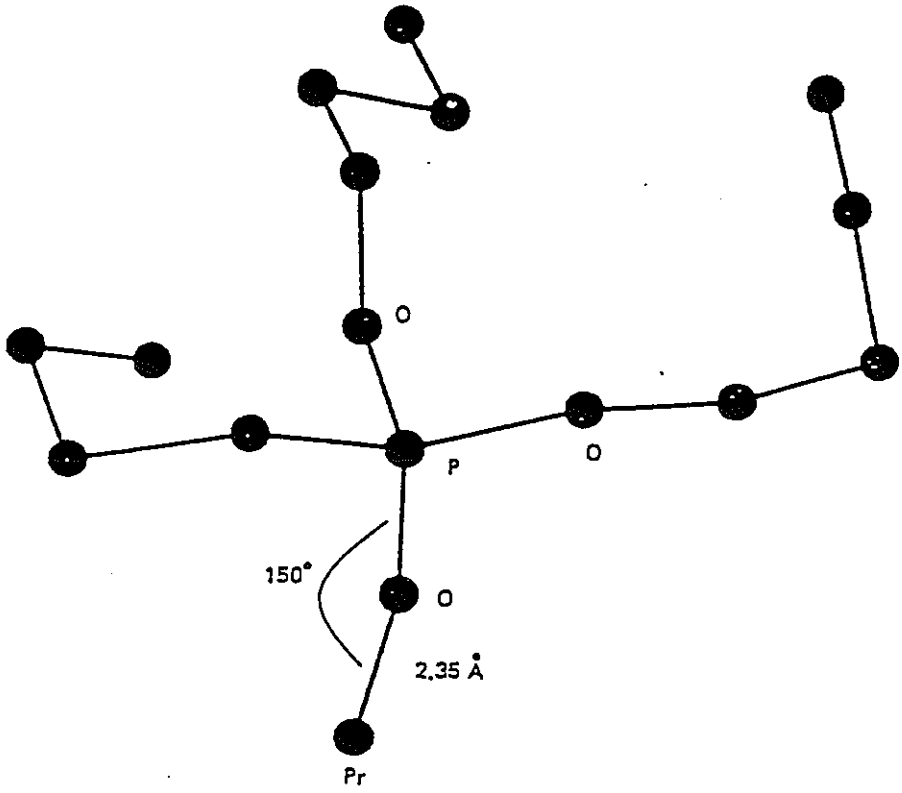
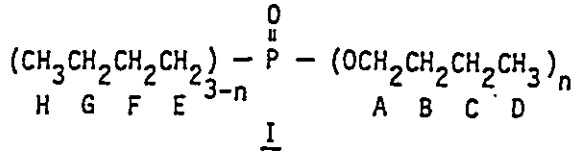
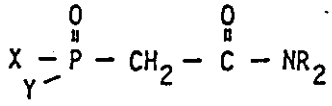


Figure 5.1. Tables 1&2のデータにおいて，Pr^{3+}に配位したDB[BP]の鳥瞰図 [1]

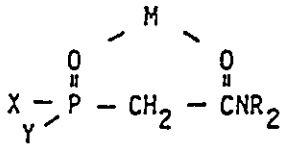


I

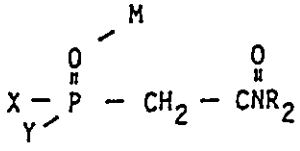


II

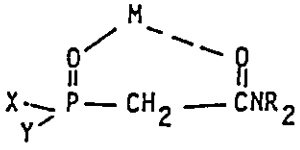
X,Y = alkoxy, alkyl, aryl
R = alkyl



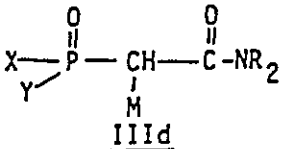
IIIa



IIIb



IIIc



IIId

Figure 5.2. 単座配位フォスフォリル抽出剤及び２座配位カルバモイルメチルフォスフォリル抽出剤(CMP及びCMPO)の構造[1]

Ⅰ: 単座配位フォスフォリル抽出剤の構造；n＝3；TBP

Ⅱ：２座配位カルバモイルメチルフォスフォリル抽出剤(CMP及びCMPO)の構造

Ⅲa：CMPOと金属イオンとの２座配位結合錯体

Ⅲb：CMPOと金属イオンとの単座配位結合錯体

Ⅲc：CMPOと金属イオンとのセミ-２座配位結合錯体

Ⅲd：CMPOと金属イオンとの錯体；M＝Hg^{2+}(結晶の場合のみ)

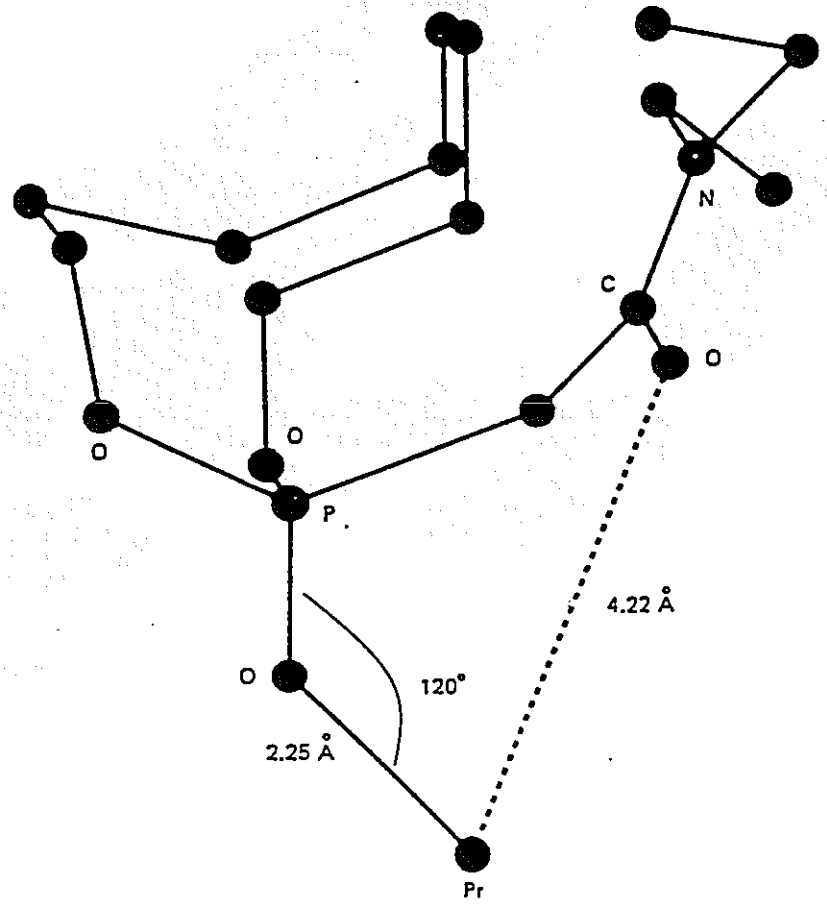


Figure 5.3. CDCCl中におけるDHDECMPのPr^{3+}への配位図(Table 6のデータによる)[1]

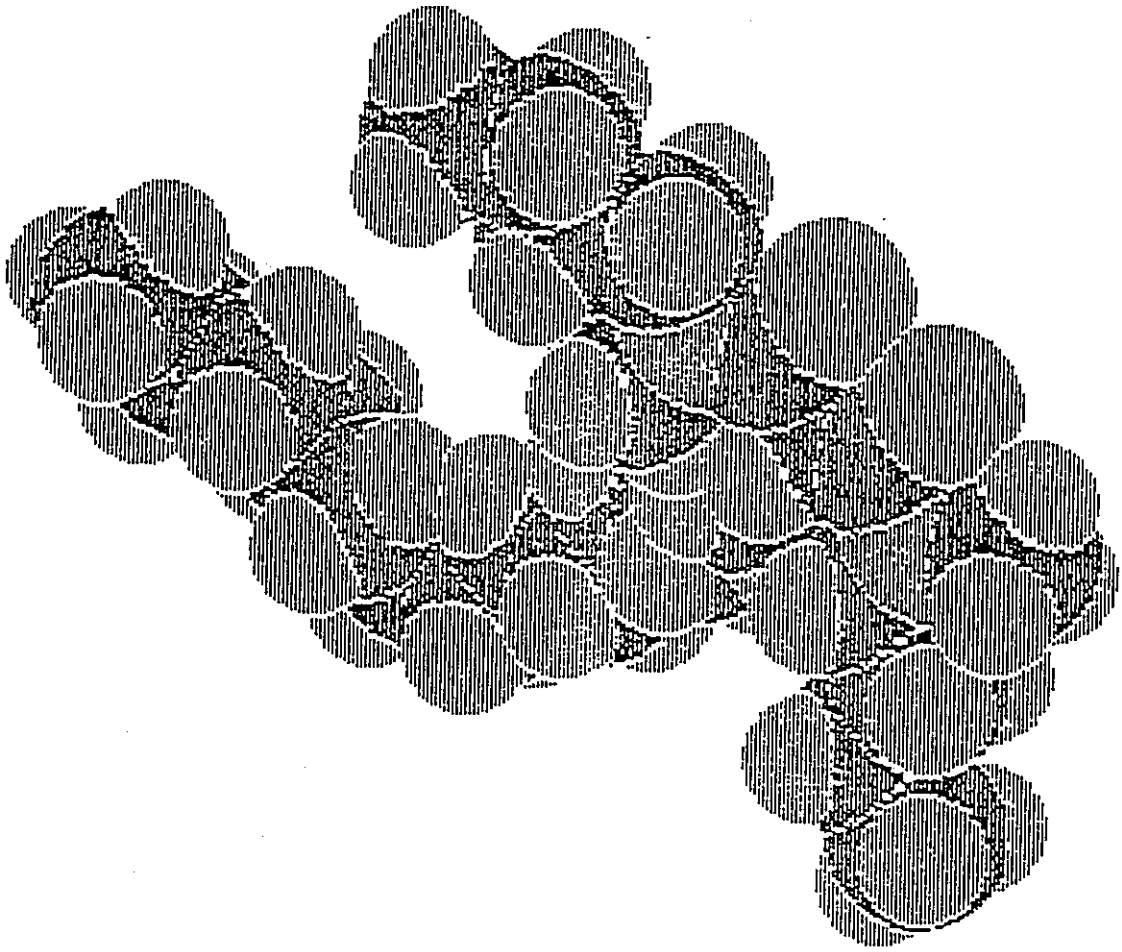


Figure 5.4. DMDBTDMAの分子 [2]

Molécule de DMDBTDMA

• DMDBTDMA : N,N'-diméthyl N,N'-dibutyl-tétradécylmalonamide ou N,N'-diméthyl N,N'-dibutyl-tétradécyl-2 propanediamides-1,3

$(C_4H_9(CH_3)NCO)_2CHC_{14}H_{29}$

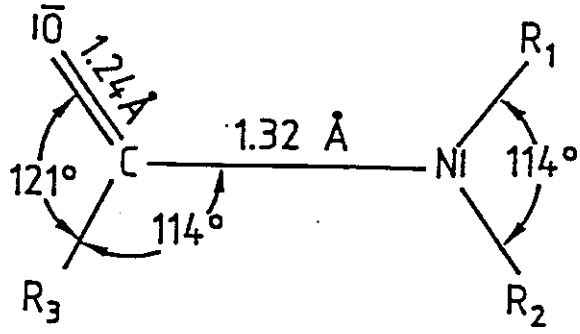


Figure 5.5. アマイドグループの構造パラメーター[3]

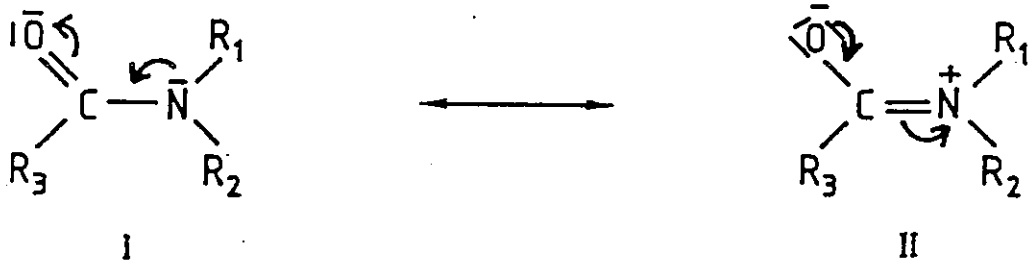


Figure 5.6. アマイドグループの共鳴のフォーム[4]

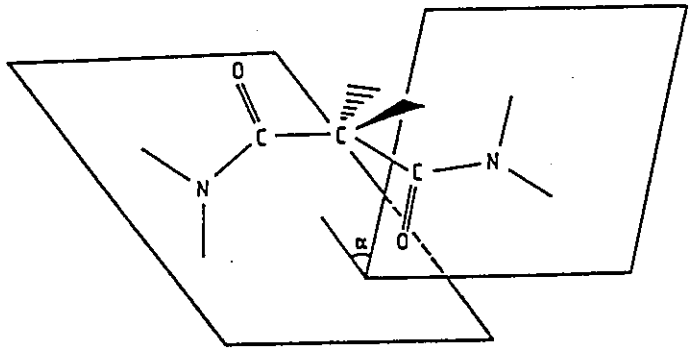


Figure 5.7. マロンアマイドグループのスケッチ[5]

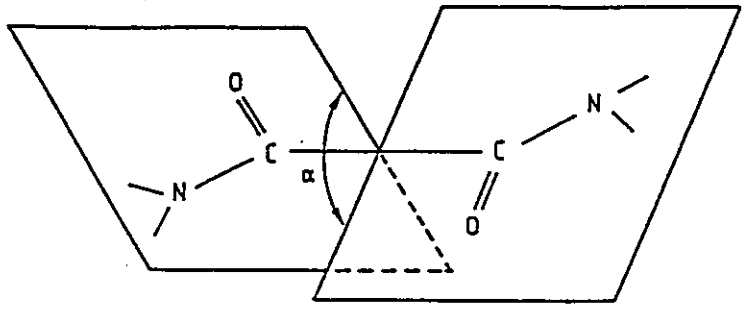


Figure 5.8. オキザミドグループのスケッチ[6]

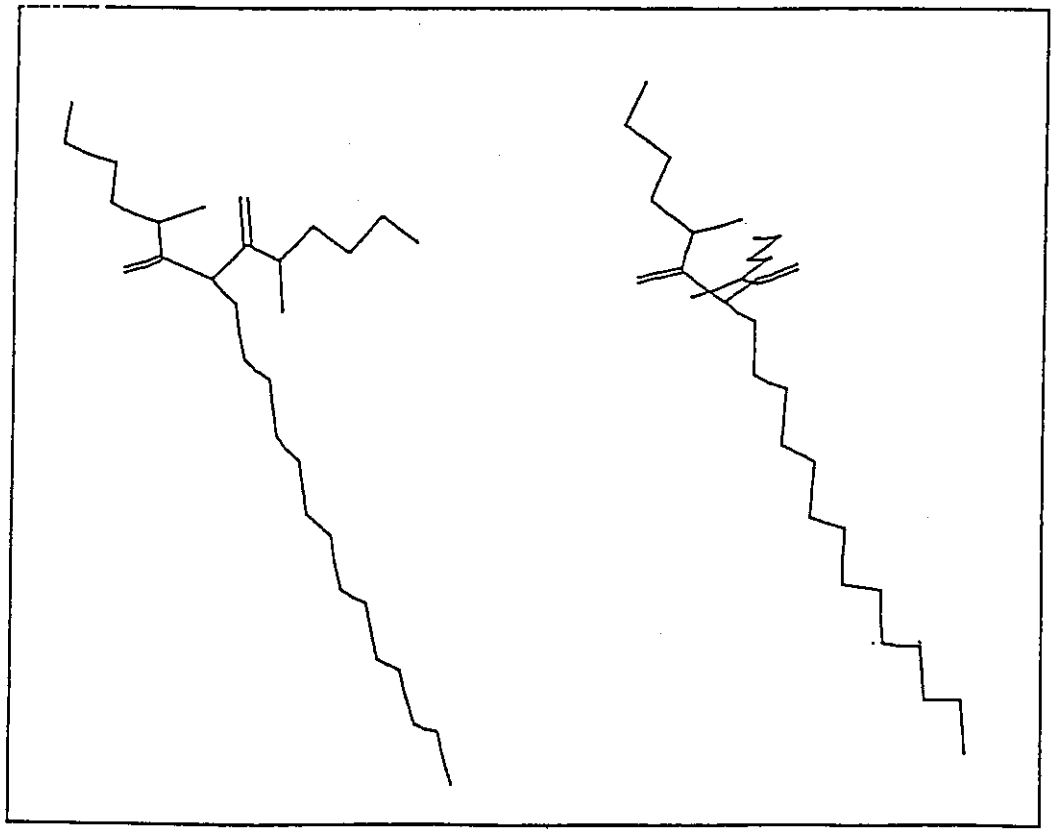


Figure 5.9. 最小エネルギー状態のダイアマイドDMDBTDMAの構造[2]

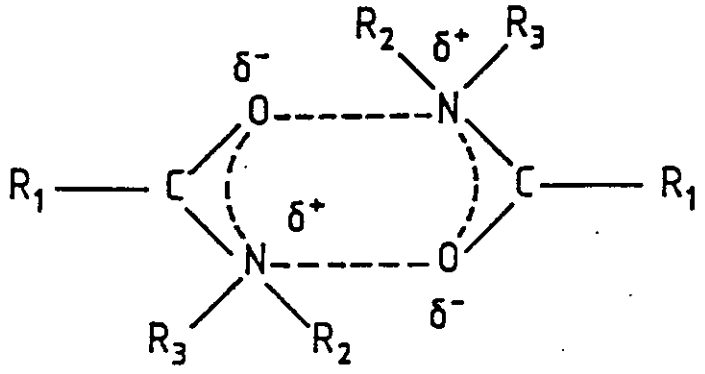


Figure 5.10. 2つの第3級モノアミドの間のダイポール-ダイポール相互作用([7]による)

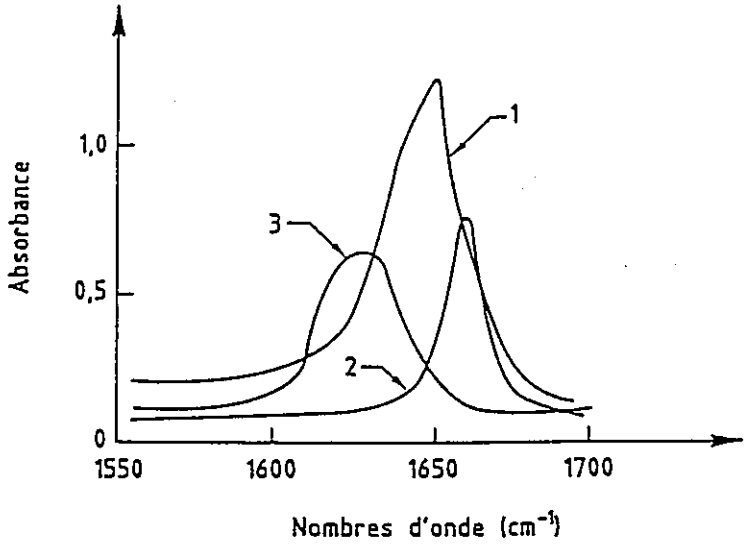


Figure 5.11. DBEHAの赤外スペクトル[8]

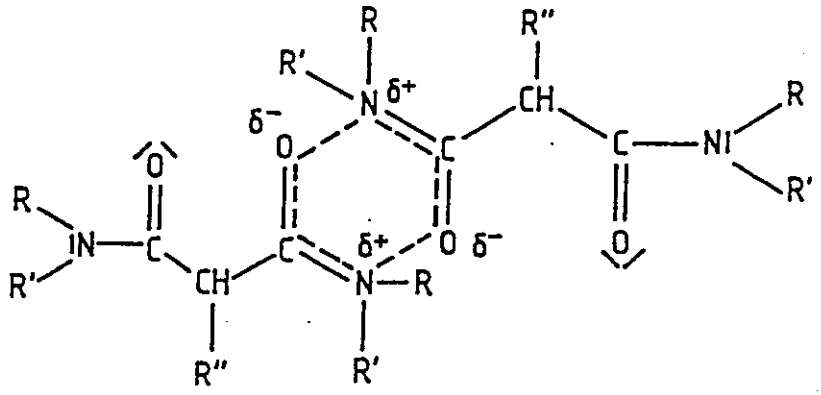
1:純粋

2:ヘキサンで希釈

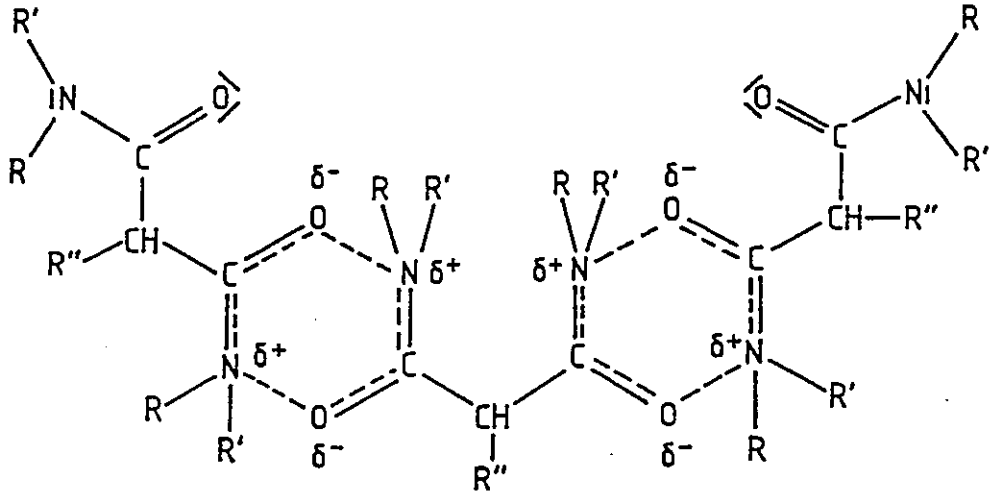
3:クロロフォルムで希釈

横軸:振動数(cm^{-1})

縦軸:吸光度



I



II

Figure 5.12. ダイアマイド間の考えられるダイポール-ダイポール相互作用 [2]

(9)

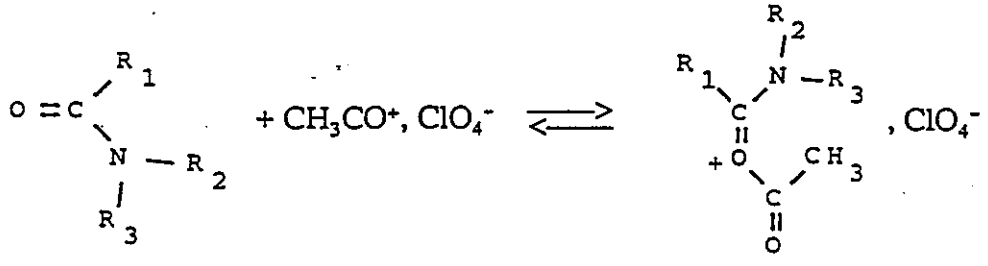


Figure 5.13. アミド系抽出剤へのCH_3CO^+の配位 [2]

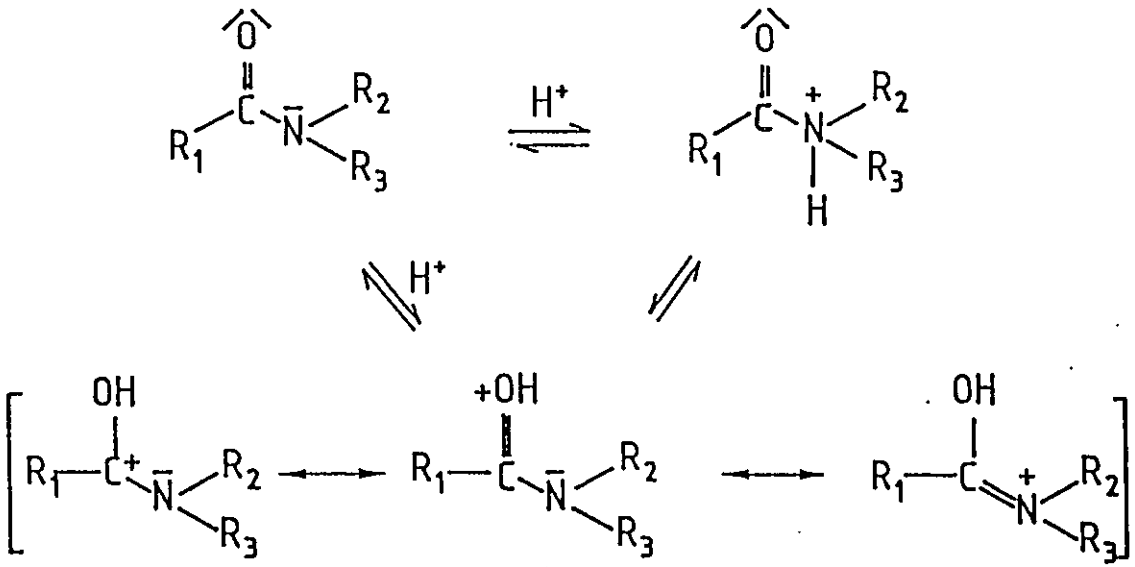


Figure 5.14. プロトン化アマイドのメソマーの形状 [7]

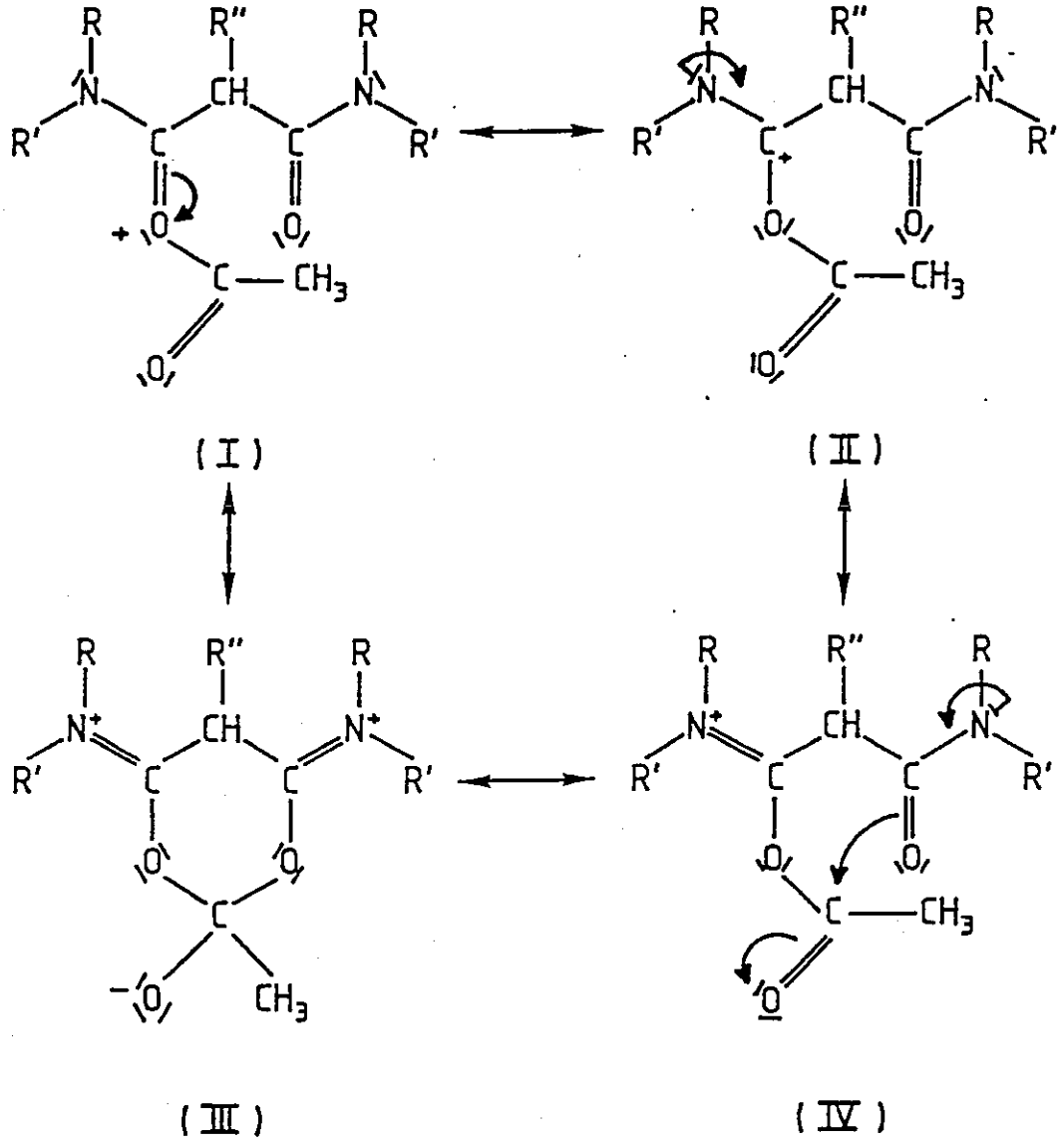


Figure 5.15. マロンアマイド-CH_3CO^+錯体についてのメソマー形状の提案[2]

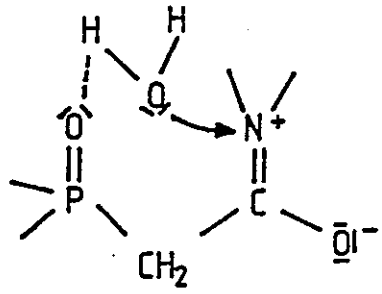
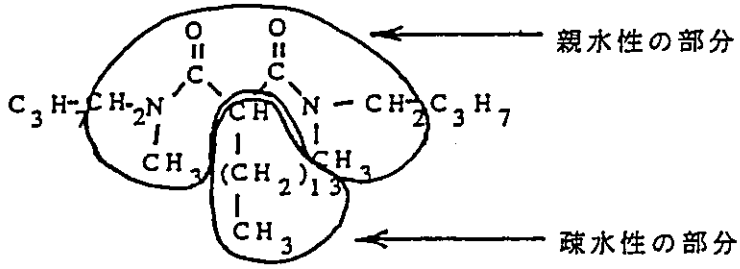


Figure 5.16. CMPOへの水分子の配位[2]

a;



b;

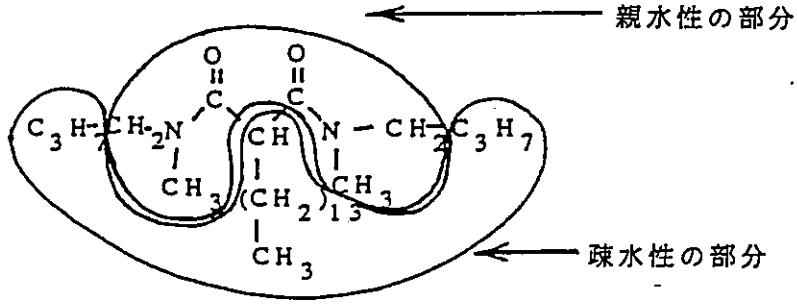


Figure 5.17. ジアミドの親水性の部分と疎水性の部分についての２つの考え方[2]

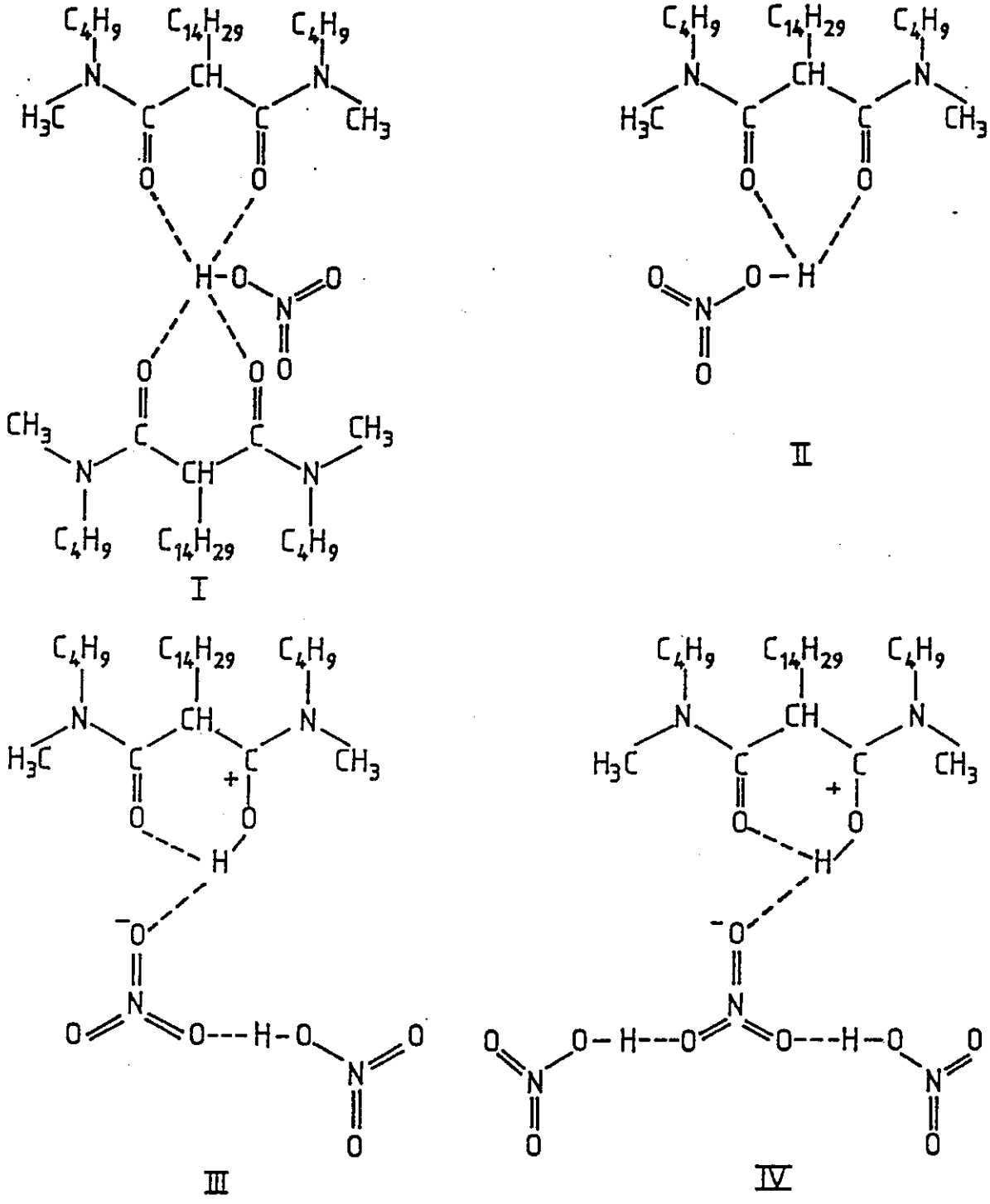


Figure 5.18 ダイアマイドDMDBTDMAについて得られる種々の錯体$\overline{(Amide)_x \cdot (HNO_3)_y}$の提示図[2]

I:$\overline{(Amide)_2 \cdot HNO_3}$, II:$\overline{Amide \cdot HNO_3}$, III:$\overline{Amide \cdot (HNO_3)_2}$, IV:$\overline{Amide \cdot (HNO_3)_3}$.

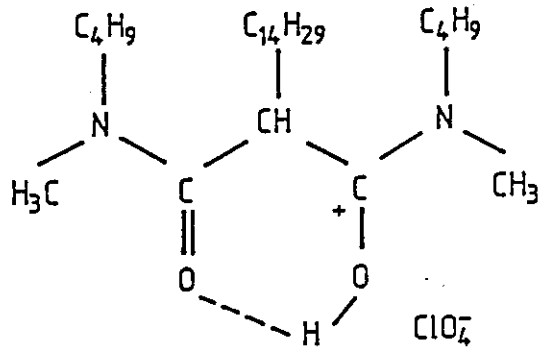


Figure 5.19 Diamide·$HClO_4$種の提示図　Diamide＝DMDBTDMA. [2]

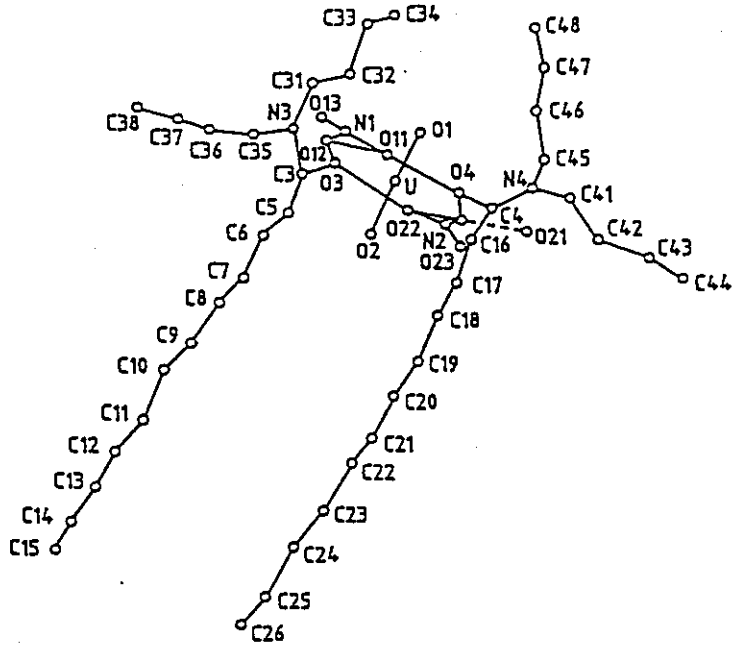


Figure 5.20. $UO_2(NO_3)_2$·$(Amide)_2$分子の構造図　Amide＝N,N-di-butyl-dodécanamide [9].

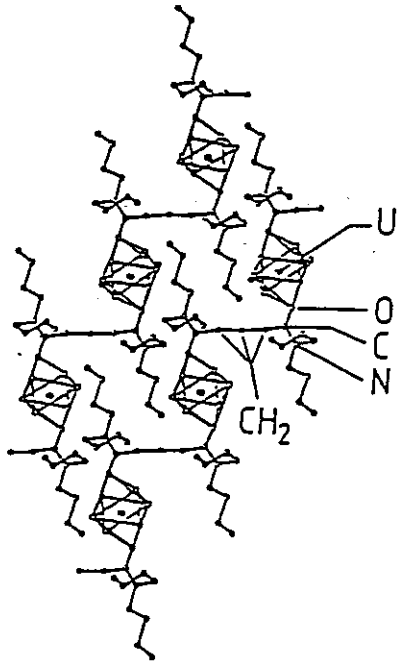


Figure 5.21. ポリマー$\overline{[UO_2(NO_3)_2\cdot Amide]_n}$の構造. Amide＝TBGA[10].

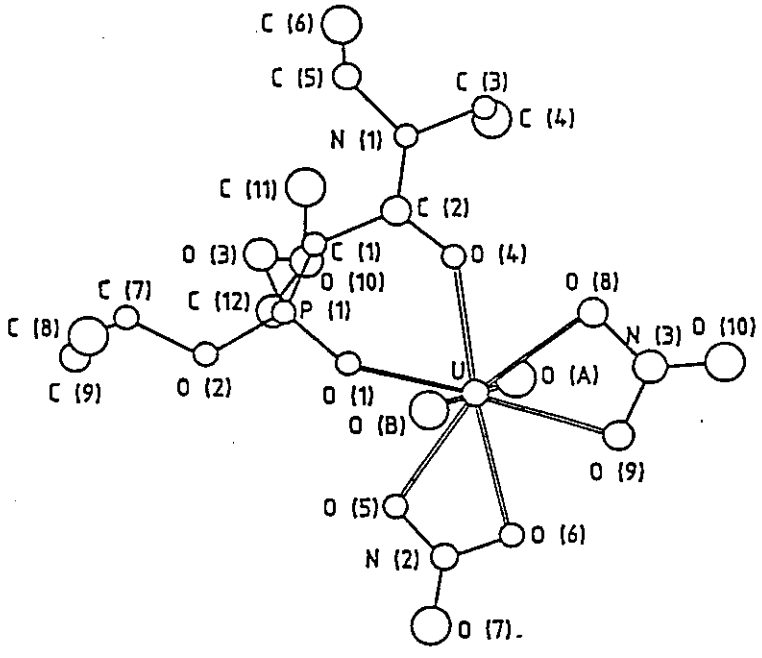


Figure 5.22. 錯体$\overline{UO_2(NO_3)_2\cdot[(CH_3H_7O)_2POCH_2CON(C_2H_5)]}$の構造[11].

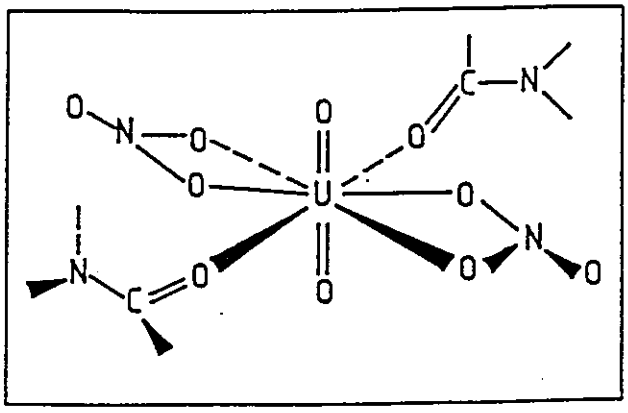


Figure 5.23. 錯体$\overline{UO_2(NO_3)_2 \cdot L_2}$の図.　Lは単座配位リガンド.[2]

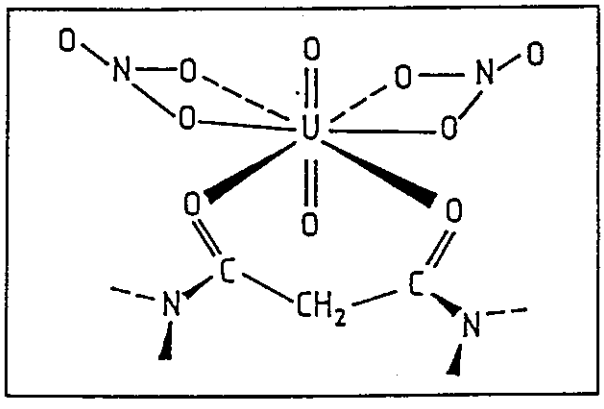


Figure 5.24. 錯体$\overline{UO_2(NO_3)_2 \cdot L_2}$の図.　Lはキレート生成リガンド.[2]

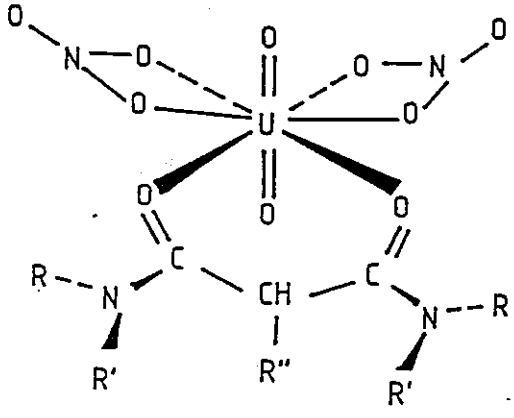


Figure 5.25 錯体$\overline{Diamide \cdot UO_2(NO_3)_2}$の図.　Diamide＝DMDBTDMA.[2]

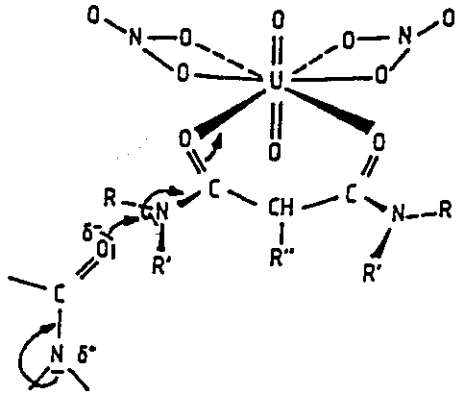


Figure 5.26. 配位の第２スペアにおけるアマイド分子の図.[2]

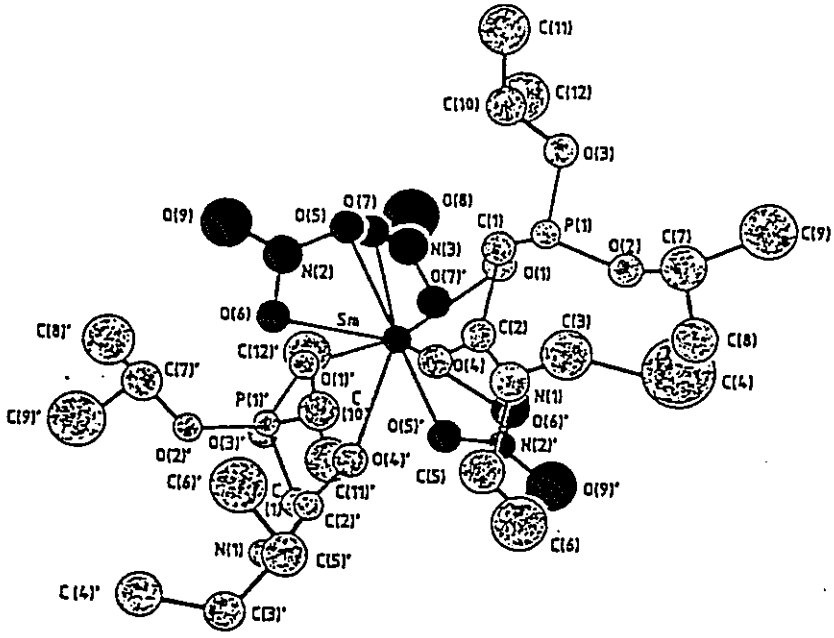


Figure 5.27. 錯体$(DiPDECMP)_2 \cdot Sm(NO_3)_3$の図[12].

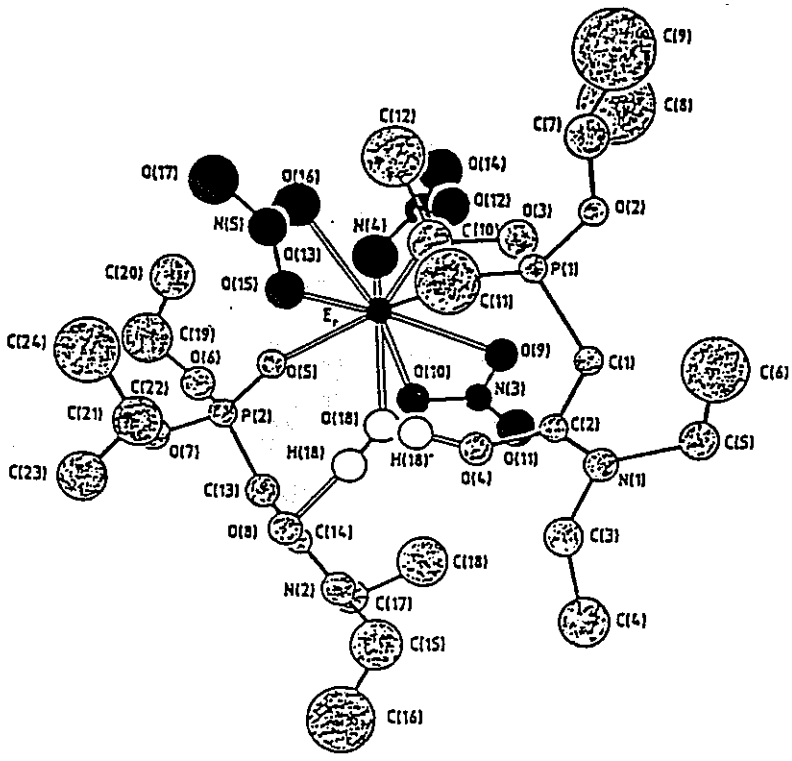


Figure 5.28. 錯体(DiPDECMP)$_2$·Er(NO$_3$)$_3$H$_2$Oの図[12].

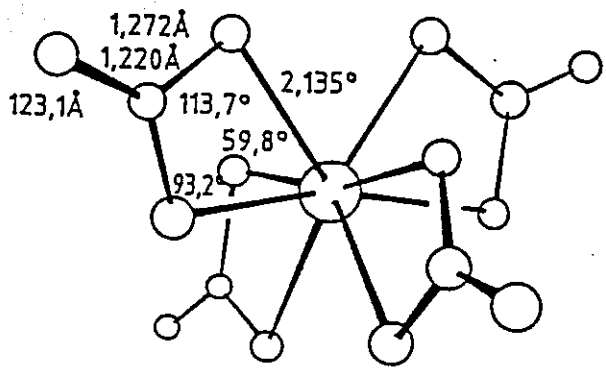


Figure 5.29. テトラニトラト鉄酸塩陰イオンの構造[13].

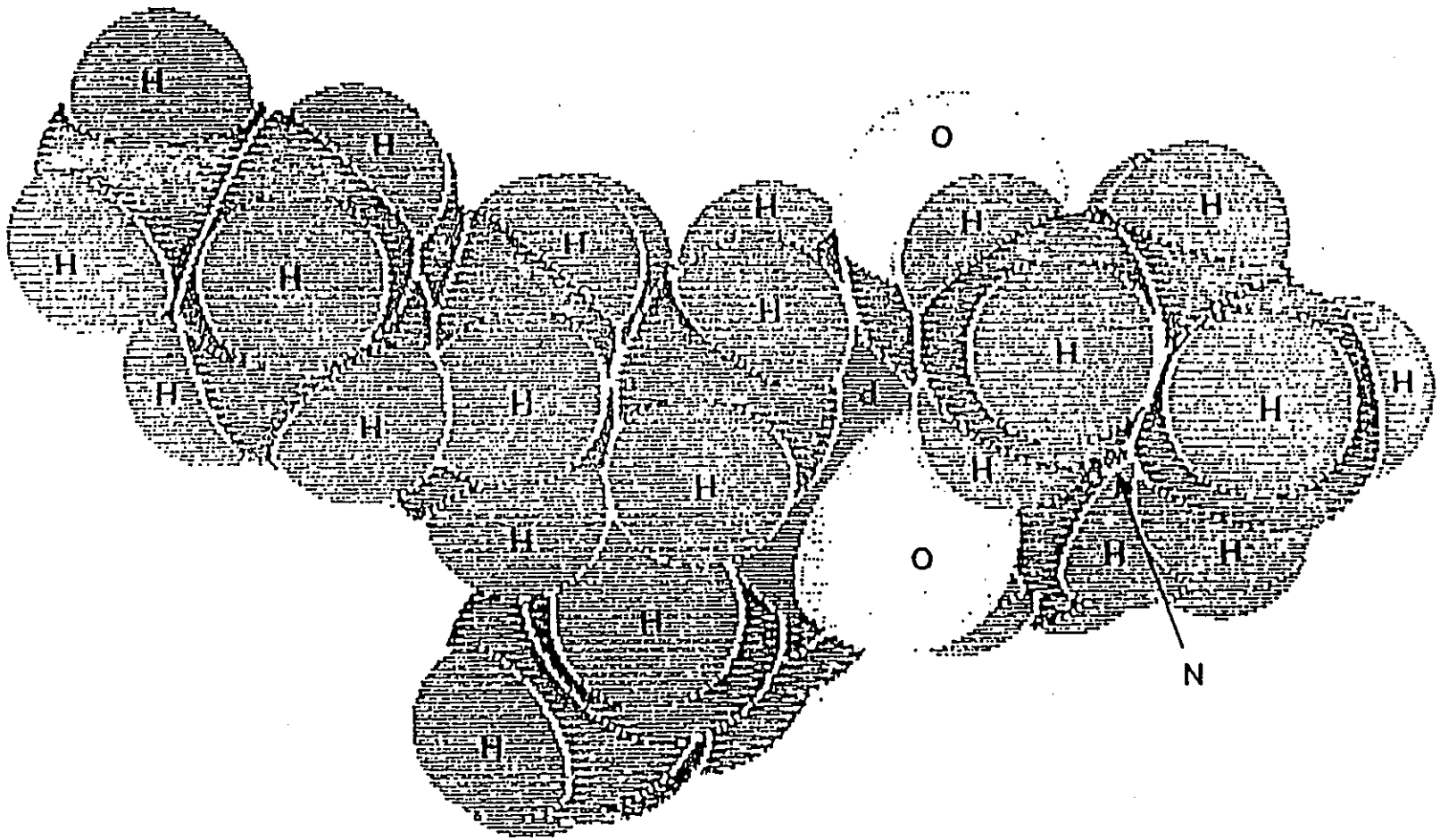


Figure 5.30. OΦD(iB)CMPOの最小エネルギー構造. [14]

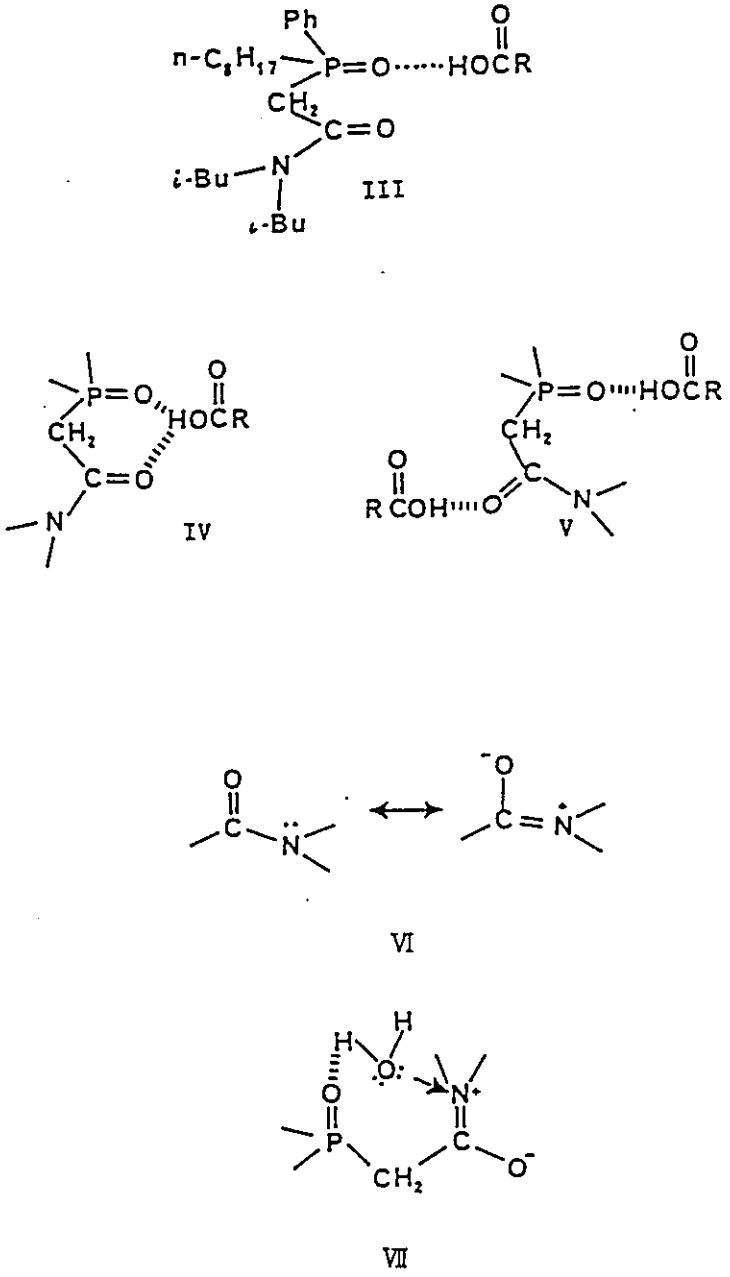


Figure 5.31. CMPOとカルボキシル酸又は水との錯体構造並びにカルバモイル基の共鳴のフォーム.[14]

Ⅲ. CMPOとモノカルボキシル酸との1:1錯体の構造；塩基性フォスフォリル酸素とカルボキシル酸の酸性プロトンとの間に水素結合を生成する。

Ⅳ. CMPOとモノカルボキシル酸との1:1錯体の構造；カルボキシル酸の酸性プロトンは２つのドナーグループの間に存在する。

Ⅴ. CMPOとモノカルボキシル酸との1:2錯体の構造

Ⅵ. カルバモイル基の共鳴構造

Ⅶ. 水の配位したCMPO錯体の構造