

KFK-281

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

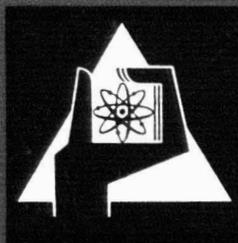
Januar 1965

KFK 281

Institut für Radiochemie

Über die Reaktionen der Elemente Neptunium, Plutonium und Americium
mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate

Siegfried Helmut Eberle



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Januar 1965

K F K 281

Institut für Radiochemie

ÜBER DIE REAKTIONEN DER ELEMENTE NEPTUNIUM, PLUTONIUM UND AMERICIUM MIT
8-HYDROXYCHINOLIN UND EINIGEN SEINER DERIVATE

von

Siegfried Helmut Eberle

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe und Lehrstuhl für
Radiochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

| <u>1. Einleitung</u> | Seite |
|--|-------|
| 1.1 Problemstellung | 1 |
| 1.2 Das 8-Hydroxychinolin als Chelatbildner | 2 |
| 1.3 Elektronenstruktur und Komplexchemie der Actiniden | 4 |
| 1.4 Übersicht über bisher bekannte Oxinchelate der Elemente Neptunium bis Americium und Ableitung der zu erwartenden Verbindungen aus den Reaktionen analoger Elemente | 6 |
| 1.6 Mathematische Behandlung der Chelatgleichgewichte | 8 |
| <u>2. Ergebnisse und Diskussion</u> | |
| 2.1 Darstellung und Untersuchung der Chelate des dreiwertigen Plutoniums und Americiums mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate | |
| 2.1.1 Die Reaktion des dreiwertigen Americiums mit 8-Hydroxychinolin und seinen 5,7-Chlorderivaten | 11 |
| 2.1.2 Die Reaktion des dreiwertigen Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin | 13 |
| 2.1.3 Extraktion des dreiwertigen Americiums mit 8-Hydroxychinolin und 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin | 17 |
| 2.1.4 Zusammenfassung und Diskussion der Reaktionen der Ionen Plutonium(III) und Americium(III) mit 8-Hydroxychinolin und seinen Derivaten | 21 |
| 2.2 Darstellung und Untersuchung der Chelate des vierwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate | |
| 2.2.1 Präparative Darstellung der Chelate des vierwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin | 22 |
| 2.2.2 Absorptionsspektren und Löslichkeit der Chelate des vierwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und seinen Derivaten | 25 |

| | Seite |
|--|-------|
| 2.2.3 Extraktion des vierwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin | 28 |
| 2.2.4 Zusammenfassung und Diskussion der Reaktionen des 8-Hydroxychinolins und seiner 5,7-Halogenderivate mit vierwertigen Neptunium und Plutonium | 31 |
| 2.3 Darstellung und Untersuchung der Chelate des fünfwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate | 33 |
| 2.3.1 Präparative Darstellung der Chelate des fünfwertigen Neptuniums mit 8-Hydroxychinolin und 2-Methyl-8-hydroxychinolin | 33 |
| 2.3.2 Präparative Darstellung der Chelate des fünfwertigen Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate | 36 |
| 2.3.3 Extraktion des fünfwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin/Chloroform | 38 |
| 2.3.4 Untersuchung der Chelate des fünfwertigen Neptuniums und Plutoniums mit Sulfonsäuren des 8-Hydroxychinolins | 40 |
| 2.3.4.1 Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Chelaten des fünfwertigen Neptuniums und Plutoniums mit Oxinsulfonsäuren durch Ionenaustausch | 40 |
| 2.3.4.2 Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Chelate des fünfwertigen Neptuniums mit Oxinsulfonsäuren durch "Photometrische Titration" | 42 |
| 2.3.5 Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Chelate $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NpO}_2(\text{OX})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^-$ durch "Photometrische Titration" | 46 |
| 2.3.6 Berechnung der Photometrischen Titrationsen mit dem Rechenprogramm PHOTOMETERPROG 4 auf der IBM 7070 | 48 |
| 2.3.7 Zusammenfassung und Diskussion der Reaktionen des 8-Hydroxychinolins und seiner Derivate mit Np(V) und Pu(V) | 58 |
| 2.4 Untersuchung der Reaktionen des sechswertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate | 59 |
| 2.4.1 Abhängigkeit der Reduktion des sechswertigen Neptuniums durch 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure von Reaktionszeit und pH-Wert | 61 |

| | Seite |
|--|-------|
| 2.4.2 Abhängigkeit der Reduktion des sechswertigen Plutoniums durch 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure von Reaktionszeit und pH-Wert | 64 |
| 2.4.3 Zusammenfassung und Diskussion der Reaktion des sechswertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und seinen Derivaten | 65 |
| | |
| <u>3. Experimenteller Teil</u> | |
| 3.0 Arbeitstechnik und Strahlenschutz | 68 |
| 3.1 Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien | 68 |
| 3.1.1 Neptunium-237, Reinigung und Darstellung der einzelnen Wertigkeitsstufen | 69 |
| 3.1.2 Neptunium-238, Darstellung und Reinigung von Fremdaktivitäten | 70 |
| 3.1.3 Reinigung von Plutonium und Darstellung der einzelnen Wertigkeitsstufen | 70 |
| 3.1.4 Americium-241 | 71 |
| 3.1.5 Chelatbildner und Reagenzien | 71 |
| 3.2 Meßeinrichtungen | . |
| 3.2.1 Potentiometrische und pH-Messungen | 73 |
| 3.2.2 Aufnahme von Absorptionsspektren | 73 |
| 3.2.3 Radioaktivitätsmessungen | 73 |
| 3.3 Analytische Verfahren | |
| 3.3.1 Bestimmung der Metalle | 74 |
| 3.3.2 Bestimmung der Liganden | 75 |
| 3.4 Präparative Versuche | 75 |
| 3.5 Ionenaustauschversuche | 76 |
| 3.6 Extraktionsversuche | 78 |
| 3.7 Photometrische Titration | 79 |
| 3.8 Potentiometrische Titrationsen | 83 |
| 3.9 Untersuchung der Reduktionskinetik des sechswertigen Neptuniums und Plutoniums | 83 |
| <u>4. Zusammenfassung</u> | 84 |
| <u>5. Literaturzusammenstellung</u> | 86 |

1.

EINLEITUNG

1.1. Problemstellung

Überblickt man die in den letzten Jahren erschienenen Arbeiten auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, so stellt man fest, daß ein zunehmender Anteil der Publikationen sich mit der Untersuchung von Koordinationsverbindungen befaßt. Die steigende Bedeutung dieses Spezialgebietes hat zwei Gründe, nämlich einmal das praktisch-technische Interesse an den oft durch Elementspezifität und wünschenswerten physikalischen Eigenschaften ausgezeichneten Koordinationsverbindungen und zum anderen die Erwartung, durch Untersuchungen möglichst vieler Verbindungen zu einem umfassenden theoretischen Verständnis der koordinativen Bindung zu gelangen.

In der Chemie der Transurane wurde von Anfang an über Komplex- und Chelatverbindungen gearbeitet. Die ersten, noch im Ultramikromaßstab ausgeführten Untersuchungen mit Chelatbildnern wurden in der Absicht unternommen, Fällungsreagenzien zur Abtrennung der neuen Elemente zu finden. Nach dieser allerersten Periode kann man zwei Richtungen der Arbeiten über Transuran-chelate unterscheiden. Die eine Richtung, aus der die überwiegende Anzahl der Arbeiten stammt, ist Zweckforschung, ausgerichtet auf die Brennelementaufarbeitung. In den hierzu gehörenden Arbeiten wurden Reaktionen und Verbindungen nur dann näher untersucht, wenn sich die Aussicht auf praktische Verwendung ergab, im anderen Fall wurde nur das Prädikat "unbrauchbar" sichergestellt. Verbindungen, die sich aber als wichtig für die Anwendung in der Kerntechnik erwiesen, wurden so gründlich untersucht, daß deren Eigenschaften nahezu vollständig bekannt sind. Allerdings ist es außerordentlich schwierig, dieses in Tausenden von Reports verstreute Wissen zu sammeln und auszuwerten. Die zweite Forschungsrichtung versucht Regelmäßigkeiten und Charakteristika der Reaktionen mit Chelatbildnern zu erforschen, Diese Richtung unterscheidet sich von der allgemeinen anorganisch-wissenschaftlichen Forschung nur dadurch, daß die Versuche wegen der Radioaktivität der untersuchten Objekte in entsprechend eingerichteten Laboratorien durchgeführt werden müssen. Gemeinsam sind beiden Richtungen die für nor-

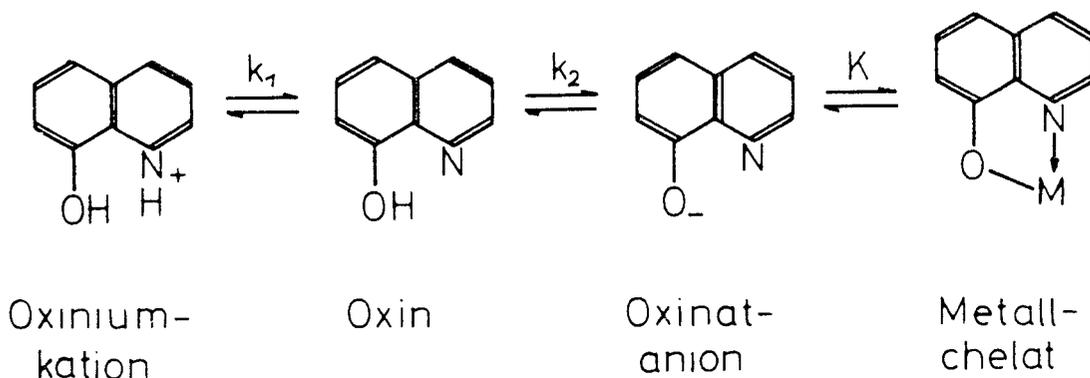
male chemische Maßstäbe sehr hohen Kosten dieser Forschung. Diese Kosten entstehen weniger durch den Preis der Transurane als durch die Unkosten, die der notwendige Schutz vor Kontamination und Strahlenschäden verursacht.

In dieser Arbeit, die in den Rahmen der zweiten Forschungsrichtung gehört, wurde die Reaktion aller Wertigkeitsstufen der Transuranelemente Neptunium, Plutonium und Americium mit einem speziellen Chelatbildner untersucht. Dieser Chelatbildner sollte elementunspezifisch sein, und es sollten seine Reaktionen mit einer möglichst großen Zahl von Metallen schon bekannt sein, um vergleichende Betrachtungen zu ermöglichen. Als geeigneter Chelatbildner wurde das 8-Hydroxychinolin gewählt, dessen Verbindungen mit fast allen Metallen bis zur Ordnungszahl 92 bekannt sind und das wahrscheinlich überhaupt der am besten untersuchte Chelatbildner ist.

1.2. Das 8-Hydroxychinolin als Chelatbildner

8-Hydroxychinolin wurde 1926 von Berg und Hahn als Fällungsreagenz in die analytische Chemie eingeführt. Seine Reaktionsfähigkeit mit Metallen war schon über 50 Jahre vorher bekannt, aber erst nach der Entwicklung der Koordinationstheorie durch Alfred Werner fanden die als "Innerkomplexe" bezeichneten Metallverbindungen Interesse. Heute werden diese Verbindungen "Chelate" genannt, darunter versteht man ganz allgemein Komplexe, bei denen ein Zentralatom mit zwei Bindungen an ein Ligandenmolekül gebunden ist. Ob die Natur der Bindungen dabei unberücksichtigt bleiben soll, ist aus der Literatur nicht klar ersichtlich. Üblicherweise wird der Begriff Chelate nur dann verwendet, wenn koordinative oder kovalente Bindungen beteiligt sind.

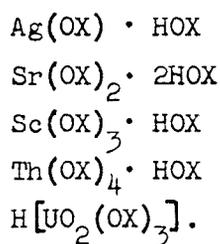
Die für die Chelatbildung wichtigsten Reaktionen des kurz "Oxin" genannten Reagenzes veranschaulicht das folgende Schema:



Die koordinative Bindung des Metalles an den Stickstoff wird durch die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren des Oxiniumkations und der Chelate und durch den Unterschied zu den Spektren der nicht komplexen Alkaliverbindungen bewiesen. Die große Neigung aller sich vom Oxin ableitenden Reagenzien zur Chelatbildung wird bedingt durch den koordinativ ungesättigten Charakter des tertiären Stickstoffes und begünstigt durch die Mesomeriemöglichkeiten des wenig gespannten Chelatfünfringes (1).

8-Hydroxychinolin und alle Derivate mit derselben komplexbildenden Gruppierung sind typisch unspezifische Reagenzien, die mit einer Vielzahl von Metallen reagieren. Hollingshead (2) gibt die Verbindungen des Oxins mit 52 Metallen an, F. Umland hat die Extraktionskurven für 46 Metalloxinate zusammengestellt (3). Diese Chelate sind zumeist stark gefärbt, in Wasser schwer- und in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Bildung der Oxinate geht vom Anion des 8-Hydroxychinolins aus. Da letzteres eine schwache Säure ist, hängt das Ausmaß der Chelatbildung stark vom pH-Wert des Reaktionsmediums ab. Diese pH-Abhängigkeit der Extraktion und Ausfällung wird häufig für analytische Trennung verwendet.

In den Chelaten besetzt das Oxin 2 Koordinationsplätze und wirkt als einwertig negative Gruppe. Eine Anzahl von Metallen bildet saure Oxinate der allgemeinen Form $MeA(HA)$. Die am besten untersuchten Verbindungen dieser Art sind:



Einige dieser als "solvatisierte Chelate" bezeichneten Verbindungen wirken als Säuren, deren Alkalisalze leicht herzustellen sind.

Das Oxinmolekül bietet die Möglichkeit, durch Substitution der Wasserstoffatome graduelle Veränderungen der Eigenschaften zu erreichen. So verringert Halogensubstitution in 5,7-Stellung die Wasserlöslichkeit, während die Einführung einer 5-Sulfonsäuregruppe die Chelate in Wasser leicht löslich macht. Eine 2-Methylgruppe bewirkt starke sterische Behinderung der Chelatbildung, besonders bei der Reaktion mit kleinen Kationen. Bekannt ist eine darauf beruhende Trennung von Aluminium und Gallium durch 2-Methyl-8-hydroxychinolin.

Zur Untersuchung dieser Einflüsse wurden die in Tabelle 1 genannten 8-Hydroxychinolinderivate verwendet.

Tabelle 1 In dieser Arbeit verwendete Derivate des 8-Hydroxychinolins

| Name | Formel | Molekulargewicht | Kurzbezeichnung |
|---------------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| 8-Hydroxychinolin | C_9H_7ON | 145,16 | HOX |
| 2-Methyl-8-hydroxychinolin | $C_9H_6ON(CH_3)$ | 159,18 | HMOX |
| 5-Chlor-8-hydroxychinolin | C_9H_6ONCl | 179,61 | HMCO |
| 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin | $C_9H_5ONCl_2$ | 214,07 | HDCO |
| 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin | $C_9H_5ONBr_2$ | 302,98 | HDBO |
| 5-Chlor-7-jod-8-hydroxychinolin | C_9H_5ONClJ | 305,52 | HCJO |
| 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure | $C_9H_6ON(SO_3H)$ | 225,22 | H_2OXS |
| 7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure | $C_9H_5ONJ(SO_3H)$ | 351,13 | H_2JOS |

1.3. Elektronenstruktur und Komplexchemie der Aktiniden

Alle bisher bekannten Transurane gehören nach einer Theorie von Seaborg zur Gruppe der Actiniden mit der Elektronenkonfiguration $7s^2 6d^1 5f^n$. Die Anfangsglieder dieser Reihe treten allerdings nicht in der für diese Elektronenkonfiguration charakteristischen Dreiwertigkeit auf, sondern verhalten sich so, als ob vom Actinium aus die Reihe der Übergangsmetalle fortgesetzt würde. Nach Dawson sollen daher die Elemente Thorium bis Neptunium die Elektronenkonfiguration $7s^2 6d^n$ haben. Die heutige Ansicht geht dahin, daß in den Anfangselementen der Actinidenreihe der Unterschied von 6d- und 5f-Niveau so gering ist, daß der tatsächliche Besetzungszustand vom Wertigkeits- und Bindungszustand des Atoms abhängt.

Die Elemente Uran bis Americium treten in der dritten bis sechsten Wertigkeitsstufe auf, dabei nimmt mit steigender Ordnungszahl die Stabilität der höchsten Wertigkeitsstufe ab und die der niedrigsten zu. Das ist am besten aus den Normalpotentialen zu ersehen (Tabelle 2, Seite 5). Sie zeigen eine Besonderheit der Transuranchemie, nämlich die in der sonstigen anorganischen Chemie beispiellose Eigenschaft des Plutoniums, daß wässrige Lösungen, die

Tabelle 2 Normalpotentiale einiger Actinidenelemente in 1N HClO₄

| | Uran | Neptunium | Plutonium | Americium |
|-----------------------|-------|-----------|-----------|-----------|
| Me/Me(III) (Volt) | -1,80 | -1,83 | -2,03 | -2,32 |
| Me(III)/Me(IV) (Volt) | -0,63 | +0,15 | +0,98 | +2,44 |
| Me(IV)/Me(V) (Volt) | +0,58 | +0,73 | +1,17 | +1,04 |
| Me(V)/Me(VI) (Volt) | +0,06 | +1,13 | +0,91 | +1,60 |

nebeneinander alle vier Wertigkeitsstufen in ähnlichen Konzentrationen enthalten, thermodynamisch stabil sind. Zwei weitere wichtige Charakteristika dieser Elemente sind die leichte Disproportionierung mittlerer Wertigkeitsstufen und die Selbstreduktion höherer Wertigkeitsstufen durch die eigene Strahlung. Diese Eigenschaften bewirken, daß man einerseits an diesen Elementen leicht den Einfluß der Wertigkeit auf die Komplexbildungstendenz bei gleichem Zentralatom untersuchen kann, daß aber andererseits die Wertigkeit aller Reaktionsprodukte eindeutig bekannt sein muß.

Die Komplexchemie der Actiniden folgt der allgemeinen Regel, daß Art und Stabilität der Komplexe in erster Linie durch die Wertigkeit und das Ionenpotential (= z/r) bestimmt werden. In dieser Hinsicht sind die Actiniden als mittelstarke Komplexbildner zu bezeichnen. Eine besondere Stabilisierung bestimmter Komplexe durch Erreichen einer begünstigten Elektronenkonfiguration (Edelgasschale usw.) oder einer besonders stabilen geometrischen Bindungsstruktur wurde bisher nicht festgestellt. Dagegen werden häufig hohe Koordinationszahlen erreicht (z.B. zehn bei Th, U(IV) usw.). Diese Eigenschaft resultiert wahrscheinlich aus dem Vorhandensein einer großen Anzahl unbesetzter, energetisch gleichwertiger Elektronenplätze.

Die Komplexbildungstendenz der einzelnen Wertigkeitsstufen der Elemente Neptunium bis Americium gleicht in Art und Stärke derjenigen der folgenden Ionen: Me(III) = Seltene Erden; Me(IV) = Thorium, Uran(IV); Me(VI) = Uran(VI). Für die fünfwertigen Ionen ist keine sehr gute Analogie zu finden. Die Chemie des fünfwertigen Urans ist weitgehend unbekannt, und die anderen fünfwertigen Elemente Vanadin, Protactinium usw. zeigen ziemlich deutliche Unterschiede im chemischen Verhalten gegenüber den bisher bekannten Reaktionen der fünfwertigen Transurane.

Die folgende Aufstellung gibt eine kurze Übersicht der Koordinationseigenschaften der vier Wertigkeitsstufen dieser Elemente.

Me(III): Koordinationszahl 6, relativ schwache Komplexe und Chelate. Die Stabilitätskonstanten sind größer als die der Lanthaniden, sie nehmen regelmäßig mit der Ordnungszahl zu.

Me(IV) : Koordinationszahl 6 in Komplexen und 8 in Chelaten. Mit einzähnig - einwertigen Liganden werden häufig Komplexe der Formel H_2MeX_6 , mit zweizähnig - einwertigen Liganden Chelate der Formel MeL_4 gebildet. Geringe Neigung zur Bildung von Aminkomplexen mit Ammoniak, sehr stabile Komplexe mit anorganischen und organischen Anionen und stabile Chelate.

Me(V) : liegen in Lösung als yl -Ionen der Formel MeO_2^+ vor. Sie zeigen von allen vier Wertigkeitsstufen der Actiniden die geringste Tendenz zur Ausbildung koordinativer Bindungen. Die Stabilität der Chelate und Komplexe ist aber größer als man für ein einwertiges Ion erwarten sollte, sie entspricht etwa der eines zweiwertigen Ions. Alle bisher bekannten Chelate haben die Zusammensetzung MeO_2^+ : Ligand = 1:1 bzw. 1:2. Präparativ wurde bisher keine Chelatverbindung hergestellt.

Me(VI) : liegen in Lösung als yl -Ionen der Formel MeO_2^{++} vor. Die Neigung zur Komplexbildung liegt zwischen der von drei- und vierwertigen Kationen. Diese Ionen zeigen die Koordinationszahl sechs, die Koordinationsstellen liegen symmetrisch auf der Mittelebene des Moleküls, senkrecht zur Achse O-Me-O. Chelatbildner, die diese geometrische Struktur nicht einnehmen können, bilden nur sehr instabile Chelate (z.B. Äthylendiamintetraessigsäure).

1.4. Übersicht über bisher bekannte Oxinchelate der Elemente Neptunium bis Americium und Ableitung der zu erwartenden Verbindungen aus den Reaktionen analoger Elemente

Die einzige, bisher näher untersuchte Verbindung zwischen 8-Hydroxychinolin und einem Transuranelement war eine der ersten Chelatverbindungen, die von einem künstlichen Element hergestellt werden konnte. Es wurde von

R.L. Patton (12) bereits 1944 im Ultramikromaßstab (28 µg) dargestellt und analysiert. Weitere Literaturangaben konnten nur über Plutoniumoxinate gefunden werden, es sind dies die folgenden:

a) Report CK-2244 vom Oktober 1944

Es wurde der Plutoniumgehalt der Mutterlauge nach Fällen des Pu mit Oxin bestimmt. Weiter wird angegeben, daß Pu(III) mit Oxin eine Farbänderung, aber keinen Niederschlag ergibt und daß Plutonium durch eine Lösung von 5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin in Chloroform aus wässriger Phase extrahiert wird.

b) B.G. Harvey, H.G. Heal, A.G. Maddock, E.L. Rowley, J.Chem.Soc. (1947), 1010.

Pu(IV) bzw. Pu(VI) ergeben zwischen pH 4 und pH 8 einen purpur- bzw. orange- braunen Niederschlag, diese Verbindungen sind mit Chloroform extrahierbar. Die Verbindung mit Pu(VI) wurde im Milligrammaßstab hergestellt und der Plutoniumgehalt bestimmt. Der gefundene Wert von 33,4 % Pu liegt sehr genau bei dem für $H [PuO_2(OX)_3]$ berechneten Wert von 33,9 % Pu. Die Autoren nehmen daher die dem Uranyl-Oxinat analoge Formel an.

c) F.J. Wolters, ISC-14 (25.5.46)

Bei pH 3 werden 2,5 % und bei pH 8,1 51,3 % des Plutoniums durch Oxin/Chloroform extrahiert.

d) M. Ganivet, CEA-1592 (1960)

Angaben über den Restgehalt der Mutterlauge an Plutonium nach Fällung mit 8-Hydroxychinolin.

e) I.S. Sklyarenko, T.M. Chubukora, Zhur.Analit.Khim. 15,707 (1960)

Die Autoren untersuchten die thermische Zersetzung des $Pu(OX)_4$. Danach kann die Verbindung bei 230° ohne Zersetzung getrocknet werden.

Literaturstellen über die Reaktion der drei Elemente mit zahlreichen anderen Chelatbildnern sind in einer Zusammenfassung "The Coordination Chemistry of the Actinides" von A.E. Comyns (Chem.Rev. (1960), 115) enthalten.

Beim Arbeiten mit Transuranen ist es sinnvoll, vor Beginn der eigentlichen Experimente die zu erwartende Reaktion an Analogieelementen abzuschätzen. Dies wird in Tabelle 3 für die 8-Hydroxychinolinchelate versucht.

Tabelle 3 Oxinchelate mit Transuranen vergleichbarer Elemente

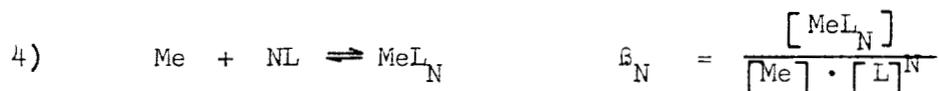
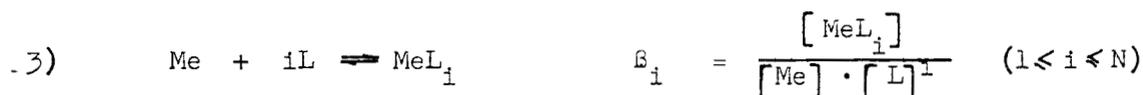
| Wertigkeitsstufe | Analogieelement | Bekannte Chelate | Literatur | Erwartete Verb. bei den Actiniden |
|------------------|-----------------|--|-----------|--|
| III | Scandium | $\text{Sc}(\text{OX})_3$ $\text{Sc}(\text{OX})_3 \cdot \text{HOX}$ | 4 | $\text{Me}(\text{OX})_3$ |
| | Cer | $\text{Ce}(\text{OX})_3$ | 5 | |
| IV | Cer | $\text{Ce}(\text{OX})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 2 | $\text{Me}(\text{OX})_4$ |
| | Uran | $\text{U}(\text{OX})_4$ $\text{U}(\text{OX})_4 \cdot \text{HOX}$ | 6 | |
| V | Vanadin | $\text{VO}_2(\text{OX}) \cdot \text{HOX}$ | 7 | $\text{MeO}_2(\text{OX}) \cdot \text{HOX}$ |
| VI | Uran | $\text{UO}_2(\text{OX})_2$ $\text{H}[\text{UO}_2(\text{OX})_3]$ | 8 | $\text{H}[\text{MeO}_2(\text{OX})_3]$ |

Solvatisierte Chelate der drei- und vierwertigen Ionen werden nicht erwartet, da als höchste Koordinationszahl für Transurane bisher immer sechs (Me^{III}) und acht (Me^{IV}) gefunden wurde.

1.5. Mathematische Behandlung der Chelatbildungsgleichgewichte

Zur Benennung der Gleichgewichtsparameter werden die in dem Tabellenwerk "Stability Constants" von J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L.G. Sillen (The Chemical Society, London 1957) angegebenen Beziehungen verwendet.

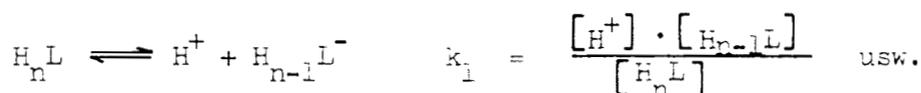
Die Reaktion eines Metallions Me mit dem Ligandenion L zu der komplexen Verbindung MeL_N erfolgt in Stufen mit den folgenden Gleichgewichten und Definitionsgleichungen:



Die Ladungszeichen der Ionen werden der Übersichtlichkeit halber weglassen. Die Benennung der in Gleichung 1 bis 4 verwandten Konstanten ist:

- N = maximale Ligandenanzahl
- K_i = sukzessive Stabilitätskonstante
- β_i = Summenstabilitätskonstante

Die Chelatbildner (H_nL) sind zumeist schwache Säuren. Für die in das Chelatbildungsgleichgewicht eingehende Konzentration des Ligandenanions L gilt:



Zur Bestimmung dieser Konstanten werden häufig Verteilungsmessungen in zweiphasigen Systemen benutzt. Dafür gelten folgende Definitionen:

Verteilungskoeffizient eines Metalles:

$$q = \frac{\text{Summe der Konz. aller metallhaltigen Species in Phase 1}}{\text{Summe der Konz. aller metallhaltigen Species in Phase 2}}$$

Verteilungskonstante des freien Metallkations:

$$q_0 = \frac{\text{Konz. des freien Metallkations in Phase 1}}{\text{Konz. des freien Metallkations in Phase 2}}$$

Extraktionskonstante einer Verbindung:

$$\lambda_N = \frac{\text{Konz. der Verbindung MeL}_N \text{ in Phase 1}}{\text{Konz. der Verbindung MeL}_N \text{ in Phase 2}}$$

Alle Konzentrationen sind in Mol/l einzusetzen.

2.

Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung und Untersuchung der Chelate des dreiwertigen Plutoniums und Americiums mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate.

2.1.1. Die Reaktion des dreiwertigen Americiums mit 8-Hydroxychinolin und seinen 5,7-Chlorderivaten

Durch Ausfällen aus wässriger Lösung bei pH 5 bis 7 wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Verbindungen erhalten.

Tabelle 4 Formel und Analysen von Americium(III)-Oxinen

| Ligand | 8-Hydroxychinolin (HOX) | 5-Chlor-8-hydroxy- chinolin (HMCO) | 5,7-Dichlor-8- hydroxychinolin (HDCO) |
|--------------------|----------------------------|--|---|
| Formel | $\text{Am}(\text{OX})_3$ | $\text{Am}(\text{MCO})_3$ | $\text{Am}(\text{DCO})_3$ |
| Farbe | gelb-grün | hellgrün | grün |
| % Am gefunden | 35,6 | 31,7 | 27,9 |
| % Am berechnet | 35,78 | 31,02 | 27,38 |
| % Ligand gefunden | 64,8 | 69,4 | 73,0 |
| % Ligand berechnet | 64,22 | 68,98 | 72,62 |

Die in Mengen von 10 bis 20 mg hergestellten Verbindungen bilden amorph aussehende Pulver. Sie erscheinen beim Ausfällen zunächst hellgelb, nehmen aber beim Trocknen eine grünliche Farbe an. Alle Analysen wurden mit Substanzmengen von 0,5 bis höchstens 5 mg ausgeführt, die Relativgenauigkeit beträgt etwa 1 bis 2 Prozent.

Beim Versuch, die Spektren der Chelate aufzunehmen zeigte sich, daß überraschenderweise das $\text{Am}(\text{OX})_3$ in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Um einen ungefähren Wert der Löslichkeit zu erhalten, wurden kleine Mengen der Verbindung 24 h unter gelegentlichem Umschütteln mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt und danach der Gehalt der wässrigen Phase durch Radioaktivitätsmessung bestimmt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5:

Tabelle 5 Löslichkeit von $\text{Am}(\text{OX})_3$ bei $25 \pm 1^\circ\text{C}$

| Lösungsmittel | Äther | Aceton | CH_3OH | Dioxan | CHCl_3 |
|-------------------|-------------------|---------------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| Löslichkeit Mol/l | $2 \cdot 10^{-5}$ | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | $7 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ |

Die Löslichkeit des $\text{Am}(\text{MCO})_3$ und des $\text{Am}(\text{DCO})_3$ in CHCl_3 beträgt mindestens $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Da insgesamt nur etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Mol der Substanz zur Verfügung standen, konnte die Löslichkeit dieser Verbindungen nicht bestimmt werden.

Das Absorptionsspektrum einer Lösung des $\text{Am}(\text{DCO})_3$ in Chloroform zeigt das übliche Aussehen aller Spektren von Oxinchelaten (siehe Kapitel 2.2.2., Spektren der Pu-Oxinate). Die Hauptbande liegt bei 3900 \AA mit einem Extinktionsmodul $\epsilon = 5010$. Die Extinktion dieser Bande nimmt beim Stehen der Lösung ab, gleichzeitig nimmt die Extinktion der Linien des freien HDCO zu. Diese Erscheinung ist vielen Oxinchelaten gemeinsam, z.B. tritt sie auch bei Lanthan und Scandium auf (9), man führt sie auf Hydrolyse zurück.

2.1.2. Die Reaktion des dreiwertigen Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin

Die ersten Versuche zur Darstellung des $\text{Pu}(\text{OX})_3$ wurden, wie beim Americium beschrieben, ausgeführt. Dabei wurden Substanzen wechselnder Zusammensetzung mit einem Verhältnis $\text{Pu}:\text{Oxin} = 1:3,6$ bis $1:4$ erhalten. Diese Zusammensetzung und die Spektren der in 2 N Perchlorsäure gelösten Präparate zeigten, daß Verbindungen mit vierwertigem Plutonium erhalten wurden. Ein analoges Verhalten wurde von Berg und Becker (5) bei dreiwertigem Cer beobachtet; diese Autoren konnten das $\text{Ce}(\text{OX})_3$ erst erhalten, als sie die Fällung bei Gegenwart eines großen Überschusses von Hydroxylamin vornahmen. Bei Anwendung desselben Verfahrens und auch bei Verwendung anderer Reduktionsmittel fielen bei Plutonium stets braune Niederschläge aus, die mehr als 80 % vierwertiges Plutonium enthielten.

Die leichte Oxydation des dreiwertigen Plutoniums bei Gegenwart von Komplexbildnern wird verschiedentlich in der Literatur erwähnt. So fand Zvyagintsev, daß das Plutonium(III)-salizylat (Formel: $\text{Pu}(\text{Sal})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) beim Erwärmen der Mutterlauge in Plutonium(IV)-oxysalizylat übergeht (10), und nach Nebel und Schwabe wird Pu(III) in Acetatmedium bei pH 3 zu Pu(IV) oxydiert. Besonders auffällig war, daß stets schon im ersten Moment ein brauner, auf vierwertiges Plutonium hinweisender Niederschlag statt des erwarteten gelben $\text{Pu}(\text{OX})_3$ ausfiel. Das warf die Frage auf, ob es überhaupt möglich ist, aus wässriger Lösung Plutonium(III)-Oxinat herzustellen. Um diese Frage zu klären, wurde zunächst die Änderung des Redoxpotentials Pu(III)/Pu(IV) durch Zusatz von Chelatbildnern untersucht. Die Normalpotentiale Me(III)/Me(IV) einiger Actiniden zeigt Tabelle 6:

Tabelle 6 Normalpotentiale Me(III)/Me(IV) in 1 N HClO_4 bei 25°C

| Metall | Ce | U | Np | Pu | Am |
|--------------|--------|---------|---------|----------|--------|
| E_o (Volt) | + 1,64 | - 0,631 | + 0,155 | + 0,9818 | + 2,44 |

Daß Cer(III)-Oxinat, trotz des hohen Normalpotentials von 1,64 V, nur bei Anwesenheit von Reduktionsmitteln erhältlich ist, zeigt, daß die Chelatbildung einen großen Einfluß auf das Redoxpotential haben kann. Diese Wirkung einer Komplex- oder Chelatbildung auf das Potential einer Redoxkette kann mit den folgenden Formeln berechnet werden:

$$1) \quad E = E_0 + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{[Me(IV)]}{[Me(III)]}$$

$$\beta_{IV} = \frac{[MeL_4]}{[Me^{4+}] \cdot [L^-]^4}$$

$$\beta_{III} = \frac{[MeL_3]}{[Me^{3+}] \cdot [L^-]^3}$$

$$2) \quad E = E_0 - \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{\beta_{IV}}{\beta_{III}} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{[MeL_4]}{[MeL_3] \cdot [L^-]}$$

Bei vollständiger Komplexbildung beider Wertigkeitsstufen wird nach Formel 2 das Redoxpotential um den konstanten Faktor $\frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{\beta_{IV}}{\beta_{III}}$ verringert. Das Verhältnis der Stabilitätskonstanten kann bei drei- und vierwertigem Plutonium den Wert 10^{10} erreichen (z.B. Pu + EDTA), es kann demnach eine Potentialerniedrigung um 590 mV eintreten.

Um den Einfluß eines Chelatbildners vom Typ des δ -Hydroxychinolins kennen zu lernen, wurde das Potential äquimolarer Lösungen von drei- und vierwertigem Plutonium bei Gegenwart von δ -Hydroxychinolin-5-sulfonsäure gemessen. Zum Erproben von Technik und Meßapparatur wurde auf dieselbe Art und Weise das System Fe(II)/Fe(III) untersucht.

Die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 1 dargestellt und zeigen, daß die Potentialerniedrigung bei Plutonium etwa 0,6 Volt beträgt. Eine Berechnung der Kurve nach Gleichung 2 war nicht möglich, da der Einfluß des als Hilfskomplexbildner zugegebenen Natriumazetates nicht bekannt ist. Der mittlere Teil der Kurve zeigt eine Steigung $dE/dpH = 3$. Man kann mathematisch ableiten, daß dadurch die Existenz einer 1:3 Verbindung der höheren Wertigkeitsstufe angezeigt wird (11).

In das Diagramm ist eine von Kraus berechnete Kurve eingezeichnet, die die pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials Pu(III)/Pu(IV) infolge Hydrolyse und Bildung des Hydroxydes zeigt. Das Redoxpotential erreicht bei pH 7 bis 8 das Zersetzungspotential des Wassers, bei höheren pH-Werten wird also Pu(OH)₃ durch Wasser zu Pu(OH)₄ oxydiert. Die mit δ -Hydroxychinolin zu erwartende Potentialerniedrigung ist größer als die bei der Sulfonsäure gefundenen 0,6 Volt, da das Potential durch das Ausfallen des Pu(OX)₄ noch weiter zu negativen Werten verschoben wird. Das würde bedeuten, daß der abfallende Ast der Kurve B länger ist. Im ungünstigsten Fall decken sich Kurve B und C

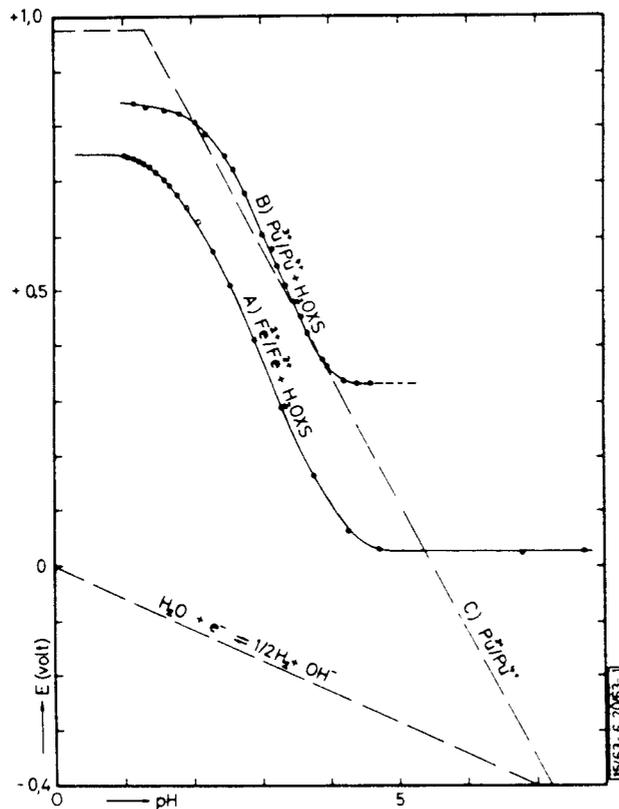
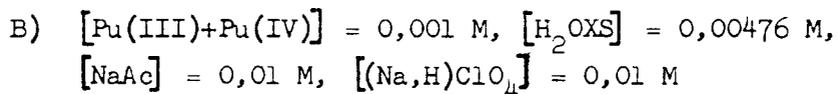
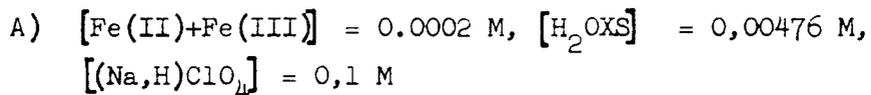


Abbildung 1 Redoxpotentiale bei Gegenwart von 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure



C) Redoxpotential Pu(III)/Pu(IV) nach K.A. Kraus (12).

der Abbildung 1 auch bei hohen pH-Werten, die Oxydationsempfindlichkeit des Pu(OX)_3 ist also dieselbe wie die von Pu(OH)_3 . Das führt zu folgenden Bedingungen für die Darstellung von Plutonium(III)-oxinat:

- 1) Die Darstellung ist nur unterhalb pH 7,5 möglich.
- 2) Das Redoxpotential liegt bei pH 6 weit unter dem einer Sauerstoffelektrode, es muß also unter strengstem Sauerstoffausschluß gearbeitet werden.
- 3) Es können nur solche Reduktionsmittel verwendet werden, deren Redoxpotential bei pH 6 kleiner als 0 ist.

Die letzte Bedingung zeigt, warum mit Hydroxylamin kein $\text{Pu}(\text{OX})_3$ zu erhalten war, das Redoxpotential ist viel zu hoch. Entsprechend den durch Punkt 1 bis 3 vorgegebenen Bedingungen wurde eine Apparatur aufgebaut, in der Fällern, Absaugen und Trocknen eines Stoffes unter völligem Sauerstoffausschluß möglich war. Alle Reaktions- und Waschlösungen konnten innerhalb der Apparatur im Argonstrom ausgekocht werden. Nach positiv verlaufenen Vorversuchen mit $\text{Ce}(\text{OX})_3$ wurde in der im Abzug aufgebauten Apparatur ein Versuch mit 13 mg Plutonium unternommen. Dabei wurde Plutonium(III)-oxinat als gelber Niederschlag erhalten, das nach dem Trocknen ein dunkel-gelbes Pulver bildet.

Tabelle 7 Analyse von Plutonium(III)-oxinat

| | Pu | OX^- | Farbe |
|--|-------|---------------|-------|
| % gefunden | 35,2 | 63,1 | gelb |
| % berechnet für $\text{Pu}(\text{OX})_3$ | 35,59 | 64,41 | |

Zur Aufnahme des Wertigkeitsspektrums mußte die Substanz an die Luft gebracht werden, dabei oxydierte sie sich sofort unter Braunfärbung. Die Auswertung des Spektrums ergab 96 % Pu(III) und 4 % Pu(IV). Es ist zu vermuten, daß der kleine Anteil vierwertigen Plutoniums beim Verarbeiten an der Luft entstanden ist.

Aus den zur Erprobung der Meßmethode und der Apparatur aufgenommenen Potentialkurven für Fe(II)/Fe(III) konnten einige Stabilitätskonstanten der auftretenden Chelate berechnet werden. Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tabelle 8 enthalten.

Aus dem waagerechten Verlauf der Potentialkurve der Abbildung 1 ist zu ersehen, daß sowohl zwei- als auch dreiwertiges Eisen mit der Sulfonsäure ein 1:3-Chelat bilden. Dasselbe stellte Williams (11) für 8-Hydroxychinolin fest.

Tabelle 8 Stabilitätskonstanten von Chelaten des Eisens mit 8-Hydroxychinolin und 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure

| | Literatur | Fe(III) | | | Fe(II) |
|---------------------------------|--|---|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | | β_1 | β_2 | β_3 | |
| 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure | diese Arbeit | $(1,06 \pm 0,05) \cdot 10^{12}$ | $(2,55 \pm 0,1) \cdot 10^{23}$ | $(8,4 \pm 0,1) \cdot 10^{32}$ | $\beta_3 = 5,56 \cdot 10^{19}$ |
| | A. Albert (13) $\mu = 0,01$ $E = 20^\circ\text{C}$ | $1,0 \cdot 10^{12}$ | — | — | $\beta_2 = 1,26 \cdot 10^{15}$ |
| 8-Hydroxychinolin | diese Arbeit | $(4,47 \pm 0,12) \cdot 10^{13}$ | — | — | — |
| | Sandel (14) Albert (13) | $3,31 \cdot 10^{14}$ $2,0 \cdot 10^{12}$ | — | — | — |

2.1.3. Extraktion des dreiwertigen Americiums mit 8-Hydroxychinolin und 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin

Versuche zur Extraktion dreiwertiger Transuranionen wurden nur mit Americium durchgeführt, da nach den Erfahrungen bei der Darstellung von $\text{Pu}(\text{OX})_3$ zu erwarten ist, daß dreiwertiges Neptunium und Plutonium unter den Versuchsbedingungen ($\text{pH} = 5-8$, Gegenwart von Luftsauerstoff) zur vierten Wertigkeitsstufe oxydiert werden. Kemp (15) hat dies bei Extraktion von $\text{Pu}(\text{III})$ mit Kupferron/Chloroform festgestellt, die extrahierte Spezies enthält 4 Mole des Chelatbildners pro Mol Metall. Da die Bildung einer Verbindung $\text{PuK}_3 \cdot \text{HK}$ ($\text{HK} = \text{Kupferron}$) wenig wahrscheinlich ist, muß dieser Befund so erklärt werden, daß Oxydation durch Luftsauerstoff eingetreten ist.

Die Extraktion eines Chelates der Formel MA_N wird nach der Theorie der sukzessiven Komplexbildung durch folgende Gleichung beschrieben:

$$1) \quad q = \frac{\lambda_N \cdot \beta_N \cdot L^N}{1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 \dots + \beta_N \cdot L^N}$$

Diese Formel gilt allerdings nur dann, wenn keine andere Reaktion eintritt als die stufenweise Bildung der Verbindung MA_N und wenn nur diese extrahiert wird.

Zur graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse bevorzugt man die logarithmische Form der Gleichung 1:

$$\lg q = \lg(\lambda_N \cdot \beta_N) + N \cdot \lg L - \lg(1 + \beta_1 \cdot L + \dots + \beta_N \cdot L^N)$$

Beim Auftragen in der Form $\lg q = f(\lg L)$ hat diese Gleichung 2 Asymptoten:

$$1) \quad \lg q = \lg \lambda_N \cdot \beta_N + N \cdot \lg L \quad \text{für} \quad 1 \gg (\beta_1 \cdot L + \dots + \beta_N \cdot L^N) \\ \text{(L sehr klein)}$$

$$2) \quad \lg q = \lg \lambda_N \quad \text{für} \quad \beta_N \cdot L^N \gg 1 + \beta_1 \cdot L + \dots + \beta_{N-1} \cdot L^{N-1} \\ \text{(L sehr groß)}$$

Die Asymptote 1 hat die Steigung N , man erhält also daraus die Stöchiometrie der extrahierten Species. Der Ordinatenwert der Asymptoten bei hoher Ligandenkonzentration ist die Extraktionskonstante λ_N der extrahierten Verbindung ML_N .

Die Resultate für Americium sind in Abbildung 2 enthalten, zum Vergleich wurden zwei der Literatur entnommene Kurven für Seltene Erdmetalle mit eingezeichnet. Die ausgezogenen Kurven wurden mit den Konstanten der Tabelle 9 berechnet, die Punkte und Kreise sind die Meßwerte.

Auffallend ist, daß die Kurve für HOX eine Steigung $N = 2$ ergibt, während in den anderen Fällen der aus der Wertigkeit zu erwartende Wert $N = 3$ erhalten wird. Dies bedeutet, wenn man die Bildung polymerer Species nicht berücksichtigt, daß in diesem Fall eine Verbindung $AmX(OX)_2$ extrahiert wird, wobei die Extraktionsexperimente über die Natur des "X" nichts aussagen. Die naheliegendste Erklärung ist die Bildung eines basischen Chelates der Formel $Am(OH)(OX)_2$; es wird daher im folgenden versucht, diese Hypothese durch Vergleich einer theoretisch abgeleiteten Extraktionskurve mit der experimentell bestimmten zu stützen. Für die Extraktion einer basischen Verbindung $Am(OH)(OX)_2$ würde die folgende Formel gelten:

$$q = \frac{\lambda_N \cdot \beta_2 \cdot K_H \cdot L^2 \cdot H^{-1}}{1 + K_H \cdot H^{-1} + K_H \cdot \beta_1 \cdot H^{-1} \cdot L + K_H \cdot \beta_2 \cdot H^{-1} \cdot L^2}$$

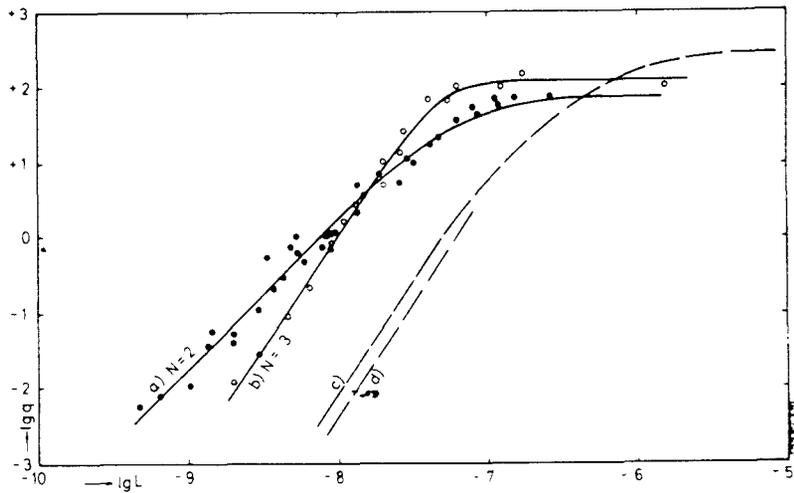


Abbildung 2 Extraktion von Americium(III)

- a) $\text{Am(III)} + \text{HOX/CHCl}_3$ c) $\text{Sm(III)} + \text{HOX/CHCl}_3$ nach Dyrssen (16)
 b) $\text{Am(III)} + \text{HDCO/CHCl}_3$ d) $\text{Nd(III)} + \text{HDCO/CHCl}_3$ nach Moeller (17)

Dabei ist K_H die erste Hydrolysenkonstante des Metalles und H die Wasserstoffionenkonzentration. Die Asymptoten bei kleinen Konzentrationen des Ligandenanions sind:

a) $\lg q = \lg(\lambda_N \cdot \beta_2 \cdot K_H) + 2 \lg L - \lg H$ für $1 \gg K_H \cdot H^{-1} + K_H \cdot \beta_1 \cdot H^{-1} L \dots$
 b) $\lg q = \lg(\lambda_N \cdot \beta_2) + 2 \lg L$ für $K_H \cdot H^{-1} \gg 1 + K_H \cdot \beta_1 \cdot H^{-1} L \dots$

Im Falle a) liegt das Americium in der Lösung zum überwiegenden Teil als freies Ion Am^{3+} vor, und die Reaktion geht nach dem Schema $\text{Am}^{3+} \longrightarrow \text{Am(OH)}^{2+} \longrightarrow \text{Am(OH)(OX)}^+ \longrightarrow \text{Am(OH)(OX)}_2$. Dieser Fall kann aber nicht zutreffen, da die folgende Betrachtung zeigt, daß auch dann die Steigung $N = 3$ auftreten müßte.

Für die Konzentration des Oxinatanions im System $\text{H}_2\text{O/CHCl}_3$ gilt von pH 5,5 bis pH 9 die Formel:

$$\lg L = \text{pH} - 13,318$$

und damit ergibt sich für den Verteilungskoeffizienten

$$\lg q = \lg(\lambda_N \cdot \beta_2 \cdot 10^{13,318}) + 3 \cdot \lg L$$

Würde die Hydrolyse mit steigendem L (= steigendem pH-Wert) zunehmen, so müßte die Steigung kontinuierlich von 3 auf 0 abnehmen. Die Kurve zeigt aber über einen großen Bereich von L genau $N = 2$, das entspricht dem Extremfall b, wonach in der wässrigen Phase stets überwiegend das Ion AmOH^{2+} vorliegt.

Über die Hydrolyse des Americiums konnten keine quantitativen Angaben gefunden werden. Die einzige darauf bezügliche Literaturstelle (18) gibt an, daß sich Am(III) bei pH 6-8 kolloidal verhält, daß aber das Löslichkeitsprodukt des Am(OH)_3 erst bei höheren pH-Werten erreicht wird. Trotzdem die bisher bekannten Tatsachen die Existenz des Am(OH)(OX)_2 wahrscheinlich machen, ist noch eine andere Möglichkeit für die Natur des X in Betracht zu ziehen. Starik (18) vermutet nämlich Verbindungen des Typs $\text{Am(OH)}_x(\text{NO}_3)_{3-x}$ als Bestandteil des kolloidalen Americiums und Fajer (19) gibt an, daß Am(III) mit Thenoyltrifluoraceton (HTTA) als AmCl(TTA)_2 extrahiert wird. Danach wäre also noch die Verbindung $\text{Am(OX)}_2\text{ClO}_4$ als extrahierte Specie in Betracht zu ziehen.

Unabhängig von dieser, nur durch weitere Versuche zu klärenden Frage, wurde versucht, ob sich die Ergebnisse der Extraktionsversuche mathematisch beschreiben lassen. Als Ansatz wurde eine abgekürzte Form der allgemeinen Extraktionsgleichung gewählt, die durch Vernachlässigung der Terme aller intermediären Chelate entsteht.

$$q = \frac{K_E \cdot L^N}{1 + K^* \cdot L^N}$$

In dieser Gleichung ist $K_E = \lambda_N \cdot \beta_N$, während K^* sich der Summenstabilitätskonstanten β_N um so mehr nähert, je geringer der Anteil der intermediären Chelate an der Gesamtmenge aller metallhaltigen Species ist. Das Ergebnis dieser Berechnung zeigt Tabelle 9 (s. S. 21), zusammen mit einigen Angaben von Dyrssen (20) über die Extraktion von Lanthan, Samarium und Thorium (16,21). Die mit den in Tabelle 9 angegebenen Konstanten berechneten Kurven sind in Abbildung 2 als ausgezogene Linien eingezeichnet. Die Meßwerte lassen sich demnach gut durch die Gleichung 3 darstellen. Eine weitergehende Berechnung im Sinne der stufenweisen Chelatbildung war nicht möglich, was bedeutet, daß einerseits der Molenbruch der intermediären Species bei allen

Tabelle 9 Extraktionskonstanten¹⁾

| | 8-Hydroxychinolin | | | | 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin | | | |
|------------------|---|--|-----------------|----------------|---|--|-----------------|---|
| | $\lg K_E = \lg \lambda_N \cdot \beta_N$ | $\lg K^{\ddagger} (= \lg \cdot \beta_N)$ | $\lg \lambda_N$ | N [†] | $\lg K_E = \lg \lambda_N \cdot \beta_N$ | $\lg K^{\ddagger} (= \lg \cdot \beta_N)$ | $\lg \lambda_N$ | N |
| Am ³⁺ | 16.25 ± 0.05 | 14.46 ± 0.08 | 1.88 | 2 | 24.04 ± 0.04 | 21.93 ± 0.05 | 2.10 | 3 |
| Sm ³⁺ | 21.95 | 19.50 | 2.45 | 3 | — | — | — | — |
| La ³⁺ | 19.52 | 16.95 | 2.57 | 3 | 20.37 | — | 2.4 | 3 |
| Th ⁴⁺ | 41.19 | 38.80 | 2.39 | 4 | 44.20 | 38.60 | 4.60 | 4 |

1) Org. Phase : CHCl₃

pH-Werten klein ist, und daß andererseits die Genauigkeit der Messung nicht groß genug ist, um den durch Anwendung der Gleichung 3 statt der streng gültigen Gleichung 1 gemachten Fehler bemerken zu können.

Der Verlauf der Extraktionskurven zeigt die Möglichkeit, Americium von den Seltenen Erden durch Extraktion mit HOX oder HDCO in Chloroform zu trennen, der Trennfaktor beträgt in einem weiten pH-Bereich etwa 100.

2.1.4. Zusammenfassung und Diskussion der Reaktionen der Ionen Plutonium (III) und Americium(III) mit 8-Hydroxychinolin und seinen Derivaten

Die Elemente Plutonium und Americium bilden mit 8-Hydroxychinolin und seinen 5,7-Chlorderivaten Verbindungen der Formel $Me^{III}L_3$. Diese Reaktion dürfte allen dreiwertigen Actiniden gemeinsam sein. Das $Pu(OX)_3$ ist nur bei vollständigem Ausschluß von Sauerstoff erhältlich, da sich das Redoxpotential der Kette Pu(III)/Pu(IV) durch die Chelatbildung um mindestens 0,6 Volt erniedrigt. Die Darstellung von $Np(OX)_3$ ist wegen des im Vergleich zu Pu noch viel niedrigeren Normalpotentials Np(III)/Np(IV) wahrscheinlich nicht zu erreichen.

Die Chelate gleichen in Zusammensetzung und Farbe denen der Seltenen Erden.

$\text{Am}(\text{OX})_3$ ist in organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich ($< 10^{-4}$ Mol/l), bei Extraktionsversuchen mit HOX/CHCl_3 im Tracermaßstab wird es wahrscheinlich als $\text{Am}(\text{OX})_2(\text{OH})$ extrahiert. Der Verteilungskoeffizient ist im Vergleich zu anderen Oxinaten sehr klein. Mit 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin ist ein höherer Verteilungskoeffizient erreichbar, die Verteilungskurven liegen bei einem um eine Einheit niedrigeren pH-Wert als die der Lanthaniden.

Die aus den Extraktionskurven berechneten Konstanten zeigen, daß die Americiumchelate stabiler sind als die der vergleichbaren Lanthanidchelate.

2.2. Darstellung und Untersuchungen der Chelate des vierwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate

2.2.1. Präparative Darstellung der Chelate des vierwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolinabkömmlingen

Die ersten Versuche zur Ausfällung der Chelate des Types PuL_4 ergaben stets basische Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Pu} : \text{OX} = 1:3$ bis $1:4$. Dabei wurde die Fällung aus einer Reaktionslösung durch Zusatz von Ammoniak oder Oxin bewirkt. Die Reaktionslösung enthielt eine Puffersubstanz, die zugleich als Komplexbildner wirkt, um Ausfällung des Metalles als Hydroxyd zu verhindern. Es zeigte sich, daß diese Arbeitsweise für Plutonium nicht anwendbar ist, da dieses große Neigung zu Hydrolyse und irreversibler Polymerisation des Hydroxydes besitzt. Anders ausgedrückt, es ist im chemischen Gleichgewicht der Reaktion $\text{PuL}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pu}(\text{OH})_4 + 4\text{HL}$ immer das polymere, extrem schwerlösliche Hydroxyd ($L = 10^{-56}$) die stabile Verbindung. Die Bildung der polymeren basischen Verbindungen ist eine langsam ablaufende Reaktion, deren Geschwindigkeit dem Quadrat der Plutoniumkonzentration proportional ist. Die Darstellung der neutralen Chelate gelang durch Berücksichtigung dieser Punkte, indem während der Fällung ständig ein großer Reagenzüberschuß und eine sehr kleine Konzentration an freiem Metall aufrecht erhalten wurde. Die so erhaltenen Chelate sind in Tabelle 10 (s. S. 23) zusammengefaßt.

Nach dem Ergebnis der Analysen sind bis auf das Plutonium(IV)-Methyloxinat alle Verbindungen in stöchiometrischer Zusammensetzung erhalten worden. Bei Beurteilung der Analysen ist zu bedenken, daß die Genauigkeit der Metallbestimmung etwa $\pm 2\%$ und die der Ligandenbestimmung etwa $\pm 5\%$ beträgt (s. Experimenteller Teil 3.3.2.).

Tabelle 10 Formel und Analysen dargestellter Chelate des Pu(IV) und Np(IV)

| | | HOX | HMOX | HMCO | HDCO | HDBO | HCJO |
|---------------|---------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Np | Formel | $\text{Np}(\text{OX})_4$ | $\text{Np}(\text{MOX})_4$ | $\text{Np}(\text{MCO})_4$ | $\text{Np}(\text{DCO})_4$ | $\text{Np}(\text{DBO})_4$ | $\text{Np}(\text{CJO})_4$ |
| | Farbe | gelb | | gold-gelb | gold-gelb | braun-gelb | braun-gelb |
| | % Np gef. | 29,0 | 27,7 | 24,9 | 21,0 | 16,20 | 15,9 |
| | % Np ber. | 29,12 | 27,25 | 24,91 | 21,76 | 16,40 | 16,29 |
| | % Ligand gef. | 70,4 | 71,0 | 74,0 | 76,5 | 84,4 | 78,9 |
| % Ligand ber. | 70,88 | 72,75 | 75,09 | 78,24 | 83,60 | 83,71 | |
| Pu | Formel | $\text{Pu}(\text{OX})_4$ | $\text{Pu}(\text{MOX})_4^{+)}$ | $\text{Pu}(\text{MCO})_4$ | $\text{Pu}(\text{DCO})_4$ | $\text{Pu}(\text{DBO})_4$ | $\text{Pu}(\text{CJO})_4$ |
| | Farbe | rot-br. | gelb-braun | rot-braun | rot-braun | schw.-br. | schw.-br. |
| | % Pu gef. | 29,2 | 33,6 | 25,2 | 22,4 | 16,6 | 16,0 |
| | % Pu ber. | 29,30 | 27,41 | 25,06 | 21,91 | 16,51 | 16,40 |
| | % Ligand gef. | 71,2 | - | 78,0 | 79,6 | 83,0 | 82,0 |
| % Ligand ber. | 70,70 | 72,59 | 74,94 | 78,09 | 83,49 | 83,60 | |

^{+) Basische Verbindung $\text{Pu}(\text{MOX})_{4-n}(\text{OH})_n$ mit $n \approx 0,5$}

Mit 2-Methyloxin konnten aus wässriger Lösung, infolge des zur Ausfällung notwendigen hohen pH-Wertes, nur basische Verbindungen undefinierter Zusammensetzung erhalten werden. Die Darstellung des neutralen $\text{Np}(\text{MOX})_4$ gelang mit der von Umland et al. beschriebenen Unterwasserschmelze (22). Auf Plutonium wurde diese Reaktion wegen der zu erwartenden Disproportionierung nicht angewandt.

Alle Oxinchelate des vierwertigen Neptuniums und Plutoniums haben 1:4 - Stöchiometrie. Solvatisierte Chelate, die beim Uran(IV) so bevorzugt gebildet werden, daß die Darstellung der normalen Chelate besondere Methoden erfordert, wurden bei den Experimenten in wässriger Lösung nicht beobachtet. Die Unterwasserschmelze schien eine geeignete Methode zu sein, um vielleicht doch ein solvatisiertes Oxinat zu erhalten. Das Ergebnis mehrerer Ansätze mit Neptunium(IV) zeigt Tabelle 11. (s. S. 24).

Tabelle 11 Ergebnisse der Unterwasserschmelze mit $\text{Np}(\text{OX})_4 + \text{HOX}$

| Versuch | ber. für $\text{Np}(\text{OX})_4$ | ber. für $\text{Np}(\text{OX})_4 \cdot \text{HOX}$ | 1 | 2 | 3 |
|---------------------------------------|-----------------------------------|--|--------|--------|--------|
| % Np | 29,12 | 24,74 | 25,6 | 26,3 | 26,0 |
| % OX^- | 70,88 | 75,26 | 77,5 | 72,0 | - |
| $\text{OX}:\text{Np}^{\text{IV } 1)}$ | 4 : 1 | 5 : 1 | 4,77:1 | 4,60:1 | 4,67:1 |

1) berechnet mit % $\text{OX} = 100 - \% \text{Np}$

Nach der quantitativen Analyse der Produkte und dem Ergebnis des Absorptionsspektrums in Chloroform (s. Teil 2.2.2.) kann Neptunium sicher mehr als 4 Oxinreste binden, es gelingt aber unter den hier verwendeten Bedingungen nicht, genau 1 Mol Oxin pro Mol $\text{Np}(\text{OX})_4$ anzulagern. Dieser Befund stellt einen, für sich allein noch nicht beweiskräftigen, Hinweis für das Auftreten der Koordinationszahl zehn bei Neptunium dar. Sie ist aber weit weniger stabil als bei vierwertigem Uran und Thorium.

Die bei den ersten Versuchen erhaltenen basischen Oxinate des Plutoniums wurden darauf untersucht, ob darin Hydroxylgruppen oder durch Kondensation entstandene Pu-O-Pu-Brücken vorliegen. Die quantitative Analyse ist zu ungenau, um diese Frage aus dem berechneten Wassergehalt der Chelate ($\% \text{H}_2\text{O} = 100 - \% \text{Pu} - \% \text{OX}$) zu entscheiden. In Abbildung 3 wurde versucht zum Ziel zu kommen, indem berechnete und experimentell bestimmte Werte des Verhältnisses % $\text{OX} : \% \text{Pu}$ miteinander verglichen wurden.

Die Meßwerte (s. S. 25) liegen alle in der Nähe der für hydroxylhaltige basische Oxinate $\text{Pu}(\text{OX})_{4-n}(\text{OH})_n$ berechneten Kurve. Man kann dies als einen Hinweis dafür ansehen, daß bei der Bildung der basischen Chelate keine Kondensation eintritt. Die Bildung der basischen Oxinate ist, genau wie die Ausfällung des polymeren Hydroxydes, ein irreversibler Vorgang. Die ausgefällte Substanz ist nur mit starken Säuren hoher Konzentration wieder löslich, während verdünnte Säure (0,1 M HClO_4) das Polymer auch beim Erwärmen nicht mehr löst, obwohl das Pu(IV)-ion bei dieser Säurekonzentration nicht als Hydroxyd ausfällt.

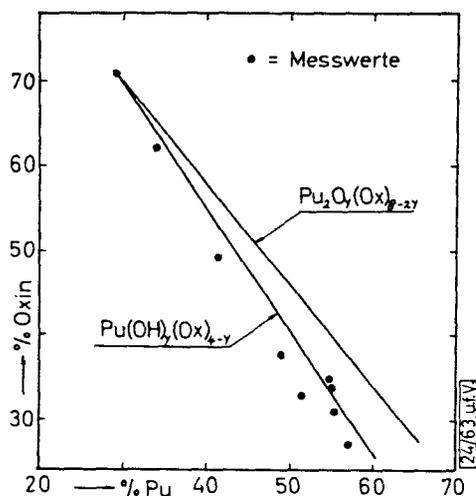


Abbildung 3 Zusammensetzung basischer Pu(IV)-Oxinate

2.2.2. Absorptionsspektren und Löslichkeit der Chelate des vierwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und seinen Derivaten

Die Absorptionsspektren der Oxinate von Neptunium(IV) und Plutonium(IV) gleichen den Absorptionsspektren aller Metallchelate des 8-Hydroxychinolins (23,6,24). Die Spektren der in Chloroform gelösten Chelate zeigen eine intensive bei 3800 bis 4100 Å gelegene Bande neben schwächer ausgebildeten Maxima, die auch im freien Liganden vorkommen. Abbildung 4 (s. S. 26) zeigt als Beispiel das Spektrum von $\text{Pu}(\text{OX})_4$ und HOX in Chloroform und das Spektrum des H_2OX^+ -Ions in Perchlorsäure.

Man erkennt aus der Abbildung, daß das am Stickstoff protonierte Oxiniumkation und die Chelate qualitativ dieselben Veränderungen gegenüber dem Spektrum des freien Oxins zeigen. Diese Erscheinung ist als Beweis für die Bindung des Metalls an den Stickstoff zu werten. Die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums und der Extinktionskoeffizient dieser Bande sind in Tabelle 12 (s. S. 26) angegeben.

Das Absorptionsspektrum des bei der Unterwasserschmelze gewonnenen $\text{Np}(\text{OX})_4 \cdot x\text{HOX}$ zeigte $\lambda_{\text{max}} = 3880 \text{ \AA}$ und $E_{3880} = 12\ 400$. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums und die Erhöhung des Extinktionsmoduls gegenüber der reinen Verbindung $\text{Np}(\text{OX})_4$ kann als Beweis dafür gelten, daß wirklich ein solvatisiertes Chelat und kein physikalisches Gemisch $\text{Np}(\text{OX})_4 + \text{HOX}$ vorliegt.

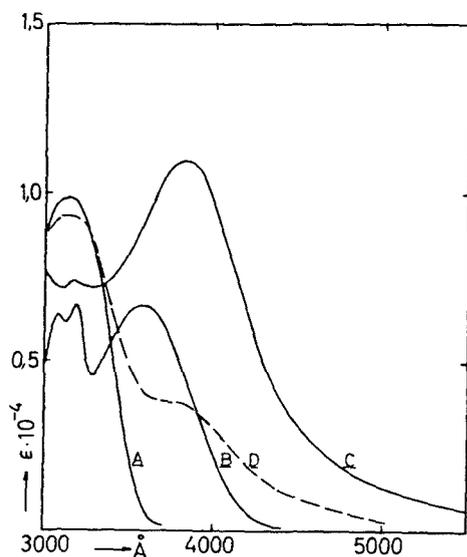


Abbildung 4 Absorptionsspektren

- A = $(\text{HOX})_4$ in CHCl_3
- B = $(\text{HOX})_4$ in 2NHClO_4
- C = $\text{Pu}(\text{OX})_4$ in CHCl_3
- D = Wie c, nach 24 h

Tabelle 12 Absorptionsmaxima der Neptunium(IV)- und Plutonium(IV)-oxinate (Lösungsmittel : Chloroform)

| | HOX | HMOX | HMCO | HDCO | HDBO | HCJO | |
|----|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Np | $\lambda_{\text{max}} (\text{\AA})$ | 3 850 | 3 700 | 3 970 | 4 025 | 4 030 | 4 060 |
| | $E_{\lambda_{\text{max}}}$ | 11 500 | 10 900 | 13 800 | 14 000 | 13 900 | 12 900 |
| Pu | $\lambda_{\text{max}} (\text{\AA})$ | 3 820 | - | 3 960 | 4 000 | 4 000 | 4 050 |
| | $E_{\lambda_{\text{max}}}$ | 11 300 | - | 12 300 | 13 730 | 14 280 | 17 120 |

Die Absorptionsspektren der Actinidenoxinate verändern sich beim Stehen der Chloroformlösung, die Extinktion der Hauptbande nimmt ab und die Extinktion bei niedrigeren Wellenlängen nimmt zu, außerdem ist für die Lösungen der Chelate das Beer'sche Gesetz nicht erfüllt. Kurve D in Abbildung 4 zeigt das Spektrum einer $\text{Pu}(\text{OX})_4$ -Lösung in Chloroform nach 24-stündigem Stehen im Dunkeln. Diese Veränderung des Absorptionsspektrums wurde bei vielen Metallchelaten des 8-Hydroxychinolins festgestellt, z.B. bei $\text{Sc}(\text{OH})_3$ (9), $\text{Th}(\text{OX})_4$ (25), $\text{H}[\text{UO}_2(\text{OX})_3]$ (26), sie wird auf hydrolytische Zersetzung der Chelate zurückgeführt. Die Abweichung vom Beer'schen Gesetz und die Veränderung des Spektrums beim Stehen der Lösung waren bei Monochloroxinat weniger ausgeprägt und bei den Dihalogenoxinaten nicht mehr nachzuweisen. Auch bei den normalen Metalloxinaten kann man sie durch Anwesenheit von freiem 8-Hydroxychinolin in der Chloroformlösung verhindern (23). Die in Tabelle 12 angegebenen Werte des Extinktionsmoduls wurden aus Messungen des zeitlichen Abfalles der Extinktion durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ erhalten.

Die Löslichkeit der dargestellten Plutonium(IV)-oxinate in Wasser wurde untersucht, um eine Angabe über die Vollständigkeit der Ausfällung zu erhalten. Nach R.L. Patton (12) ist $\text{Pu}(\text{OX})_4$ zu $7 \cdot 10^{-5}$ Mol/l löslich, nach M. Ganivet lösen sich $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, beide Werte sind überraschend hoch. Die genannten Autoren untersuchten die Mutterlauge von Fällungen des $\text{Pu}(\text{OX})_4$, die Werte dieser Arbeit wurden durch Radioaktivitätsmessung einer mit festem Plutoniumoxinat ins Gleichgewicht gesetzten wässrigen Phase erhalten. Abbildung 5 (s. S. 28) zeigt die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OX})_4$ in 2 verschiedenen wässrigen Phasen. Die Löslichkeiten der anderen Plutoniumoxinate sind in Tabelle 13 enthalten.

Tabelle 13 Löslichkeit von Plutoniumoxinaten bei $\text{pH} = 6$

| | HOX | HMCO | HDCO | HDBO | HCJO |
|---|-----|------|------|------|------|
| $\mu\text{Mol Pu/L}$ in 0,1 M NH_4ClO_4 -Lsg. | 2,0 | 0,69 | 0,59 | 0,21 | 0,82 |
| $\mu\text{Mol Pu/L}$ in 0,01 M Na-azetatlg. | 1,5 | 3,9 | 5,3 | 1,6 | 0,92 |

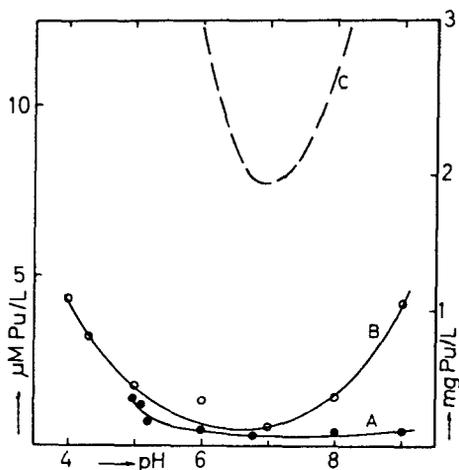


Abbildung 5 Löslichkeit von $\text{Pu}(\text{OX})_4$

A = 0,1 M NH_4ClO_4

B = 0,09 M NH_4ClO_4 + 0,01 M Na-Azetat

C = nach M. Ganivet (27)

Die Löslichkeiten liegen um etwa eine Zehnerpotenz tiefer als die Literaturwerte. Die höhere Löslichkeit bei Gegenwart von Acetationen ist wahrscheinlich auf die Bildung von löslichen Acetatokomplexen zurückzuführen. Die Chelate der substituierten Oxine zeigen die erwartete Abnahme der Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht, aber nicht in dem erhofften starken Ausmaß.

2.2.3. Extraktion des vierwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin

Das Ergebnis der Extraktionsversuche zeigt Abbildung 6 (s. S. 29). Miteingezeichnet wurden eine Extraktionskurve für Thorium/HOX und eine theoretisch berechnete Kurve, die die simultane Extraktion eines basischen und eines neutralen Metallchelates beschreibt.

Besonders auffällig ist die Extraktionskurve des Plutoniums, die aus 3 geradlinigen Teilen besteht. Die Steigung $N = 3$ des Anfangsteiles der Kurve deutet darauf hin, daß die Erscheinung durch Hydrolyse des Plutoniums hervorgerufen wird. Bei der präparativen Darstellung der Plutoniumoxinate zeigte

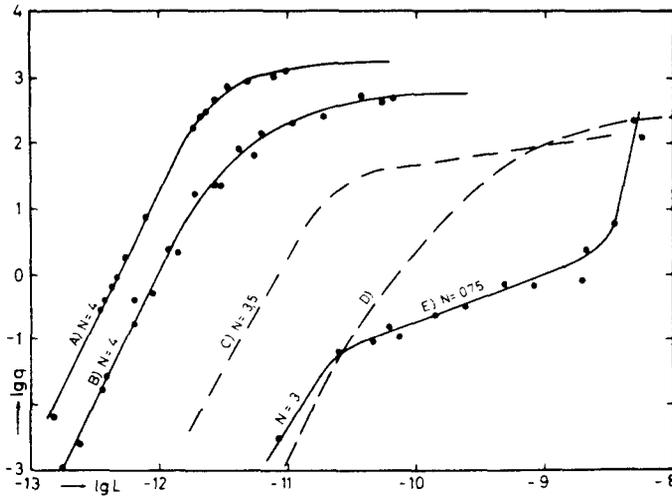
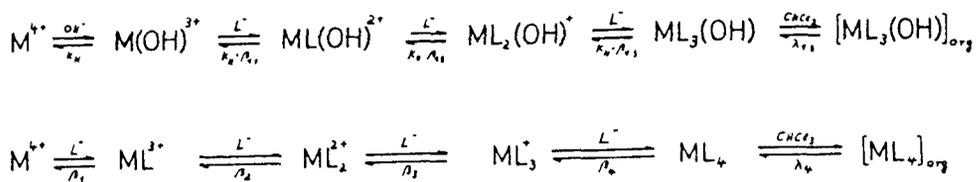


Abbildung 6 Extraktion von vierwertigen Actiniden mit Oxin/Chloroform

A) $\text{Np(IV)} + \text{HDCO}$, $\mu = 0,1$; B) $\text{Np(IV)} + \text{HOX}$, $\mu = 0,1$; C) ber. Kurve (s. Text);
 D) $\text{Th} + \text{HOX}$ nach D. Dyrssen (28); E) $\text{Pu(IV)} + \text{HOX}$; $\mu = 1,0$.

sich, daß basische Oxinate bis zur Stöchiometrie $\text{OX:Pu} = 2:1$ in Chloroform völlig löslich sind. Der Kurvenverlauf der Plutoniumextraktion könnte also durch gleichzeitige Extraktion basischer Oxinate verschiedener Zusammensetzung hervorgerufen werden. Um diese Hypothese zu erhärten, wurde mit angenommenen Konstanten eine Extraktionskurve berechnet, bei der die Verbindungen ML_4 und $\text{ML}_3(\text{OH})$ simultan extrahiert werden. Die angenommene Gleichung und die Konstanten sind:

Reaktionsgleichung:



vollständige Extraktionsgleichung:

$$q = \frac{\beta_4 \cdot \lambda_4 [L]^4 [H] + \beta_{4,3} \cdot \lambda_{4,3} K_H [L]^4}{[H] \cdot (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \beta_3 [L]^3 + \beta_4 [L]^4) + K_H \cdot (1 + \beta_{1,3} [L] + \beta_{2,3} [L]^2 + \beta_{3,3} [L]^3)}$$

vereinfachte Extraktionsgleichung zur Berechnung der Kurve C in Abb. 6:

$$q = \frac{\beta_4 \cdot \lambda_4 [L]^4 [H] + \beta_{4,3} \cdot \lambda_{4,3} K_H [L]^4}{[H] (1 + \beta_4 [L]^4) + K_H (1 + \beta_{1,3} [L])}$$

$\lambda_4 = 10^3$
 $\lambda_{1,3} = 10^1$
 $\beta_4 = 1,6 \cdot 10^{45}$
 $K_H = 3 \cdot 10^{-2}$
 $\beta_{1,3} = 1,2 \cdot 10^{36}$

Die Berechnung ergab die Kurve C in Abbildung 6. Die Extraktionskurve hat also bei gleichzeitiger Extraktion eines basischen und eines neutralen Chelates tatsächlich 2 gerade Äste. Diese Berechnung stützt die Hypothese, daß die Form der Plutoniumextraktionskurve eine Folge der simultanen Extraktion neutraler und basischer Chelate ist. Eine Berechnung von Konstanten aus der gemessenen Kurve wurde nicht versucht, da die einfache Annahme der Bildung von nur 2 extrahierbaren Verbindungen bestimmt nicht zutrifft.

Die Extraktionskurven für Neptunium zeigen das für sukzessive Komplexbildung charakteristische Aussehen. Die Auswertung nach der "limiting value" - Methode (29) ergab die in Tabelle 14 angegebenen Konstanten, die Bedeutung der einzelnen Größen ist dieselbe wie in Teil 2.1.3. Zum Vergleich wurden Literaturwerte für Thorium mit angeführt.

Tabelle 14 Stabilitäts- und Extraktionskonstanten für Neptunium und Thorium

| | 8-Hydroxychinolin | | 5,7-Dichlor-8-hydroxychinolin | |
|-------------------------------|-------------------|--------------|-------------------------------|--------------|
| | Th(IV) | Np(IV) | Th(IV) | Np(IV) |
| $\lg \lambda_4 \cdot \beta_4$ | 41,19 | 48,06 ± 0,06 | 44,2 | 49,29 ± 0,01 |
| $\lg \beta_4$ | 38,8 | 45,28 ± 0,11 | 39,6 | 46,05 ± 0,02 |
| $\lg \lambda_4$ | 2,39 ± 0,09 | 2,77 ± 0,05 | 4,6 | 3,25 ± 0,02 |
| $\lg k_4$ | 8,95 | 10,72 ± 0,02 | - | 11,30 ± 0,04 |
| $\lg k_3$ | 9,45 | 11,4 ± 0,2 | - | 12,2 |
| $\lg k_1 \cdot k_2$ | 20,35 | 22,2 | - | - |
| Literatur | 28 | - | 21 | - |

Die Genauigkeitsangaben der Tabelle 14 sind Werte der Standardabweichung. Die Extraktionskonstante λ_4 ist experimentell nur sehr ungenau zu bestimmen, sie wurde daher durch ein Iterationsverfahren berechnet. Es wurde zunächst ein Näherungswert für λ_4 aus dem Ordinatenabschnitt einer graphischen Darstellung $1/q = f(1/L)$ abgeschätzt (limiting value Methode). Dann wurde mit diesem λ_4 die Konstanten $\lambda_4 \cdot \beta_4$ und β_4 berechnet; durch Einsetzen der so gewonnenen Konstanten konnte dann ein verbesserter Wert von λ_4 ausgerechnet werden. Die Zahlen der Tabelle wurden nach insgesamt 3 Iterationen erhalten, die Fehlerangabe bezieht sich auf die jeweils letzte Berechnung. Die ohne Fehlergrenzen angegebenen Konstanten sind Näherungswerte, deren Standardabweichung ± 50 bis 70% ist.

2.2.4. Zusammenfassung und Diskussion der Reaktionen des 8-Hydroxychinolins und seiner 5,7-Halogenderivate mit vierwertigem Neptunium und Plutonium

Die vierwertigen Transuranelemente Neptunium und Plutonium bilden mit 8-Hydroxychinolin und seinen 5,7-Halogenderivaten Verbindungen der allgemeinen Form MeL_4 . Verbindungen der Formel $MeL_4 \cdot HL$, die bei Uran(IV) und Thorium bevorzugt gebildet werden, konnten nicht eindeutig nachgewiesen werden. Es gelang lediglich, vom Neptunium eine Verbindung $Np(OX)_4 \cdot x(HOX)$ mit $x = 0,60$ bis $0,77$ unter besonderen präparativen Bedingungen herzustellen. Die Tendenz zur Ausbildung der Koordinationszahl 10 erreicht also in der Reihe Th(IV) bis Pu(IV) bei U(IV) ein Maximum.

Die Darstellung der neutralen Oxinate wird durch die starke Hydrolysenneigung der vierwertigen Ionen erschwert, die entstehenden basischen Produkte scheinen zu einer Verbindungsreihe $Pu(OX)_{4-n}(OH)_n$ zu gehören.

Die Absorptionsspektren in Chloroform gelöster Chelate sind für beide Elemente weitgehend identisch und sie gleichen denen der Oxinchelate anderer Elemente. In den Spektren aller bisher untersuchten Metallchelate des 8-Hydroxychinolins tritt ein Absorptionsmaximum auf, das bei 3800 bis 4000 Å liegt und das der kovalenten Metall-Stickstoffbindung zugeschrieben (23) wird. Ob die Intensität dieser Bande mit der Bindungsfestigkeit im Zusammenhang steht, ist bisher noch nicht untersucht worden. Die Extinktionsmoduln und die Lage der Maxima sind bei Neptunium und Plutonium innerhalb der Meßgenauigkeit dieselben. Die Chloroformlösung der normalen Oxinate und

der Monochloroxinate zersetzen sich beim Stehen. Auch diese Eigenschaft wurde schon bei vielen Metalloxinaten beobachtet.

Die Extraktion der vierwertigen Ionen beider Elemente durch eine Chloroformlösung der Oxine erfolgt bei pH-Werten von 1 bis 3, abhängig von Substitution und Konzentration des Liganden. Damit erfolgt die Extraktion bei einem um etwa eine Einheit niedrigeren pH-Wert als bei Thorium. Die Extraktionskurve des Plutoniums zeigt, daß hier in der wässrigen und der organischen Phase basische Verbindungen unbekannter Zusammensetzung vorkommen. Aus den Extraktionskurven des Neptuniums konnten einige Stabilitätskonstanten der Chelate berechnet werden. Die Neptuniumchelate sind wesentlich stabiler als die Chelate des Thoriums, was aufgrund der Zunahme des Ionenpotentials Z/r auch zu erwarten (30) ist. Die Oxinate der vierwertigen Actiniden haben wesentlich höhere Stabilitätskonstanten als die Chelate mit anderen Liganden des Typs HL. Die Abhängigkeit der Konstanten vom Ionenpotential des Metalles ist aber, wie Abbildung 7 zeigt, z.B. für die Oxinate und Acetylacetonate gleich.

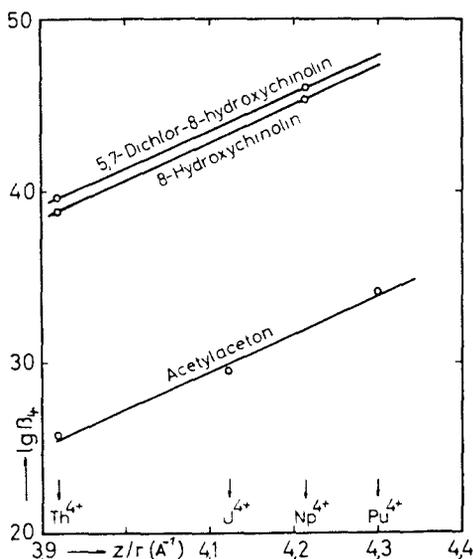


Abbildung 7 Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten vierwertiger Actiniden vom Ionenpotential Z/r .
(Werte für Th, U und Pu aus "Stability Constants", London, The Chemical Society, 1957)

Trotz der hohen Stabilitätskonstanten ist 8-Hydroxychinolin für Transurane (IV) ein schlechtes Extraktionsmittel. Infolge der kleinen Dissoziationskonstante des Reagenzes erfolgt die Extraktion erst bei pH-Werten, bei denen die Metalle hydrolysieren, besonders trifft dies bei Plutonium zu. Auch zur Trennung der Transurane sind die 8-Hydroxychinoline nicht besser geeignet als andere Chelatbildner, wie z.B. Acetylaceton. Bei gleicher Extraktionskonstante ist der Trennfaktor durch das Verhältnis der Stabilitätskonstanten der zu trennenden Metallchelate gegeben. Nach Abbildung 7 ist dieses Verhältnis für die Chelate des 8-Hydroxychinolins und des Acetylacetons das gleiche. Die ursprünglich gehegte Hoffnung, neue, eventuell bessere Extraktionsmittel für vierwertige Actiniden zu finden, wurde also durch 8-Hydroxychinolin nicht erfüllt.

2.3. Darstellung und Untersuchung der Chelate des fünfwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate

2.3.1. Präparative Darstellung der Chelate des fünfwertigen Neptuniums mit 8-Hydroxychinolin und 2-Methyl-8-hydroxychinolin

Beim Einstellen einer Lösung von fünfwertigem Neptunium und 8-Hydroxychinolin auf verschiedene pH-Werte beobachtet man folgendes: zwischen pH 5 und pH 8 bildet sich in der Lösung sehr langsam ein gelber Niederschlag, außerhalb dieses Bereiches tritt keine Fällungsreaktion ein. Die Niederschlagsbildung wird durch höhere Neptuniumkonzentration stark beschleunigt, bei $[Np(V)] = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l entsteht der erste Niederschlag nach 5 bis 6 Stunden, bei $[Np(V)] = 2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l nach 10 bis 20 Minuten. Die Analysenwerte hergestellter Verbindungen sind in Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15 Berechnete und gefundene Analysenwerte von Neptunium(V)-oxinat

| Verbindung | Versuch | | | berechnet für | | |
|------------|---------|------|------|---------------|------------------------|-------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | $NpO_2(OX)$ | $NpO_2(OX) \cdot H_2O$ | $NpO_2(OX) \cdot 2H_2O$ |
| Farbe | gelb | gelb | gelb | | | |
| % Np | 52,4 | 52,8 | 53,0 | 57,35 | 54,96 | 52,76 |
| % OX^- | 34,6 | 32,1 | 33,4 | 34,89 | 33,43 | 32,09 |

Danach wurde eine Verbindung der Formel $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Die etwas zu hoch liegenden Werte des OX^- -Gehaltes sind dadurch zu erklären, daß bei der spektralphotometrischen Bestimmung das NpO_2^+ zur Absorption beiträgt.

Die in Tabelle 15 beschriebenen Verbindungen wurden bei 105° getrocknet. Ein Teil des Präparates No. 2 wurde je 8 h bei 150° und 190°C getrocknet, diese beiden Produkte enthielten 55,20 und 55,25 % Np. Demnach geht bei diesen Temperaturen das Dihydrat in das Monohydrat über.

Die Verbindung ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln schwer löslich, bei längerem Behandeln mit Methanol tritt Lösung unter Zersetzung ein.

Zur Aufklärung der bei $\text{pH} \geq 8$ gebildeten löslichen Verbindung wurde das Absorptionsspektrum von Neptunyl(V)-Lösungen in Gegenwart von Oxin bei verschiedenen pH-Werten untersucht. Dabei zeigte sich, daß sich bei Abwesenheit eines Chelatbildners die bei 9803 \AA liegende scharfe Absorptionsbande des Neptuniums bei steigendem pH-Wert nicht verändert, daß aber bei Gegenwart von Oxin diese Absorptionsbande mit steigendem pH-Wert allmählich verschwindet und sukzessive zwei neue Banden bei höheren Wellenlängen auftreten. In der Abbildung 8 (s. S. 35) erkennt man diese Veränderung des Absorptionsspektrums; die Spektren bei mittleren pH-Werten wurden bei sehr niedriger Np(V)-Konzentration vor Ausfällen eines Niederschlages aufgenommen.

Das Auftreten zweier neuer Absorptionsmaxima läßt sich durch die pH-abhängige Bildung von 2 Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Np(V):OX} = 1:1$ bzw. $1:2$ erklären. Das Maximum bei 9902 \AA gehört zu der $1:1$ -Verbindung, da aus diesen Lösungen allmählich das oben beschriebene $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ausfällt. Die Zusammensetzung der den Absorptionsmaxima zuzuschreibenden Verbindungen konnte wegen dieser Niederschlagsbildung nicht nach einer der üblichen spektralphotometrischen Methoden (z.B. nach der Methode von Job) bestimmt werden. Die Löslichkeit der dem Absorptionsmaximum bei 10002 \AA zuzuschreibenden Verbindung deutet darauf hin, daß kein neutrales Chelat $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot \text{HOX}$, sondern ein Anion $\text{NpO}_2(\text{OX})_2(\text{H}_2\text{O})_n^-$ in der Lösung vorliegt. Es gelang mit Tetraphenylarsoniumchlorid (TPACl) das TPA-Salz des postulierten Anions auszufällen. Die Analysendaten der gelb-grün gefärbten Verbindungen sind:

| | | | |
|---------------|--|---|--------------------------|
| berechnet für | $\text{TPANpO}_2(\text{OX})_2(\text{H}_2\text{O})$ | : | 24,72 % Np; 30,07 % OXIN |
| gefunden | | : | 24,6 % Np; 31,2 % " |

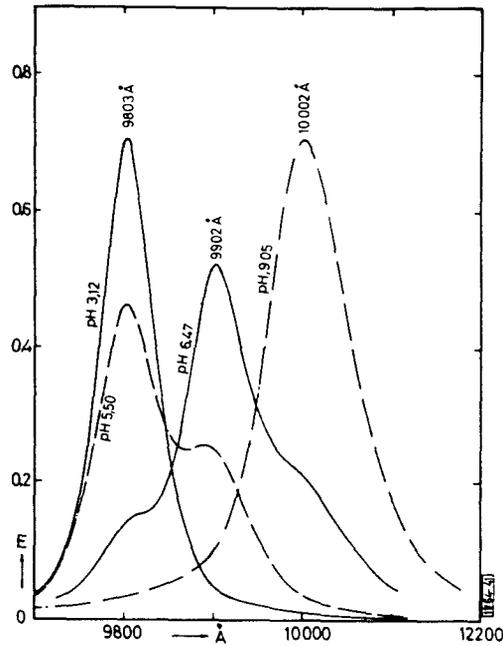


Abbildung 8 Absorptionsspektrum von NpO_2^+ bei Gegenwart von HOX.
 $[\text{Np(V)}] = 4,135 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$; $[\text{HOX}] = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$.
 $\mu = 0,10 \text{ M } (\text{NH}_4, \text{H})\text{ClO}_4$, $= 25,0^\circ\text{C}$, Schichtdicke: 50,0 mm.

Die Existenz des Ions $\text{NpO}_2(\text{OX})_2(\text{H}_2\text{O})^-$ wird dadurch bestätigt, und weiterhin auch durch das Ergebnis der Extraktionsversuche (s. 2.3.3.) und durch das vollkommen analoge Verhalten der Oxinsulfonsäurechelate (s. 2.3.4.).

Das Tetraphenylarsoniumsalz ist in Chloroform löslich. Das Absorptionsspektrum der Lösung zeigt zwei Maxima, bei 3750 \AA ($E = 3000$) und bei 3350 \AA ($E = 3750$)!

Bei der Untersuchung des Absorptionsspektrums des Np(V) in Gegenwart von HMOX zeigt sich von pH 1 bis pH 7 keine Veränderung, bei höheren pH-Werten erscheint ein neuer Absorptionspeak bei 9893 \AA . Ab pH 8,5 fällt aus den Lösungen ein gelber Niederschlag, der sich beim Waschen mit Wasser unter Zersetzung zum Teil wieder auflöst. Die Analyse der erhaltenen Produkte zeigt Tabelle 16 (s. S. 36).

Tabelle 16 Zusammensetzung von Neptunium(V)-2-methyloxinaten

| | Versuch | | | | | berechnet für | |
|-----------|---|------|------|---|--------|----------------------------|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | $\text{NpO}_2(\text{MOX})$ | $\text{NpO}_2(\text{MOX}) \cdot \text{HOX}$ |
| % Np | 42,9 | 43,2 | 43,7 | - | 38,0 | 55,35 | 40,41 |
| % MOX | 51,7 | - | 50,2 | - | 52,4 | 36,94 | 53,95 |
| MOX:Np | 1,81:1 | - | 1,72 | 2,01:1 | 2,07:1 | 1:1 | 2:1 |
| Bemerkung | Auswaschen mit H_2O , Trocknen bei 105°C . | | | ohne Auswaschen Trocknen im Vakuum. | | | |

Danach enthalten die aus wässriger Lösung ausfallenden Verbindungen 2 Mol HMOX pro Mol Np. Die Produkte sind in org. Lösungsmitteln so schwer löslich, daß kein Absorptionsspektrum aufgenommen werden konnte.

2.3.2. Präparative Darstellung der Chelate des fünfwertigen Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate

Durch Fällung aus wässriger Lösung wurden die in Tabelle 17 (s. S. 37) angeführten Verbindungen erhalten. Hiernach bildet fünfwertiges Plutonium mit Oxin, 5-Chloroxin und 5,7-Dichloroxin Chelate der Formel $\text{PuO}_2\text{L}(\text{HL})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 1$ oder 2 . Der Unterschied des Plutoniumgehaltes dieser beiden Hydrate ist so klein, daß er in die Genauigkeitsgrenzen der Bestimmungsmethode fällt. Ein Versuch, weitere Aufklärung durch thermischen Abbau eines Präparates zu erhalten, ergab die in Tabelle 18 angegebenen Werte. Dabei wurde eine Probe des Materials je 5 h im Vakuum (≈ 3 Torr) auf verschiedene Temperaturen erhitzt und danach der Plutoniumgehalt bestimmt.

Tabelle 18 Thermischer Abbau von $\text{PuO}_2\text{MCO}(\text{HMCO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

| Temp. °C | 70 | 110 | 150 | 205 | berechnet für | |
|----------|------|------|------|------|--|---|
| | | | | | $\text{PuO}_2\text{MCO}(\text{HMCO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{PuO}_2\text{MCO}(\text{HMCO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| % Pu | 28,6 | 29,1 | 28,8 | 29,3 | 28,82 | 29,46 |

Diese Resultate deuten auf ein bis 150°C stabiles Monohydrat hin.

Tabelle 17 Analysen und Darstellungsbedingungen von Plutonium(V)-oxinaten

| Ligand | Versuch | Farbe | pH | % Pu | % Ligand | 1) |
|---------|--|---------|---------|---------------|----------|--------------------------------|
| HA=HOX | berechnet für | | | | | |
| | $\text{PuO}_2\text{L(HL)}_2$ | | | 33,88 | 61,30 | |
| | $\text{PuO}_2\text{L(HL)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | | | 33,03 | 59,77 | |
| | $\text{PuO}_2\text{L(HL)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | | | 32,23 | 58,32 | |
| | gefunden | | | | | |
| | Versuch 1 | grünbr. | 6,5 | 32,0 | 61,2 | P_2O_5 /Vakuum |
| | | " | | 33,3 | 60,9 | 105°C |
| | Versuch 2 | " | 6,5-7,0 | 30,5 | 61,5 | P_2O_5 /Vakuum |
| | | " | | 33,5 | - | 105°C |
| | Versuch 3 | " | 6,0-7,0 | 31,1 | - | P_2O_5 /Vakuum |
| | " | | 31,7 | - | 120°C | |
| | Versuch 4 | " | 6,5-7,5 | 33,1 | - | 120°C |
| | Versuch 5 | " | 5,5-6,0 | 32,0 | 61,5 | 105°C |
| | Versuch 6 | " | 8,0-8,5 | 32,3 | 62,4 | 105°C |
| HA=HMCO | berechnet für | | | | | |
| | $\text{PuO}_2\text{L(HL)}_2$ | | | 29,46 | 66,05 | |
| | $\text{PuO}_2\text{L(HL)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | | | 28,82 | 64,62 | |
| | $\text{PuO}_2\text{L(HL)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | | | 28,21 | 63,35 | |
| | gefunden | grün | 5 | 28,6 | 65,2 | 125°C |
| HA=HDCO | berechnet für | | | | | |
| | $\text{PuO}_2\text{L(HL)}_2$ | | | 26,31 | 70,06 | |
| | $\text{PuO}_2\text{L(HL)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | | | 25,70 | 68,70 | |
| | $\text{PuO}_2\text{L(HL)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | | | 25,20 | 67,40 | |
| | gefunden | grün | 5-6 | 25,2; 24,8 | 65,7 | 125°C |
| HA=HMOX | berechnet für | | | | | |
| | $\text{PuO}_2\text{L(HL)}$ | | | 40,62 | 53,77 | |
| | $\text{PuO}_2\text{L(HL)} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | | | 39,41 | 52,17 | |
| | gefunden | grün | | 39,6 | 53,0 | 105°C |

1) Methode zum Trocknen der Präparate

Die Verbindungen der Tabelle 17 sind mit Ausnahme des 2-Methyloxinates in Chloroform löslich. Die Absorptionsspektren dieser Lösungen gleichen denen der Plutonium(IV)-oxinate, die Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten der Hauptmaxima sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 19 Extinktionskoeffizienten von Plutonium(V)-oxinaten.
(Lösungsmittel : Chloroform)

| Verbindung | $\text{PuO}_2\text{OX}(\text{HOX})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | $\text{PuO}_2\text{MCO}(\text{HMCO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | $\text{PuO}_2\text{DCO}(\text{HDCO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ |
|----------------------------------|---|---|---|
| λ_{max} (Å) | 3750 | 3920 | 3980 |
| $\epsilon(\lambda_{\text{max}})$ | 8500 | 9620 | 9950 |

Mit 2-Methyl-8-hydroxychinolin bildet fünfwertiges Plutonium die Verbindung $\text{PuO}_2\text{MOX}(\text{HMOX}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Verbindung ist also analog der des Neptuniums zusammengesetzt, sie zeigt auch dieselben Eigenschaften, wie Unlöslichkeit in Chloroform und Zersetzung bei längerer Behandlung mit Wasser oder Alkohol.

2.3.3. Extraktion des fünfwertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin/Chloroform

Bei Versuchen im Tracermaßstab ($[\text{Me(V)}] \ll 10^{-5}$ Mol/l) wurde festgestellt, daß beide Elemente im fünfwertigen Zustand durch HOX/ CHCl_3 und HOX/Hexon im pH-Bereich 0-11 nicht extrahiert werden ($q \ll 0,001$). In diesem Experiment wurde die auf den gewünschten pH-Wert eingestellte Lösung des Metalles mit einer Lösung des Reagenzes in Chloroform oder Hexon geschüttelt. Setzt man das Oxin der wässrigen Phase zu und extrahiert mit reinem Chloroform, so erhält man im Tracermaßstab dasselbe Ergebnis. Verwendet man aber so hohe Metallkonzentrationen, daß das Metalloxinat ausfällt, so tritt beim Schütteln mit Chloroform bei Plutonium Extraktion ein, nicht aber bei Neptunium. Die pH-Abhängigkeit dieser Extraktion zeigt Abbildung 9 (s. S. 39), Kurve A.

Daß bei hohen Plutoniumkonzentrationen Extraktion eintritt, ist durch die Löslichkeit des ausgefallenen $\text{PuO}_2\text{OX}(\text{HOX})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Chloroform zu erklären.

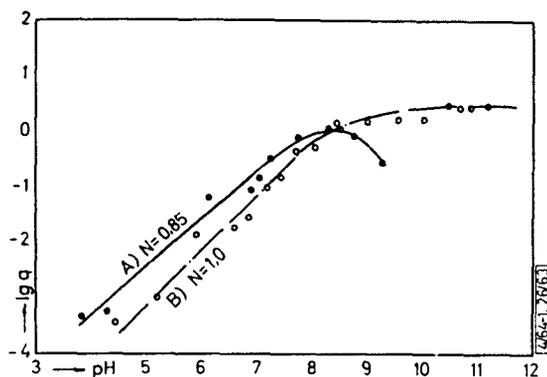


Abbildung 9 Extraktion fünfwertiger Actiniden

- A) $[Pu(V)] = 2,1 \cdot 10^{-4}$ M, $[HOX] = 0,101$ M in $CHCl_3$
 B) Wässr. Phase vor Extraktion : $[Np(V)] = 5 \cdot 10^{-6}$ M; Tetraphenylarsoniumchlorid = $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l
 Org. Phase vor der Extraktion: $[HOX] = 0,10$ M in $CHCl_3$.

Da keine Extraktion eintritt, wenn kein Plutoniumoxinat ausfällt, ist zu schließen, daß in der Lösung nicht die 1:3 Verbindung vorliegt.

Die Nichtextraktion von fünfwertigem Neptunium ergibt sich aus der Natur der in der wässrigen Phase vorliegenden Species $NpO_2(OX) \cdot 2H_2O$ und $NpO_2(OX)_2^-$, die beide in Chloroform und Hexon unlöslich sind. Die Existenz des Ions $NpO_2(OX)_2^-$ wird durch die Nichtextraktion auch bei hohen Konzentrationen bewiesen. Eine Verbindung $H[NpO_2(OX)_2]$ sollte, wenn sie in Wasser löslich ist, auch in polaren organischen Lösungsmitteln löslich sein. Dies konnte am Beispiel des Tetraphenylarsoniumsalzes bestätigt werden. Das im Teil 2.3.1. beschriebene $[TPA][NpO_2(OX)_2]$ ist sowohl in Chloroform als auch in Wasser (ca. 10^{-4} Mol/l) löslich. Bei Extraktion einer TPACl enthaltenden Np(V)-Lösung mit $HOX/CHCl_3$ ging das Neptunium in die organische Phase. Die pH-Abhängigkeit zeigt Abbildung 9, Kurve B. Die Steigung $N = 1$ der Kurve ist ein Beweis dafür, daß bei Bildung der extrahierten Verbindung ein Proton freigesetzt wird. Das stimmt mit der angenommenen Reaktion überein:



2.3.4. Untersuchung der Chelate des fünfwertigen Neptuniums und Plutoniums mit Sulfonsäuren des 8-Hydroxychinolins

Um die Bildung der solvatisierten Chelate der fünfwertigen Actiniden quantitativ zu untersuchen, war es notwendig, Versuche in homogener Phase auszuführen. Dazu wird bei Metalloxinaten häufig 50 %iges Dioxan als Lösungsmittel verwendet. Da sich jedoch die Verbindung $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ weder in Wasser noch in Wasser-Dioxangemischen löst, wurden für diese Versuche Sulfonsäuren des 8-Hydroxychinolins verwendet, deren Chelate sich in Wasser lösen. Die eigentliche Chelatbildungsreaktion wird durch die Anwesenheit einer Sulfonsäuregruppe nur unwesentlich verändert, die hierbei gewonnenen Erkenntnisse können somit gut auf die Reaktionen der Stammsubstanz übertragen werden. Als neue Liganden wurden 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (H_2OXS) und 7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure (H_2JOS) verwendet.

Ziel der Untersuchungen war im Falle der Sulfonsäuren die Aufklärung der Reaktionsstöchiometrie und die Bestimmung der Stabilitätskonstanten, präparative Versuche wurden nicht unternommen. Als Untersuchungsmethode wurde einmal die gebräuchliche Ionenaustauschmethode gewählt, zum anderen wurde die beim $\text{Np}(\text{V})\text{-HOX}$ System beobachtete Änderung des Absorptionsspektrums zu einer quantitativen Methode ausgearbeitet.

2.3.4.1. Bestimmung der Stabilitätskonstanten von Chelaten des fünfwertigen Neptuniums und Plutoniums mit Oxinsulfonsäuren durch Ionenaustausch

Die bei den Ionenaustauschversuchen erhaltenen Verteilungskoeffizienten q sind in Abbildung 10 und 11 (s. S. 41) dargestellt. Für die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten q des Metalles von der Ligandenkonzentration gelten die Gleichungen 1 bis 3.

$$\begin{aligned} 1) \quad q &= q_0 / (1 + \sum_{i=1}^N \beta_i \cdot L^i) \\ 2) \quad \frac{1}{q} &= \frac{1}{q_0} (1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 \dots + \beta_N \cdot L^N) \\ 3) \quad \lg((q_0/q) - 1) &= \lg(\beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 \dots + \beta_N \cdot L^N) \end{aligned}$$

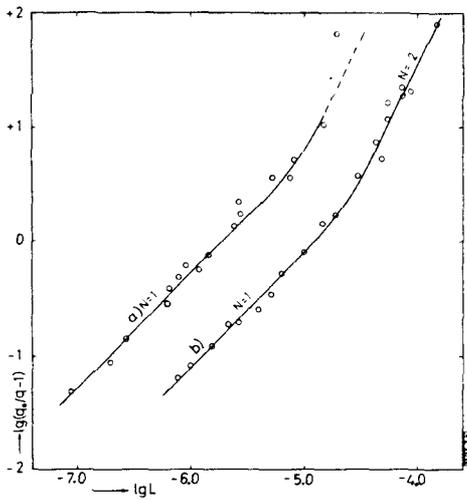


Abbildung 10a

Ionenaustausch von Np(V)

($\mu = 0,1$; $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$; Harzphase: Dowex 50- X8 , a) $L = \text{OXS}^{2-}$, b) $L = \text{JOS}^{2-}$)

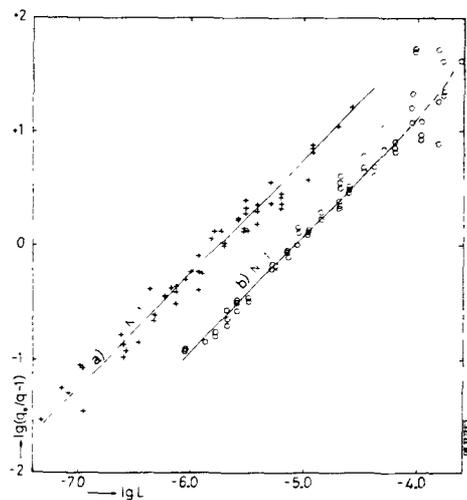


Abbildung 10b

Ionenaustausch von Pu(V)

($\mu = 0,1$; $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$; Harzphase: Dowex 50- X8 , a) $L = \text{OXS}^{2-}$, b) $L = \text{JOS}^{2-}$)

Bei der graphischen Darstellung der Ergebnisse nach Gleichung 3 ist die Steigung der Kurve gleich der Stöchiometrie der am Verteilungsgleichgewicht beteiligten Species. Aus den Abbildungen 10a und 10b läßt sich folgendes ablesen:

- 1) Fünfwertiges Neptunium bildet mit H_2OXS und H_2JOS im untersuchten Bereich (pH 4 bis 7) nacheinander ein 1:1 und ein 1:2 Chelat.
- 2) Fünfwertiges Plutonium bildet mit H_2OXS im gleichen pH-Bereich nur ein 1:1-Chelat. Bei H_2JOS ist die Bildung des 1:1-Chelates sicher, die Bildung eines 1:2-Chelates ist wahrscheinlich.

Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten ist zunächst die Kenntnis der Verteilungskonstanten q_0 des freien Metallkations notwendig. Ihr Wert wurde sowohl direkt bestimmt, als auch aus dem Ordinatenabschnitt einer graphischen Darstellung nach Gleichung 2 erhalten. Beide Werte stimmen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Messung überein.

Danach ist q_0 bei beiden Metallen vom pH-Wert der wässrigen Phase unabhängig. Moskvin et al. stellten bei Np(V) dasselbe fest (31), fanden aber bei fünfwertigem Plutonium eine Abnahme von q_0 mit steigendem pH-Wert (32). Da ein unterschiedliches Verhalten der beiden Metalle wenig wahrscheinlich ist, wurde der mathematischen Auswertung der in dieser Arbeit gefundene pH-unabhängige Wert von q_0 zugrunde gelegt.

Unter Verwendung von Gleichung 1 wurden Näherungswerte für β_1 bei niederer und für β_2 bei hoher Ligandenkonzentration berechnet. Die so erhaltenen Konstanten wurden durch wechselseitiges Einsetzen iterativ verbessert, bis die auf diese Weise erhaltene Änderung der Konstanten kleiner als der mittlere quadratische Fehler σ war. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 20.

Tabelle 20 Aus Ionenaustauschversuchen bestimmte Stabilitätskonstanten fünfwertiger Actiniden bei $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ und $\mu = 0,1$

| Ligand | 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure | | 7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure | |
|--------|---------------------------------|----------------|---------------------------------------|----------------------------|
| | k_1 | k_2 | k_1 | k_2 |
| Np(V) | $(5,3 \pm 0,6) \cdot 10^5$ | $5 \cdot 10^4$ | $(6,7 \pm 0,8) \cdot 10^4$ | $(3,7 \pm 1,1) \cdot 10^4$ |
| Pu(V) | $(5,2 \pm 0,6) \cdot 10^5$ | - | $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^5$ | $1 \cdot 10^4$ |

2.3.4.2. Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Chelate des fünfwertigen Neptuniums mit Oxinsulfonsäuren durch "Photometrische Titration"

Untersucht man bei verschiedenen pH-Werten das Absorptionsspektrum einer Lösung, die fünfwertiges Neptunium und 8-Hydroxychinolinsulfonsäure enthält, so stellt man eine allmähliche Intensitätsabnahme der Absorptionslinie bei 9803 \AA und Ausbildung zweier neuer Absorptionslinien fest. Die Veränderungen gleichen vollkommen den in Abbildung 8 für das System Np(V)/HOX dargestellten. Diese Tatsache ist bei fünfwertigem Neptunium schon mehrmals festgestellt worden und auf die Bildung von Komplexen (33) zurückzuführen. Die Stöchiometrie der den neuen Absorptionslinien zugehörigen Verbindungen wurde nach der Methode der kontinuierlichen Variation von Job bestimmt.

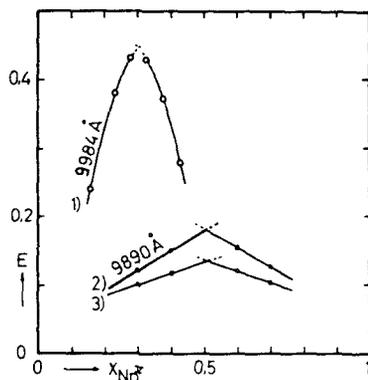


Abbildung 11 Bestimmung der Zusammensetzung der Chelate zwischen fünfwertigem Neptunium und 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure nach Job.

- 1) pH = 9,00; $[\text{Np(V)}] + [\text{H}_2\text{OXS}] = 4,10 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- 2) pH = 6,50; $[\text{Np(V)}] + [\text{H}_2\text{OXS}] = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- 3) pH = 6,00; $[\text{Np(V)}] + [\text{H}_2\text{OXS}] = 8,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Die Abbildung 11 zeigt, daß die bei 9890 Å liegende Absorptionslinie einer 1:1- und die bei 9985 Å einer 1:2-Verbindung zuzuordnen ist. D.M. Gruen und J.J. Katz (34) fanden im System Oxalsäure/Neptunium dieselbe Veränderung des Spektrums infolge Bildung von $\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)^{-}$ und $\text{NpO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$. Aus Extinktionsmessungen der drei Maxima bei verschiedenen Konzentrationen an Oxalsäure konnten die Autoren die Bildungskonstante der beiden Komplexe bestimmen. Nach demselben Prinzip wurden in dieser Arbeit die Stabilitätskonstanten der Oxinsulfonsäurechelate bestimmt. Zur Gewinnung mathematisch auswertbarer Meßwerte diente ein als "photometrische Titration" zu bezeichnende Methode (siehe Experimenteller Teil), bei der von einer Lösung der Reaktionspartner bei verschiedenen pH-Werten Absorptionsspektren aufgenommen werden, aus denen die genaue Lage und die Extinktion der Absorptionsmaxima abgelesen wird. Die Meßwerte einer solchen Titration sind in Abbildung 12 (s. S. 44) eingetragen, Abbildung 13 (s. S. 44) zeigt die daraus berechneten Konzentrationen der einzelnen Species.

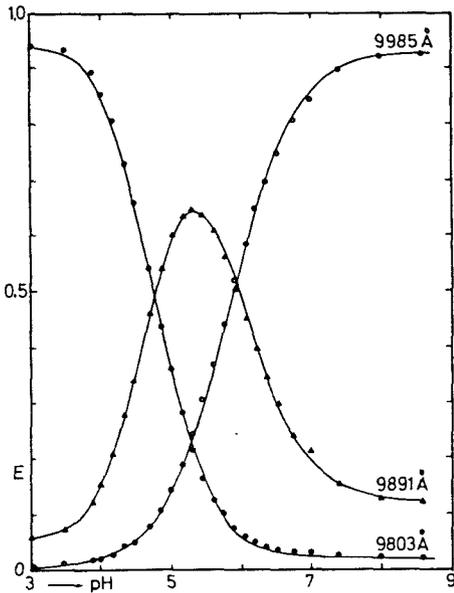


Abbildung 12

Photometrische Titration des Systems $\text{Np(V)} + \text{H}_2\text{OXS}$.

$$[\text{Np(V)}] = 2,39 \cdot 10^{-3} \text{M}; [\text{H}_2\text{OXS}] = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

$T = 16,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$; $\mu = 0,1$; Schichtdicke 10,00 mm

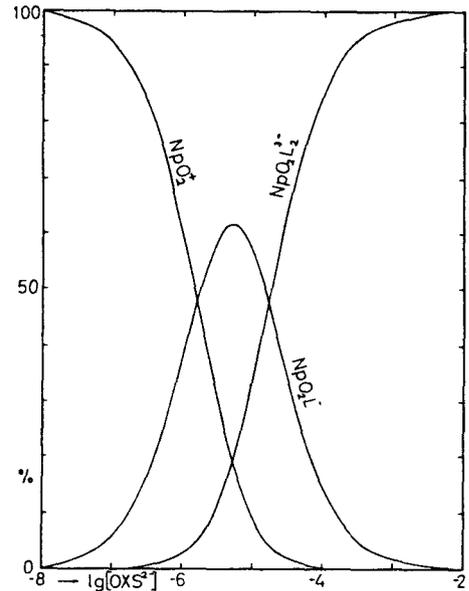


Abbildung 13

Berechnete Konzentrationen der einzelnen Species des Systems

$$[\text{Np(V)} + \text{H}_2\text{OXS}]$$

$T = 25,0^\circ\text{C}$; $\mu = 0,1$

Die Auswertung solcher Daten ist bisher in der Literatur schon für Einzelfälle, aber nicht allgemeingültig beschrieben worden. Keines der bekannten Verfahren führte innerhalb vernünftiger Rechenzeiten zu befriedigenden Ergebnissen, insbesondere zeigte sich, daß graphische Näherungsverfahren die Meßgenauigkeit nicht ausnützen. Eine elektronische Rechenmaschine erlaubt die Anwendung der Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme. Diese Methode liefert, im Sinne der Fehlerrechnung, exakte Ergebnisse, ist aber außerordentlich zeitraubend; so würde die Berechnung einer einzigen photometrischen Titration mit Papier und Bleistift z.B. eine Zeit von etwa 100 Monaten beanspruchen. Es wurde daher eine Rechenprogramm PHOTOMETERPROG 4 entwickelt und damit die Photometrischen Titrationen auf der IBM 7070 des Kernforschungszentrums Karlsruhe berechnet. Dieses Rechenprogramm ist in Teil 2.3.6. beschrieben. Die Rechenzeit für die Auswertung einer Titration betrug etwa 60 min.

Tabelle 21 Stabilitätskonstanten, Absorptionsmaxima und Extinktionsmoduln der Chelate des fünfwertigen Neptuniums mit 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure und 7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure

| Ligand | Temp. °C | Ionenstärke | Verbindung | λ_{\max} (Å) | Extinktionsmoduln für | | | Stabilitätskonstanten K_1 K_2 |
|------------------------|--------------|-------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------------|---|
| | | | | | NpO_2^+ | NpO_2L^- | $\text{NpO}_2\text{L}_2^{3-}$ | |
| H_2OXS | $16 \pm 0,1$ | 0,10 | NpO_2^+ | 9807 | 384 | 34 | 6 | $(1,34 \pm 0,02) \cdot 10^6$ |
| | | | NpO_2L^- | 9893 | 25 | 384 | 46 | |
| | | | $\text{NpO}_2\text{L}_2^{3-}$ | 9988 | 5 | 46 | 382 | |
| H_2OXS | $25 \pm 0,1$ | 0,10 | NpO_2^+ | 9803 | 392 | 18 | 9 | $(6,23 \pm 0,09) \cdot 10^5$ |
| | | | NpO_2L^- | 9891 | 27 | 415 | 49 | |
| | | | $\text{NpO}_2\text{L}_2^{3-}$ | 9985 | 5 | 42 | 390 | |
| H_2OXS | $32 \pm 0,1$ | 0,10 | NpO_2^+ | 9803 | 396 | 32 | 11 | $(5,21 \pm 0,02) \cdot 10^5$ |
| | | | NpO_2L^- | 9891 | 24 | 414 | 50 | |
| | | | $\text{NpO}_2\text{L}_2^{3-}$ | 9986 | 5 | 46 | 400 | |
| H_2OXS | $25 \pm 0,1$ | 0,05 | NpO_2^+ | 9805 | 392 | 26 | 11 | $(5,75 \pm 0,07) \cdot 10^5$ |
| | | | NpO_2L^- | 9891 | 30 | 428 | 55 | |
| | | | $\text{NpO}_2\text{L}_2^{3-}$ | 9985 | 6 | 46 | 430 | |
| H_2OXS | $25 \pm 0,1$ | 0,5 | NpO_2^+ | 9803 | 392 | 28 | 10 | $(6,68 \pm 0,11) \cdot 10^5$ |
| | | | NpO_2L^- | 9891 | 30 | 427 | 49 | |
| | | | $\text{NpO}_2\text{L}_2^{3-}$ | 9985 | 6 | 53 | 405 | |
| H_2JOS | $25 \pm 0,5$ | 0,1 | NpO_2^+ | 9803 | 392 | 28 | 15 | $(8,63 \pm 0,22) \cdot 10^4$ |
| | | | NpO_2L^- | 9891 | 28 | 388 | 64 | |
| | | | $\text{NpO}_2\text{L}_2^{3-}$ | 9976 | 5 | 44 | 460 | |

Die Verwendung des Rechenprogramms ermöglichte es, die Bestimmung der Stabilitätskonstanten des fünfwertigen Neptuniums mit drei Chelatbildnern, bei drei Temperaturen und zwei verschiedenen Ionenstärken im Rahmen dieser Arbeit auszuführen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 21 bis 23 angeführt.

Die ausgezogene Kurve in Abbildung 12 ist mit den Konstanten der Tabelle 21 berechnet worden. Aus den Werten der Stabilitätskonstanten bei verschiedenen Temperaturen wurden die thermodynamischen Daten der Chelatbildungsreaktion errechnet, sie sind in Tabelle 22 zusammengefaßt.

Tabelle 22 Thermodynamische Daten der Chelatbildung zwischen Neptunium(V) und H_2OXS

| Reaktion | G_o | S_o | H_o |
|--|-------------------------------|--------------|----------|
| | $(\mu = 0,1; T = 25^\circ C)$ | | |
| | kcal/Mol | cal/Mol·grad | kcal/Mol |
| $NpO_2^+ \cdot aq + OXS^{2-} \rightleftharpoons NpO_2(OXS) \cdot aq^{--}$ | 7,93 | 9,1 | 10,6 |
| $NpO_2(OXS) \cdot aq + OXS^{2-} \rightleftharpoons NpO_2(OXS)_2 \cdot aq^{3-}$ | 6,50 | 6,7 | 8,5 |

2.3.5. Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Chelate $NpO_2(OX) \cdot 2H_2O$ und $[NpO_2(OX)_2 \cdot H_2O]^-$ durch "Photometrische Titration"

Der gleichgeartete Einfluß der Chelatbildung mit HOX und mit H_2OXS auf das Absorptionsspektrum des Neptuniums gab Anlaß zu dem Versuch, nach der Methode der photometrischen Titration die Stabilitätskonstanten der Neptunium(V)-oxinchelate zu bestimmen. Das Haupthindernis dabei ist die Schwerlöslichkeit des $NpO_2(OX)(H_2O)_2$; es wurde jedoch schon in Abschnitt 2.2.1. erwähnt, daß die Niederschlagsbildung bei kleinen Np(V)-Konzentrationen erst nach sehr langer Zeit eintritt. Es war daher möglich, die Meßpunkte in den Bereichen, in denen $NpO_2(OX)(H_2O)_2$ den Hauptanteil der Neptunium-haltigen Species darstellt, durch schnelles Arbeiten zu erfassen, bevor ein Niederschlag entstand. Abbildung 14 (s. S. 47) zeigt das Ergebnis dieser Titration.

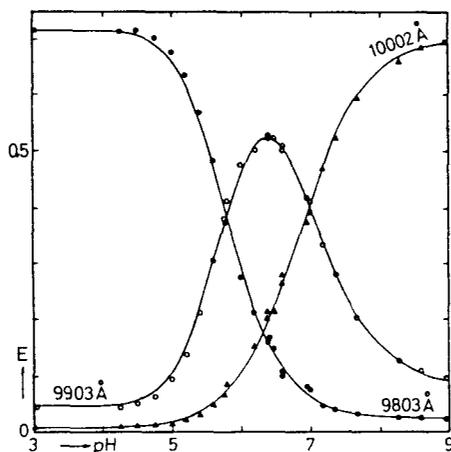


Abbildung 14 Photometrische Titration des Systems $\text{Np(V)} + \text{HOX}$.

$$[\text{Np(V)}] = 4,035 \cdot 10^{-4} \text{ M}; [\text{HOX}] = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}; T = 25,0 \pm 0,1^\circ \text{C};$$

$$\mu = 0,1, \text{ Schichtdicke: } 50,00 \pm 0,01 \text{ mm.}$$

Die Übereinstimmung zwischen der berechneten Kurve und den gemessenen Werten ist hier schlechter als bei den Oxinsulfonsäuren. Das ist zu einem großen Teil auf die Verwendung von 50 mm statt 10 mm-Küvetten zurückzuführen. In dem untersuchten Spektralgebiet absorbiert Wasser sehr stark, diese Absorption ist vom pH-Wert der Lösung abhängig. Es war daher notwendig, den pH-Wert der Vergleichslösung auf den der Meßlösung einzustellen, dies gelang bei der ungepufferten Vergleichslösung nur schwer. Auf eine exaktere Ausarbeitung der Methode wurde verzichtet, da der Berechnung von Stabilitätskonstanten aus diesen Versuchen sowieso ein grundsätzlicher Fehler anhaftet. Dieser Fehler besteht darin, daß das $\text{NpO}_2(\text{OX})(\text{H}_2\text{O})_2$ in übersättigter Lösung vorliegt, also in einem Nichtgleichgewichtszustand. Die mit dem Rechenprogramm PHOTOMETERPROG 4 auf der IBM 7070 berechneten Stabilitätskonstanten sind also keine echten Gleichgewichtskonstanten. Das Resultat zeigt Tabelle 23 (s. S. 48).

Tabelle 23 Stabilitätskonstanten, Absorptionslinien und Extinktionskoeffizienten von Neptunium(V)-Oxinat ($T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$; $\mu = 0,1$)

| Np(V):OX | λ_{max} (Å) | Extinktionsmodul ¹⁾ bei | | | Stabilitätskonstante K |
|----------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--|
| | | $\lambda_{\text{max},1}$ | $\lambda_{\text{max},2}$ | $\lambda_{\text{max},3}$ | |
| 1 : 0 | 9803 | 355 | 23 | 4 | $(2,08 \pm 0,06) \cdot 10^6$ $(1,52 \pm 0,02) \cdot 10^5$ |
| 1 : 1 | 9903 | 30 | 380 | 50 | |
| 1 : 2 | 10002 | 13 | 47 | 347 | |

1) Schichtdicke: 50 mm

2.3.6. Berechnung der Photometrischen Titrations mit dem Rechenprogramm
PHOTOMETERPROG 4 auf der IBM 7070

Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten sind aus den gemessenen Extinktionen zunächst die Konzentrationen der drei Species auszurechnen. Dazu benötigt man für jede Species die Extinktionsmoduln bei den gemessenen Wellenlängen. In dem hier untersuchten Fall liegen in der Lösung 3 Species vor, deren jede eine eigene Absorptionslinie hat. Die Bezeichnung der Größen geht aus dem folgenden Schema hervor:

| Specie | NpO_2^+ | $\text{NpO}_2(\text{OXS})^-$ | $\text{NpO}_2(\text{OXS})_2^{3-}$ |
|----------------------------------|------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| Maximum der Abs.-Linie | λ_1 | λ_2 | λ_3 |
| Extinktionsmodul bei λ_1 | EM 11 | EM 21 | EM 31 |
| " λ_2 | EM 12 | EM 22 | EM 32 |
| " λ_3 | EM 13 | EM 23 | EM 33 |
| Konzentration | C_1 | C_2 | C_3 |

Die Werte EM 11, EM 12 und EM 13 können an reinen Neptuniumlösungen leicht gemessen werden; ebenso erhält man die Werte von EM 31, EM 32 und EM 33 aus dem Spektrum der Photometrischen Titration bei hohen pH-Werten, da dann in der Lösung nur $[\text{NpO}_2(\text{OXS})_2 \cdot \text{aq}]^{3-}$ vorhanden ist. EM 21, EM 22 und

EM 23 können aus den spektralphotometrischen Daten allein nicht erhalten werden. Für die Berechnung der Stabilitätskonstanten in einem solchen Fall ließen sich in der Literatur verschiedene Beispiele finden, die wichtigsten Rechenverfahren sind in der folgenden Aufstellung angeführt:

- 1) D.M. Gruen und J.J. Katz (34) nahmen für EM 21 bis EM 23 "vernünftige" Werte an und kontrollierten die angenommenen Werte anhand der Bedingung, daß die Summe der Konzentrationen aller neptuniumhaltigen Species stets gleich der bekannten Einwaagekonzentration des Np sein muß.
- 2) B.J. Thamer und A.F. Voigt (35) konnten eine Gleichung ableiten, nach der man aus Extinktionsmessungen dann die Stabilitätskonstante berechnen kann, wenn die Extinktion im Laufe der Meßreihe einen Extremwert durchläuft.
- 3) B. Carlquist und D. Dyrssen (36) berechneten die Dissoziationskonstanten der Krokonsäure aus Extinktionsmessungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (Gauss Methode). Bei direkter Berechnung der Konstanten erhielten sie jedoch für einzelne Extinktionsmoduln negative Werte. Die Autoren verwendeten daher ein Programm, das für vorgegebene Werte der Konstanten die Fehlerquadratsumme berechnet. Die Konstanten, die die kleinste Fehlerquadratsumme ergaben, wurden als richtig angesehen.
- 4) J.C. Sullivan et al. (37) berechneten Komplexbildungskonstanten des fünfwertigen Neptuniums mit einem "Least Squares" Programm auf einer IBM 704. Das nach der direkten Gaussmethode rechnende Programm ergab zum Teil negative Extinktionskoeffizienten.

Diese vier Berechnungsverfahren konnten im vorliegenden Fall nicht verwendet werden. 1,2 und 3 verlangen, daß für jeden Meßwert die Konzentration des Liganden bekannt ist. Das ist aber hier nicht der Fall. Da Liganden- und Metallkonzentration in der gleichen Größenordnung liegen, muß man zunächst die Konzentration der ligandenhaltigen Species kennen, um die Konzentration des freien Liganden berechnen zu können. Das Auftreten physikalisch sinnloser negativer Extinktionskoeffizienten zeigt, daß die direkte Gaussmethode hier nicht anwendbar ist. Diese ist im Grunde nur für lineare Zusammenhänge allgemein gültig.

Es wurde daher entschieden, eine von D. Dyrssen, N. Ingrie und L.G. Sillen (38) angegebene und als pit-mapping (vielleicht sinngemäß mit Niveaudiagramm zu übersetzen) bezeichnete Methode zu verwenden. Bei diesem Verfahren wird die Form der von der Fehlerquadratsumme U im n -dimensionalen Raum beschriebenen Ebene berechnet und dann die Koordinaten des Minimums von U gesucht. Wählt man als Variable der n Achsen die n zu suchenden Konstanten, so sind die Minimumskordinaten die "besten" Werte der Konstanten (Programm LETAGROP Zit. 39).

Im Falle der photometrischen Titration gibt es 5 unbekannte Konstanten, nämlich EM 21, EM 22, EM 23, K_1 und K_2 . Davon sind 3 unabhängig, bei Kenntnis von EM 21 bis EM 23 kann man K_1 und K_2 direkt berechnen. Das Vorhandensein von nur 3 unabhängigen Unbekannten erlaubte einige Vereinfachungen gegenüber LETAGROP, berechnet man nämlich genügend Einzelpunkte der von U gebildete Fläche, so kann man das Minimum suchen, ohne die Form der Fläche zu kennen.

Das für die IBM 7070 aufgrund dieser Betrachtungen entwickelte Programm PHOTOMETERPROG 4 gibt je sieben äquidistante Werte von EM 21 und EM 23 vor und berechnet mit einem Wert von EM 22 das Niveaudiagramm der $7 \times 7 = 49$ Werte von U . Dieselben Niveaudiagramme werden mit einer Reihe anderer, vorgegebenen Werte von EM 22 berechnet. Das Programm sucht dann die Koordinaten des Minimums eines jeden Niveaudiagrammes und den EM 22-Wert desjenigen Niveaudiagrammes, das das niedrigste Minimum von U zeigt. Mit den so gefundenen 3 Extinktionsmoduln werden die Stabilitätskonstanten und ihre mittleren quadratischen Fehler berechnet. Der gefundene Minimalwert von U ist nur dann sicher das wahre Minimum, wenn es nicht am Rande des vorgegebenen Bereiches gefunden wird. Ist dies doch der Fall, so muß man den betreffenden Bereich verschieben. Bei der bisherigen Benutzung hat es sich als günstig erwiesen, die Berechnung in 2 Stufen auszuführen, also erst einen ziemlich großen und dann einen kleinen Bereich vorzugeben. Die Berechnung ist zu Ende, wenn die Differenz zweier mit benachbarten EM-Werten berechneten Werte der Konstanten kleiner ist als ihr mittlerer quadratischer Fehler. Erfahrungsgemäß werden bei 25 Meßwerten pro Titration 2 x 30 min Rechenzeit benötigt.

Die Berechnung der Specieskonzentration geht von dem folgenden Gleichungssystem für die gemessene Extinktion E aus:

$$\begin{aligned} E_1 &= C_1 \cdot EM_{11} + C_2 \cdot EM_{21} + C_3 \cdot EM_{31} && (\text{bei } \lambda_1) \\ E_2 &= C_1 \cdot EM_{12} + C_2 \cdot EM_{22} + C_3 \cdot EM_{32} && (\text{bei } \lambda_2) \\ E_3 &= C_1 \cdot EM_{13} + C_2 \cdot EM_{23} + C_3 \cdot EM_{33} && (\text{bei } \lambda_3) \end{aligned}$$

Die Determinante wird nach der Regel von Sarrus gelöst. Die Konzentration des freien Liganden wird aus dem gemessenen pH-Wert und den Dissoziationskonstanten erhalten und dann daraus $K_1 (= SK1)$ und $K_2 (= SK2)$ mit ihren Fehlern berechnet (Subroutine PHOTBE).

$$HA_f = HA_o - C_2 - 2 \cdot C_3 \qquad HA_f = \text{Konz. des nicht gebundenen Liganden}$$

$$HA_o = \text{Gesamtkonz. des Liganden}$$

$$A_f = \frac{k_1 \cdot k_2}{H^2 + k_1 \cdot H + k_1 \cdot k_2} \cdot HA_f \qquad A_f = \text{Konz. des freien Ligandenanions}$$

$$H = \text{Wasserstoffionenkonz.}$$

$$SK1 = C_2 / (C_1 \cdot A_f)$$

$$SK2 = C_3 / (C_2 \cdot A_f)$$

Mit dem Mittelwert von K_1 und K_2 werden nun wieder die Extinktionen rückberechnet (E1B, E2B, E3B, Subroutine BEMFAK). Dann werden die Fehlerquadratsummen FEHL 1 bis FEHL 3 berechnet:

$$FEHL\ 1 = \sum_{n=1}^N (E1_n - E1B_n)^2 = \sum_{n=1}^N E1_n^2 \quad \text{usw.}$$

n ist dabei der Meßwertindex. Als zu minimalisierende Summe U wurde die Quadratsumme der Abstände zwischen berechneten und gemessenen Punkten im dreidimensionalen Koordinatensystem mit den Achsen E_1, E_2, E_3 gewählt.

Für den Abstand A und die Summe "U" gilt dann:

$$A_n^2 = E1_n^2 + E2_n^2 + E3_n^2$$

$$U = \sum_{n=1}^N A_n^2 = \sum_{n=1}^N (E1_n^2 + E2_n^2 + E3_n^2) = \sum_{n=1}^N E1_n^2 + \sum_{n=1}^N E2_n^2 + \sum_{n=1}^N E3_n^2$$

$$U = FEHL\ 4 = FEHL\ 1 + FEHL\ 2 + FEHL\ 3$$

Die FORTRAN-Liste des Rechenprogrammes ist zu lang, um hier wiedergegeben zu werden, statt dessen sei ein Beispiel der vom Programm gedruckten Ausgabe abgebildet. Eine vollständige Beschreibung wird als Bericht des Kernforschungszentrums Karlsruhe (unter KFK-250) veröffentlicht.

Zur Berechnung wurden 11 Werte von EM 22 vorgegeben, von den damit ausgedruckten Niveaudiagrammen ist nur das mit dem "richtigen" EM 22 abgebildet. Die Variablennamen mußten nach den Regeln der FORTRAN-Programmiersprache gewählt werden, es bedeutet:

| | | |
|----------------|---|---|
| CG | = | Gesamtkonzentration an Metall |
| HAG | = | Gesamtkonzentration an Ligand |
| CGRENZ | = | Minimaler Anteil eines Species; ist die Konzentration einer der zur Berechnung von K notwendigen, metallhaltigen Species geringer als $CGRENZ \cdot CG$, so wird kein K berechnet und die Zahl - 1,00 ausgedrückt. |
| CS | = | die für jeden Meßpunkt berechnete Gesamtkonzentration an Metall |
| CSM | = | der Mittelwert aller CS |
| pH | = | pH-Wert |
| HJK | = | Wasserstoffionenkonzentration |
| FHJK | = | der Quotient $[L^{2-}] / [H_2L]$ für den betreffenden pH-Wert |
| ANK | = | Konzentration der Ligandenanionen |
| E1, E2, E3 | = | die bei den drei Wellenlängen gemessene Extinktion |
| N | = | Meßwertindex |
| NG | = | Gesamtzahl der Messungen |
| ELB usw. | = | der Endbuchstabe B kennzeichnet "rückberechnete" Größen |
| DK1, DK2 | = | Dissoziationskonstanten des Liganden |
| SK1, SK2 | = | die aus jedem Meßpunkt berechneten Stabilitätskonstanten |
| SK1M, SK2M | = | die Mittelwerte der SK1, SK2 |
| SIGK1, SIGK2 | = | die mittleren quadratischen Fehler der SK1, SK2 |
| MINFEHL 1 usw. | = | die Minima der Fehlerquadratsummen. |

| KONTROLLZAHLEN | PHOTBE | BEMFAK | KINIA | KIN1E | KIN2A | KIN2E | NG | MAXIN2 | MODUL | EM11 | EM12 | EM13 | EM31 | EM32 | EM33 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|--------|-------|------|------|-------|--------|
| | 5904 | 5903 | 2 | 13 | 9 | 22 | 25 | 11 | | 384.00 | 25.00 | 5.00 | 6.00 | 46.00 | 382.00 |
| KONSTANTEN | CG | HAG | DK1 | DK2 | BLIND1 | BLIND2 | CGRENZ | | | | | | | | |
| | 2.390E-03 | 1.000E-02 | 7.345E-05 | 2.965E-09 | 5.000E 05 | 5.000E 04 | 0.05000 | | | | | | | | |
| | EM21 = | 28.0000 | 30.0000 | 32.0000 | 34.0000 | 36.0000 | 38.0000 | 40.0000 | | | | | | | |
| EM23 = 44.00 | SK1M = | 1.299E 06 | 1.313E 06 | 1.328E 06 | 1.344E 06 | 1.360E 06 | 1.377E 06 | 1.395E 06 | | | | | | | |
| | SIGK1 = | 2.204E 04 | 2.014E 04 | 1.874E 04 | 1.816E 04 | 1.868E 04 | 2.047E 04 | 2.350E 04 | | | | | | | |
| | SK2M = | 8.861E 04 | 8.859E 04 | 8.857E 04 | 8.855E 04 | 8.854E 04 | 8.852E 04 | 8.850E 04 | | | | | | | |
| | SIGK2 = | 1.036E 03 | 1.038E 03 | 1.039E 03 | 1.041E 03 | 1.042E 03 | 1.044E 03 | 1.045E 03 | | | | | | | |
| | CSM = | 2.409E-03 | 2.405E-03 | 2.400E-03 | 2.396E-03 | 2.392E-03 | 2.387E-03 | 2.383E-03 | | | | | | | |
| EM23 = 46.00 | SK1M = | 1.298E 06 | 1.312E 06 | 1.327E 06 | 1.343E 06 | 1.359E 06 | 1.376E 06 | 1.394E 06 | | | | | | | |
| | SIGK1 = | 2.220E 04 | 2.028E 04 | 1.885E 04 | 1.823E 04 | 1.869E 04 | 2.043E 04 | 2.342E 04 | | | | | | | |
| | SK2M = | 8.743E 04 | 8.741E 04 | 8.739E 04 | 8.737E 04 | 8.735E 04 | 8.733E 04 | 8.732E 04 | | | | | | | |
| | SIGK2 = | 7.909E 02 | 7.922E 02 | 7.934E 02 | 7.947E 02 | 7.960E 02 | 7.973E 02 | 7.986E 02 | | | | | | | |
| | CSM = | 2.405E-03 | 2.401E-03 | 2.396E-03 | 2.392E-03 | 2.388E-03 | 2.383E-03 | 2.379E-03 | | | | | | | |
| EM23 = 48.00 | SK1M = | 1.296E 06 | 1.311E 06 | 1.326E 06 | 1.341E 06 | 1.358E 06 | 1.375E 06 | 1.393E 06 | | | | | | | |
| | SIGK1 = | 2.235E 04 | 2.042E 04 | 1.897E 04 | 1.830E 04 | 1.872E 04 | 2.040E 04 | 2.334E 04 | | | | | | | |
| | SK2M = | 8.625E 04 | 8.623E 04 | 8.621E 04 | 8.620E 04 | 8.618E 04 | 8.616E 04 | 8.614E 04 | | | | | | | |
| | SIGK2 = | 6.118E 02 | 6.126E 02 | 6.134E 02 | 6.141E 02 | 6.149E 02 | 6.157E 02 | 6.165E 02 | | | | | | | |
| | CSM = | 2.401E-03 | 2.396E-03 | 2.392E-03 | 2.388E-03 | 2.384E-03 | 2.379E-03 | 2.375E-03 | | | | | | | |
| EM23 = 50.00 | SK1M = | 1.295E 06 | 1.310E 06 | 1.325E 06 | 1.340E 06 | 1.357E 06 | 1.374E 06 | 1.392E 06 | | | | | | | |
| | SIGK1 = | 2.251E 04 | 2.056E 04 | 1.908E 04 | 1.837E 04 | 1.874E 04 | 2.037E 04 | 2.326E 04 | | | | | | | |
| | SK2M = | 8.508E 04 | 8.506E 04 | 8.504E 04 | 8.502E 04 | 8.500E 04 | 8.498E 04 | 8.496E 04 | | | | | | | |
| | SIGK2 = | 5.637E 02 | 5.636E 02 | 5.635E 02 | 5.634E 02 | 5.634E 02 | 5.633E 02 | 5.632E 02 | | | | | | | |
| | CSM = | 2.397E-03 | 2.392E-03 | 2.388E-03 | 2.384E-03 | 2.379E-03 | 2.375E-03 | 2.371E-03 | | | | | | | |
| EM23 = 52.00 | SK1M = | 1.294E 06 | 1.308E 06 | 1.323E 06 | 1.339E 06 | 1.355E 06 | 1.372E 06 | 1.390E 06 | | | | | | | |
| | SIGK1 = | 2.267E 04 | 2.070E 04 | 1.920E 04 | 1.845E 04 | 1.876E 04 | 2.034E 04 | 2.319E 04 | | | | | | | |
| | SK2M = | 8.391E 04 | 8.389E 04 | 8.387E 04 | 8.385E 04 | 8.383E 04 | 8.381E 04 | 8.379E 04 | | | | | | | |
| | SIGK2 = | 6.736E 02 | 6.728E 02 | 6.719E 02 | 6.711E 02 | 6.703E 02 | 6.694E 02 | 6.686E 02 | | | | | | | |
| | CSM = | 2.393E-03 | 2.388E-03 | 2.384E-03 | 2.380E-03 | 2.375E-03 | 2.371E-03 | 2.367E-03 | | | | | | | |
| EM23 = 54.00 | SK1M = | 1.293E 06 | 1.307E 06 | 1.322E 06 | 1.338E 06 | 1.354E 06 | 1.371E 06 | 1.389E 06 | | | | | | | |
| | SIGK1 = | 2.283E 04 | 2.084E 04 | 1.931E 04 | 1.853E 04 | 1.879E 04 | 2.032E 04 | 2.312E 04 | | | | | | | |
| | SK2M = | 8.274E 04 | 8.273E 04 | 8.271E 04 | 8.269E 04 | 8.267E 04 | 8.265E 04 | 8.263E 04 | | | | | | | |
| | SIGK2 = | 8.832E 02 | 8.820E 02 | 8.808E 02 | 8.796E 02 | 8.784E 02 | 8.772E 02 | 8.760E 02 | | | | | | | |
| | CSM = | 2.388E-03 | 2.384E-03 | 2.380E-03 | 2.375E-03 | 2.371E-03 | 2.367E-03 | 2.362E-03 | | | | | | | |
| EM23 = 56.00 | SK1M = | 1.292E 06 | 1.306E 06 | 1.321E 06 | 1.337E 06 | 1.353E 06 | 1.370E 06 | 1.388E 06 | | | | | | | |
| | SIGK1 = | 2.298E 04 | 2.099E 04 | 1.943E 04 | 1.861E 04 | 1.883E 04 | 2.030E 04 | 2.305E 04 | | | | | | | |
| | SK2M = | 8.158E 04 | 8.156E 04 | 8.155E 04 | 8.153E 04 | 8.151E 04 | 8.149E 04 | 8.147E 04 | | | | | | | |
| | SIGK2 = | 1.138E 03 | 1.136E 03 | 1.135E 03 | 1.134E 03 | 1.132E 03 | 1.131E 03 | 1.130E 03 | | | | | | | |
| | CSM = | 2.384E-03 | 2.380E-03 | 2.376E-03 | 2.371E-03 | 2.367E-03 | 2.363E-03 | 2.358E-03 | | | | | | | |

Versuch 12/64-30 Np(V) + H₂OXS bei T = 16,0 ± 0,1°C und μ = 0,1

Ausgabe bei Berechnung einer Photometrischen Titration mit PHOTOMETERPROG 4

BERECHNUNG EINES CHELATGLEICHGEWICHTS AUS MESSUNGEN DER EXTINKTION UND DES PH-WERTES DURCH FEHLERNIVEAUDIAGRAMME
 SEITE 2 LAUF 8 NIVEAUDIAGRAMM DER FEHLERGRÖSSEN. BERECHNET MIT EM22 = 384.00

| KONTROLLZAHLEN | PHOTBE | HEMFAK | KIN1A | KIN1E | KIN2A | KIN2E | NG | MAXIN2 | MODUL | EM11 | EM12 | EM13 | EM31 | EM32 | EM33 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|--------|-------|------|------|-------|--------|
| | 5904 | 5903 | 2 | 13 | 9 | 22 | 25 | 11 | | 384.00 | 25.00 | 5.00 | 6.00 | 46.00 | 382.00 |
| KONSTANTEN | CG | HAG | DK1 | DK2 | BLIND1 | BLIND2 | CGRENZ | | | | | | | | |
| | 2.390E-03 | 1.000E-02 | 7.345E-05 | 2.965E-09 | 5.000E 05 | 5.000E 04 | 0.05000 | | | | | | | | |
| | EM21 = | 28.0000 | 30.0000 | 32.0000 | 34.0000 | 36.0000 | 38.0000 | 40.0000 | | | | | | | |
| EM23 = 44.00 | FEHL11 = | 2.089E-03 | 1.919E-03 | 1.831E-03 | 1.823E-03 | 1.893E-03 | 2.043E-03 | 2.269E-03 | | | | | | | |
| | FEHL21 = | 2.017E-03 | 1.851E-03 | 1.747E-03 | 1.710E-03 | 1.748E-03 | 1.868E-03 | 2.077E-03 | | | | | | | |
| | FEHL31 = | 3.649E-04 | 3.481E-04 | 3.334E-04 | 3.208E-04 | 3.105E-04 | 3.029E-04 | 2.982E-04 | | | | | | | |
| | FEHL41 = | 4.470E-03 | 4.118E-03 | 3.711E-03 | 3.854E-03 | 3.952E-03 | 4.213E-03 | 4.645E-03 | | | | | | | |
| | SFQCS1 = | 1.104E-08 | 7.001E-09 | 4.221E-09 | 2.696E-09 | 2.431E-09 | 3.427E-09 | 5.687E-09 | | | | | | | |
| EM23 = 46.00 | FEHL11 = | 2.041E-03 | 1.887E-03 | 1.813E-03 | 1.821E-03 | 1.908E-03 | 2.074E-03 | 2.317E-03 | | | | | | | |
| | FEHL21 = | 1.905E-03 | 1.756E-03 | 1.670E-03 | 1.651E-03 | 1.708E-03 | 1.847E-03 | 2.076E-03 | | | | | | | |
| | FEHL31 = | 3.125E-04 | 3.079E-04 | 3.057E-04 | 3.062E-04 | 3.076E-04 | 3.162E-04 | 3.262E-04 | | | | | | | |
| | FEHL41 = | 4.259E-03 | 3.751E-03 | 3.789E-03 | 3.779E-03 | 3.926E-03 | 4.237E-03 | 4.720E-03 | | | | | | | |
| | SFQCS1 = | 7.161E-09 | 4.321E-09 | 2.739E-09 | 2.415E-09 | 3.354E-09 | 5.558E-09 | 9.029E-09 | | | | | | | |
| EM23 = 48.00 | FEHL11 = | 1.998E-03 | 1.858E-03 | 1.801E-03 | 1.824E-03 | 1.928E-03 | 2.110E-03 | 2.371E-03 | | | | | | | |
| | FEHL21 = | 1.876E-03 | 1.744E-03 | 1.675E-03 | 1.675E-03 | 1.751E-03 | 1.909E-03 | 2.159E-03 | | | | | | | |
| | FEHL31 = | 3.314E-04 | 3.396E-04 | 3.507E-04 | 3.650E-04 | 3.828E-04 | 4.043E-04 | 4.299E-04 | | | | | | | |
| | FEHL41 = | 4.205E-03 | 3.742E-03 | 3.827E-03 | 3.864E-03 | 4.061E-03 | 4.424E-03 | 4.960E-03 | | | | | | | |
| | SFQCS1 = | 4.425E-09 | 2.784E-09 | 2.403E-09 | 3.285E-09 | 5.432E-09 | 8.846E-09 | 1.353E-08 | | | | | | | |
| EM23 = 50.00 | FEHL11 = | 1.959E-03 | 1.834E-03 | 1.792E-03 | 1.832E-03 | 1.952E-03 | 2.152E-03 | 2.431E-03 | | | | | | | |
| | FEHL21 = | 1.931E-03 | 1.817E-03 | 1.766E-03 | 1.785E-03 | 1.879E-03 | 2.058E-03 | 2.328E-03 | | | | | | | |
| | FEHL31 = | 4.224E-04 | 4.441E-04 | 4.692E-04 | 4.980E-04 | 5.308E-04 | 5.680E-04 | 6.099E-04 | | | | | | | |
| | FEHL41 = | 4.312E-03 | 4.075E-03 | 4.027E-03 | 4.115E-03 | 4.362E-03 | 4.778E-03 | 5.368E-03 | | | | | | | |
| | SFQCS1 = | 2.832E-09 | 2.393E-09 | 3.217E-09 | 5.308E-09 | 8.667E-09 | 1.330E-08 | 1.920E-08 | | | | | | | |
| EM23 = 52.00 | FEHL11 = | 1.924E-03 | 1.815E-03 | 1.789E-03 | 1.845E-03 | 1.982E-03 | 2.199E-03 | 2.496E-03 | | | | | | | |
| | FEHL21 = | 2.074E-03 | 1.777E-03 | 1.945E-03 | 1.982E-03 | 2.097E-03 | 2.295E-03 | 2.586E-03 | | | | | | | |
| | FEHL31 = | 5.863E-04 | 6.221E-04 | 6.619E-04 | 7.058E-04 | 7.544E-04 | 8.080E-04 | 8.671E-04 | | | | | | | |
| | FEHL41 = | 4.584E-03 | 4.414E-03 | 4.395E-03 | 4.533E-03 | 4.833E-03 | 5.302E-03 | 5.949E-03 | | | | | | | |
| | SFQCS1 = | 2.385E-09 | 3.153E-09 | 5.186E-09 | 8.490E-09 | 1.306E-08 | 1.891E-08 | 2.604E-08 | | | | | | | |
| EM23 = 54.00 | FEHL11 = | 1.893E-03 | 1.799E-03 | 1.789E-03 | 1.862E-03 | 2.017E-03 | 2.252E-03 | 2.566E-03 | | | | | | | |
| | FEHL21 = | 2.307E-03 | 2.228E-03 | 2.215E-03 | 2.272E-03 | 2.406E-03 | 2.625E-03 | 2.937E-03 | | | | | | | |
| | FEHL31 = | 8.237E-04 | 8.743E-04 | 9.294E-04 | 9.893E-04 | 1.054E-03 | 1.125E-03 | 1.202E-03 | | | | | | | |
| | FEHL41 = | 5.023E-03 | 4.902E-03 | 4.933E-03 | 5.123E-03 | 5.477E-03 | 6.002E-03 | 6.706E-03 | | | | | | | |
| | SFQCS1 = | 3.070E-09 | 5.668E-09 | 8.315E-09 | 1.263E-08 | 1.863E-08 | 2.570E-08 | 3.405E-08 | | | | | | | |
| EM23 = 56.00 | FEHL11 = | 1.866E-03 | 1.789E-03 | 1.795E-03 | 1.885E-03 | 2.057E-03 | 2.310E-03 | 2.643E-03 | | | | | | | |
| | FEHL21 = | 2.633E-03 | 2.573E-03 | 2.578E-03 | 2.655E-03 | 2.809E-03 | 3.049E-03 | 3.383E-03 | | | | | | | |
| | FEHL31 = | 1.135E-03 | 1.202E-03 | 1.273E-03 | 1.349E-03 | 1.432E-03 | 1.520E-03 | 1.616E-03 | | | | | | | |
| | FEHL41 = | 5.635E-03 | 5.563E-03 | 5.646E-03 | 5.889E-03 | 6.298E-03 | 6.879E-03 | 7.642E-03 | | | | | | | |
| | SFQCS1 = | 4.951E-09 | 8.142E-09 | 1.261E-08 | 1.835E-08 | 2.537E-08 | 3.366E-08 | 4.325E-08 | | | | | | | |

| KONTROLLZAHLEN | PHOTHE | BEMFAK | KIN1A | KIN1E | KIN2A | KIN2E | NG | MAXINZ | MODUL | EM11 | EM12 | EM13 | EM31 | EM32 | EM33 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|--------|-------|--------|-------|------|------|-------|--------|
| | 5904 | 5903 | 2 | 13 | 9 | 22 | 25 | 11 | | 384.00 | 25.00 | 5.00 | 6.00 | 46.00 | 382.00 |
| KONSTANTEN | CG | HAG | UK1 | UK2 | BLIND1 | BLIND2 | CGRENZ | | | | | | | | |
| | 2.390E-03 | 1.000E-02 | 7.345E-05 | 2.965E-09 | 5.000E 05 | 5.000E 04 | 0.05000 | | | | | | | | |

| EM22 | EM21 | EM23 | MINFEHL1 | EM21 | EM23 | MINFEHL2 | EM21 | EM23 | MINFEHL3 | EM21 | EM23 | MINFEHL4 | EM21 | EM23 | MINSFQCS |
|--------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|
| 364.00 | 32.00 | 56.00 | 3.046E-03 | 40.00 | 56.00 | 1.281E-03 | 40.00 | 44.00 | 1.374E-03 | 38.00 | 52.00 | 7.211E-03 | 40.00 | 56.00 | 2.685E-09 |
| 368.00 | 32.00 | 56.00 | 2.589E-03 | 40.00 | 54.00 | 1.182E-03 | 40.00 | 44.00 | 1.015E-03 | 38.00 | 50.00 | 5.877E-03 | 38.00 | 56.00 | 2.382E-09 |
| 372.00 | 32.00 | 56.00 | 2.240E-03 | 40.00 | 52.00 | 1.218E-03 | 40.00 | 44.00 | 7.315E-04 | 36.00 | 50.00 | 4.888E-03 | 40.00 | 50.00 | 2.380E-09 |
| 376.00 | 32.00 | 56.00 | 1.995E-03 | 38.00 | 50.00 | 1.315E-03 | 40.00 | 44.00 | 5.192E-04 | 36.00 | 48.00 | 4.221E-03 | 40.00 | 46.00 | 2.412E-09 |
| 378.00 | 32.00 | 56.00 | 1.909E-03 | 36.00 | 50.00 | 1.381E-03 | 40.00 | 44.00 | 4.391E-04 | 34.00 | 48.00 | 4.005E-03 | 40.00 | 44.00 | 2.442E-09 |
| 380.00 | 32.00 | 56.00 | 1.846E-03 | 36.00 | 48.00 | 1.461E-03 | 40.00 | 44.00 | 3.758E-04 | 34.00 | 48.00 | 3.857E-03 | 28.00 | 56.00 | 2.429E-09 |
| 382.00 | 32.00 | 56.00 | 1.809E-03 | 34.00 | 48.00 | 1.549E-03 | 40.00 | 44.00 | 3.289E-04 | 34.00 | 46.00 | 3.782E-03 | 28.00 | 54.00 | 2.402E-09 |
| 384.00 | 32.00 | 52.00 | 1.789E-03 | 34.00 | 46.00 | 1.651E-03 | 40.00 | 44.00 | 2.982E-04 | 34.00 | 46.00 | 3.779E-03 | 28.00 | 52.00 | 2.385E-09 |
| 388.00 | 32.00 | 46.00 | 1.779E-03 | 32.00 | 44.00 | 1.883E-03 | 30.00 | 46.00 | 2.733E-04 | 32.00 | 46.00 | 3.959E-03 | 30.00 | 46.00 | 2.378E-09 |
| 392.00 | 32.00 | 44.00 | 1.820E-03 | 28.00 | 44.00 | 2.163E-03 | 28.00 | 46.00 | 2.978E-04 | 30.00 | 44.00 | 4.377E-03 | 28.00 | 44.00 | 2.413E-09 |
| 396.00 | 32.00 | 44.00 | 1.745E-03 | 28.00 | 44.00 | 2.578E-03 | 28.00 | 46.00 | 3.811E-04 | 30.00 | 44.00 | 5.063E-03 | 28.00 | 44.00 | 3.695E-09 |

05901 PHOTOMETERPROG 4
 VERSUCH 12/ 64- 30 DATUM 2. 9. 64
 BERECHNUNG EINES CHELATGLEICHGEMICHTES AUS MESSUNGEN DER EXTINKTION UND DES PH-WERTES DURCH FEHLERKNIVEAUDIAGRAMME

BERECHNUNG DES CHELATGLEICHGEMICHTES MIT DEN EXTINKTIONSMODULN DIE EIN MINIMUM DER FEHLERQUADRATSUMME 4 ERGEBEN

SEITE 4. AUS DEN MESSWEPTEN BERECHNET GRÖSSEN
 VERWENDETE SUBROUTINEN PHOTRE = 5904 HEMFAK = 5903
 SKI WURDE GERECHNET N = 2 BIS N = 13 UND SK2 VON N = 9 BIS N = 22
 DER MINIMALE ANTEIL EINER SPLICES FÜR RECHNUNG EINER STABILITÄTSKONSTANTE WAR 0.0500*CG
 DEM PROGRAMM WURDEN ZUM AUFSUCHEN DER BESTEN KOMBINATION DIE FOLGENDEN EXTINKTIONSMODULN VORGEGEREN
 EM21 = 28.00 30.00 32.00 34.00 36.00 38.00 40.00
 EM22 = 364.00 368.00 372.00 376.00 380.00 382.00 384.00 388.00 392.00 396.00
 EM23 = 44.00 46.00 48.00 50.00 52.00 54.00 56.00

| N | EM11 | EM12 | EM13 | EM21 | EM22 | EM23 | EM31 | EM32 | EM33 | DK1 | DK2 | HAG | CG | NG |
|----|--------|--------|--------|--------|------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
| 1 | 0.9140 | 0.0710 | 0.0100 | 3.6600 | 2.378E-03 | 3.115E-05 | -8.693E-06 | 2.540E-03 | 2.400E-03 | 2.188E-04 | 3.402E-08 | -1.000E-08 | 1.000E-02 | 2.390E-03 |
| 2 | 0.7850 | 0.2030 | 0.0280 | 4.0700 | 2.009E-03 | 3.980E-04 | -9.197E-07 | 2.406E-03 | 2.406E-03 | 8.511E-05 | 1.550E-07 | 1.278E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 3 | 0.7100 | 0.2710 | 0.0370 | 4.1850 | 1.797E-03 | 5.885E-04 | 2.479E-06 | 2.388E-03 | 2.388E-03 | 6.531E-05 | 2.260E-07 | 1.449E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 4 | 0.6170 | 0.3610 | 0.0530 | 4.3500 | 1.532E-03 | 8.302E-04 | 1.775E-05 | 2.386E-03 | 2.386E-03 | 4.467E-05 | 3.767E-07 | 1.452E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 5 | 0.5280 | 0.4420 | 0.0720 | 4.5100 | 1.280E-03 | 1.062E-03 | 4.379E-05 | 2.386E-03 | 2.386E-03 | 3.090E-05 | 5.976E-07 | 1.389E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 6 | 0.4530 | 0.5050 | 0.0980 | 4.6500 | 1.069E-03 | 1.234E-03 | 9.392E-05 | 2.397E-03 | 2.397E-03 | 2.239E-05 | 8.706E-07 | 1.326E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 7 | 0.4020 | 0.5400 | 0.1160 | 4.7350 | 9.270E-04 | 1.330E-03 | 1.314E-04 | 2.389E-03 | 2.389E-03 | 1.841E-05 | 1.083E-06 | 1.325E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 8 | 0.3820 | 0.5590 | 0.1220 | 4.7900 | 8.702E-04 | 1.382E-03 | 1.415E-04 | 2.394E-03 | 2.394E-03 | 1.622E-05 | 1.248E-06 | 1.273E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 9 | 0.3550 | 0.5730 | 0.1380 | 4.8300 | 7.960E-04 | 1.419E-03 | 1.800E-04 | 2.395E-03 | 2.395E-03 | 1.479E-05 | 1.372E-06 | 1.299E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 10 | 0.2880 | 0.6080 | 0.1710 | 4.9700 | 6.120E-04 | 1.513E-03 | 2.575E-04 | 2.382E-03 | 2.382E-03 | 1.072E-05 | 1.925E-06 | 1.284E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 11 | 0.2200 | 0.6300 | 0.2220 | 5.1300 | 4.282E-04 | 1.566E-03 | 3.869E-04 | 2.382E-03 | 2.382E-03 | 7.413E-06 | 2.782E-06 | 1.315E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 12 | 0.1660 | 0.6270 | 0.2830 | 5.3000 | 2.666E-04 | 1.548E-03 | 5.507E-04 | 2.385E-03 | 2.385E-03 | 5.012E-06 | 4.068E-06 | 1.328E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 13 | 0.1360 | 0.6080 | 0.3310 | 5.4000 | 2.118E-04 | 1.488E-03 | 6.846E-04 | 2.384E-03 | 2.384E-03 | 3.981E-06 | 5.043E-06 | 1.393E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 14 | 0.1080 | 0.5820 | 0.3800 | 5.5200 | 1.438E-04 | 1.408E-03 | 8.234E-04 | 2.375E-03 | 2.375E-03 | 3.020E-06 | 6.544E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 15 | 0.0880 | 0.5390 | 0.4370 | 5.6550 | 1.005E-04 | 1.279E-03 | 9.887E-04 | 2.368E-03 | 2.368E-03 | 2.213E-06 | 8.760E-06 | 1.187E-05 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 16 | 0.0720 | 0.4960 | 0.5040 | 5.8000 | 6.760E-05 | 1.146E-03 | 1.181E-03 | 2.394E-03 | 2.394E-03 | 1.585E-06 | 1.187E-05 | 1.000E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 17 | 0.0560 | 0.4420 | 0.5730 | 5.9400 | 3.720E-05 | 9.832E-04 | 1.381E-03 | 2.401E-03 | 2.401E-03 | 1.148E-06 | 1.586E-05 | 1.000E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 18 | 0.0500 | 0.4110 | 0.6080 | 6.0300 | 2.816E-05 | 8.907E-04 | 1.484E-03 | 2.403E-03 | 2.403E-03 | 9.333E-07 | 1.921E-05 | 1.000E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 19 | 0.0400 | 0.3420 | 0.6800 | 6.2300 | 1.489E-05 | 6.862E-04 | 1.697E-03 | 2.400E-03 | 2.400E-03 | 5.888E-07 | 2.942E-05 | 1.000E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 20 | 0.0300 | 0.2830 | 0.7400 | 6.4100 | 3.480E-06 | 5.121E-04 | 1.875E-03 | 2.391E-03 | 2.391E-03 | 3.890E-07 | 4.317E-05 | 1.000E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 21 | 0.0230 | 0.2400 | 0.7860 | 6.5750 | -5.569E-06 | 3.844E-04 | 2.011E-03 | 2.390E-03 | 2.390E-03 | 2.661E-07 | 6.142E-05 | 1.000E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 22 | 0.0210 | 0.1970 | 0.8310 | 6.8150 | -1.507E-06 | 2.562E-04 | 2.145E-03 | 2.399E-03 | 2.399E-03 | 1.531E-07 | 1.034E-04 | 1.000E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 23 | 0.0190 | 0.1680 | 0.8620 | 7.0300 | -4.824E-07 | 1.697E-04 | 2.562E-03 | 2.405E-03 | 2.405E-03 | 9.333E-08 | 1.648E-04 | 1.000E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 24 | 0.0170 | 0.1680 | 0.8620 | 7.0300 | -4.824E-07 | 1.697E-04 | 2.562E-03 | 2.405E-03 | 2.405E-03 | 9.333E-08 | 1.648E-04 | 1.000E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |
| 25 | 0.0150 | 0.1100 | 0.9120 | 7.8900 | 5.305E-06 | 1.596E-05 | 2.385E-03 | 2.407E-03 | 2.407E-03 | 4.074E-09 | 2.200E-03 | 1.000E-06 | 1.000E-06 | 1.000E-00 |

MITTELMWERT SK1 = 1.343E 06 SIGMA SK1 = 1.823E 04

MITTELMWERT SK2 = 8.737E 04 SIGMA SK2 = 7.947E 02

MITTELMWERT CS = 2.392E-03 SUMME (CG-CS(N))*2 = 2.415E-09

BERECHNUNG DES CHELATGLEICHgewichtES MIT DEN EXTINKTIONSMODULN DIE EIN MINIMUM DER FEHLERQUADRATSUMME 4 ERGEBEN
 SEITE 5. RUECKBERECHNUNG DER MESSWERTE MIT DEN GEFUNDENEN STABILITAETSKONSTANTEN UND BERECHNUNG DER FEHLERQUADRATSUMMEN

VERWENDETE SUBROUTINEN PHOTHE = 5904 HEMFAK = 5903
 SK1 WURDE GERECHNET VON MESSWERT N = 2 BIS N = 13 UND SK2 VON N = 9 BIS N = 22
 DER MINIMALE ANTEIL EINER SPLEIES ZUR HERLECHNUNG EINER STABILITAETSKONSTANTE WAR 0.0500*CG
 DEM PROGRAMM WURDEN ZUM AUFSUCHEN DER BESTEN KOMBINATION DIE FOLGENDEN EXTINKTIONSMODULN VORGEgeben
 EM21 = 28.00 30.00 32.00 34.00 36.00 38.00 40.00
 EM22 = 364.00 368.00 372.00 376.00 378.00 380.00 382.00 384.00 388.00 392.00 396.00
 EM23 = 44.00 46.00 48.00 50.00 52.00 54.00 56.00

EXTINKTIONSMODULN UND KONSTANTEN DIESER BERECHNUNG

| EM11 | LM12 | FM13 | EM21 | LM22 | EM23 | EM31 | EM32 | EM33 | DK1 | DK2 | HAG | CG | NG |
|---------|--------|-------|--------|---------|--------|-------|--------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|----|
| 384.000 | 25.000 | 5.000 | 34.000 | 384.000 | 46.000 | 6.000 | 46.000 | 382.000 | 7.345E-05 | 2.965E-09 | 1.000E-02 | 2.390E-03 | 25 |

| N | EH | F2H | F3H | PH | C1H | C2H | C3H | FHJK | HJK | ANKB |
|----|--------|--------|--------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 0.8814 | 0.0967 | 0.0163 | 3.6600 | 2.286E-03 | 1.035E-04 | 3.048E-07 | 3.406E-06 | 2.188E-04 | 3.371E-08 |
| 2 | 0.7723 | 0.2067 | 0.0308 | 4.0700 | 1.975E-03 | 4.097E-04 | 5.531E-06 | 1.614E-05 | 8.511E-05 | 1.546E-07 |
| 3 | 0.7196 | 0.2570 | 0.0388 | 4.1850 | 1.825E-03 | 5.544E-04 | 1.076E-05 | 2.403E-05 | 6.531E-05 | 2.264E-07 |
| 4 | 0.6294 | 0.3459 | 0.0545 | 4.3500 | 1.568E-03 | 7.955E-04 | 2.626E-05 | 4.127E-05 | 4.467E-05 | 3.777E-07 |
| 5 | 0.5337 | 0.4343 | 0.0751 | 4.5100 | 1.296E-03 | 1.040E-03 | 5.433E-05 | 6.753E-05 | 3.090E-05 | 5.977E-07 |
| 6 | 0.4491 | 0.5059 | 0.0982 | 4.6500 | 1.058E-03 | 1.237E-03 | 9.413E-05 | 1.015E-04 | 2.239E-05 | 8.702E-07 |
| 7 | 0.4005 | 0.5438 | 0.1148 | 4.7350 | 9.221E-04 | 1.341E-03 | 1.269E-04 | 1.288E-04 | 1.841E-05 | 1.082E-06 |
| 8 | 0.3705 | 0.5654 | 0.1266 | 4.7900 | 8.385E-04 | 1.400E-03 | 1.520E-04 | 1.497E-04 | 1.622E-05 | 1.242E-06 |
| 9 | 0.3495 | 0.5794 | 0.1357 | 4.8300 | 7.803E-04 | 1.437E-03 | 1.723E-04 | 1.668E-04 | 1.479E-05 | 1.371E-06 |
| 10 | 0.2827 | 0.6166 | 0.1720 | 4.9700 | 5.963E-04 | 1.536E-03 | 2.575E-04 | 2.414E-04 | 1.072E-05 | 1.919E-06 |
| 11 | 0.2190 | 0.6357 | 0.2216 | 5.1300 | 4.241E-04 | 1.582E-03 | 3.839E-04 | 3.632E-04 | 7.413E-06 | 2.778E-06 |
| 12 | 0.1655 | 0.6291 | 0.2836 | 5.3000 | 2.848E-04 | 1.554E-03 | 5.516E-04 | 5.535E-04 | 5.012E-06 | 4.064E-06 |
| 13 | 0.1402 | 0.6136 | 0.3242 | 5.4000 | 2.214E-04 | 1.504E-03 | 6.647E-04 | 7.060E-04 | 3.981E-06 | 5.060E-06 |
| 14 | 0.1149 | 0.5856 | 0.3761 | 5.5200 | 1.610E-04 | 1.417E-03 | 8.117E-04 | 9.421E-04 | 3.020E-06 | 6.557E-06 |
| 15 | 0.0922 | 0.5445 | 0.4372 | 5.6550 | 1.101E-04 | 1.293E-03 | 9.873E-04 | 1.299E-03 | 2.213E-06 | 8.745E-06 |
| 16 | 0.0732 | 0.4930 | 0.5038 | 5.8000 | 7.134E-05 | 1.138E-03 | 1.181E-03 | 1.828E-03 | 1.585E-06 | 1.188E-05 |
| 17 | 0.0591 | 0.4400 | 0.5667 | 5.9400 | 4.573E-05 | 9.794E-04 | 1.365E-03 | 2.536E-03 | 1.148E-06 | 1.595E-05 |
| 18 | 0.0517 | 0.4059 | 0.6053 | 6.0300 | 3.391E-05 | 8.777E-04 | 1.478E-03 | 3.127E-03 | 9.333E-07 | 1.928E-05 |
| 19 | 0.0393 | 0.3343 | 0.6833 | 6.2300 | 1.684E-05 | 6.648E-04 | 1.708E-03 | 4.970E-03 | 5.888E-07 | 2.942E-05 |
| 20 | 0.0316 | 0.2785 | 0.7420 | 6.4100 | 8.615E-06 | 4.992E-04 | 1.882E-03 | 7.524E-03 | 3.890E-07 | 4.316E-05 |
| 21 | 0.0265 | 0.2363 | 0.7856 | 6.5750 | 4.529E-06 | 3.741E-04 | 2.011E-03 | 1.098E-02 | 2.661E-07 | 6.153E-05 |
| 22 | 0.0216 | 0.1902 | 0.8325 | 6.8150 | 1.709E-06 | 2.376E-04 | 2.151E-03 | 1.896E-02 | 1.531E-07 | 1.035E-04 |
| 23 | 0.0189 | 0.1622 | 0.8608 | 7.0300 | 6.965E-07 | 1.547E-04 | 2.235E-03 | 3.075E-02 | 9.333E-08 | 1.653E-04 |
| 24 | 0.0151 | 0.1192 | 0.9037 | 7.8900 | 2.090E-08 | 2.754E-05 | 2.362E-03 | 1.871E-01 | 1.288E-08 | 9.817E-04 |
| 25 | 0.0147 | 0.1141 | 0.9088 | 8.3900 | 4.178E-09 | 1.236E-05 | 2.378E-03 | 4.212E-01 | 4.074E-09 | 2.204E-03 |

FEHL1 = 1.821E-03 FEHL2 = 1.651E-03 FEHL3 = 3.062E-04 FEHL4 = 3.779E-03
 GAS PROGRAMM HAT ALS BESTE WERTE GEFUNDEN FEHL4 = 3.779E-03 EM21 = 34.00 EM22 = 384.00 EM23 = 46.00

2.3.7. Zusammenfassung und Diskussion der Reaktionen des 8-Hydroxychinolins und seiner Derivate mit fünfwertigem Neptunium und Plutonium

Während sich in der vierten Wertigkeitsstufe die Elemente Neptunium und Plutonium in ihrem Verhalten gegen 8-Hydroxychinolin völlig gleichen, treten bei den fünfwertigen Ionen charakteristische Unterschiede auf. Neptunium(V) bildet eine unlösliche Verbindung $\text{NpO}_2(\text{OX})(\text{H}_2\text{O})_2$ und ein lösliches Chelatanion der Formel $\text{NpO}_2(\text{OX})_2(\text{H}_2\text{O})^-$. Die Zusammensetzung des letzteren konnte spektralphotometrisch und durch Darstellung des schwerlöslichen Salzes mit dem Tetraphenylarsoniumkation bewiesen werden. Plutonium(V) bildet in wässrigem Medium unlösliche Verbindungen des Typs $\text{PuO}_2\text{L}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_x$ mit $x = 1$ oder 2 ($\text{HL} = \text{HOX}, \text{HMCO}, \text{HDCO}$).

Das Auftreten so unterschiedlich zusammengesetzter Chelate mit Oxin steht im Gegensatz zu dem gleichartigen Verhalten der beiden Ionen gegenüber Oxinsulfonsäuren. Die durch Ionenaustausch bestimmten Stabilitätskonstanten der Oxinsulfonsäurechelate von Neptunium und Plutonium sind fast gleich. Gegenüber diesen Reagenzien hat Plutonium sogar eine etwas geringere Tendenz zur Bildung höher koordinierter Chelate, was sich an den kleinen Werten der zweiten Stabilitätskonstanten zeigt.

Der Wechsel von gleichem und verschiedenem Verhalten zeigt sich auch bei der Extraktion. Im Tracermaßstab sind beide Ionen mit 8-Hydroxychinolin in Chloroform nicht extrahierbar. Dieselbe Beobachtung hatten Foti und Freiling (40) bei Thenoyltrifluoraceton gemacht. Bei Verwendung makroskopischer Konzentrationen an Metall wird Plutonium(V) extrahiert, jedoch nicht Neptunium(V). Dieser Sachverhalt entspricht der Bildung des wasserlöslichen Ions $\text{NpO}_2(\text{OX})_2(\text{H}_2\text{O})^-$ einerseits und des chloroformlöslichen $\text{PuO}_2(\text{OX})(\text{HOX})_2 \cdot \text{aq}$ andererseits. Eine Begründung für diese Erscheinung erfordert weitere Untersuchungen beider Ionen.

Das Auftreten eines Gleichgewichtes zwischen neutralen und sauren Oxinaten des Neptuniums in Lösung hat eine Parallele in dem analogen Verhalten des fünfwertigen Vanadiums und Molybdäns (7). Das Chelatgleichgewicht konnte spektralphotometrisch besonders gut untersucht werden, da im Absorptionsspektrum des fünfwertigen Neptuniums durch Chelatbildung neue, scharfe Absorptionslinien entstehen. Diese Tatsache wurde schon verschiedentlich beschrieben (34, 41, 42); sie ist auch bei der 8300\AA Linie des isoelektronischen

Pu(VI) (43) zu beobachten; es scheint, als ob sie ganz allgemein zum Nachweis und zur Berechnung von Komplexeleichgewichten geeignet ist.

Die Auswertung der spektralphotometrischen Messungen geschah, wie in allen anderen bekannt gewordenen Arbeiten, mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine. Ihre Verwendung erlaubt überhaupt erst eine, der Meßgenauigkeit im Sinne der Fehlerrechnung adäquate Berechnung der Konstanten. Sind, wie in den hier ausgeführten Versuchen, mehr Konstanten zu berechnen, als es unabhängige Gleichungen gibt, so haben elektronische Rechenmaschinen einen ganz grundsätzlichen Vorteil gegenüber den viel verwendeten graphischen Verfahren. Die letzteren setzen einen bestimmten Reaktionsverlauf a priori voraus und berechnen die betreffenden Konstanten. Im allgemeinen kann man aber nur mit einer elektronischen Rechenmaschine den statistischen Fehler dieser Konstanten in erträglichen Rechenzeiten gewinnen und nur an diesem Fehler kann man beurteilen, ob eine bestimmte Konstante zur Beschreibung der Versuchsergebnisse notwendig ist. Überstreicht nämlich der Fehlerbereich einer Konstante den Wert 0, so kann aus dem Experiment auch nicht die durch diese Konstante beschriebene Spezies bewiesen werden (44, 45, 46).

Die gefundenen Stabilitätskonstanten liegen wesentlich über denen, die man für ein einwertiges Ion erwarten sollte. $\lg K_1$ ist für Oxin und Oxin-5-sulfonsäure etwa 6, das entspricht den Werten für Mangan und Magnesium und liegt noch wesentlich über denen für Calcium und Barium. Beim Vergleich mit den von Moskvina et al. (47) für Neptunium angegebenen Stabilitätskonstanten sieht man, daß die Oxinchelate stabiler sind als die Chelate mit Essigsäure, α -Oxysäuren und Oxalsäure (41), aber daß sie instabiler sind als es das EDTE-Chelat (31) ist.

2.4. Untersuchung der Reaktionen des sechswertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und einigen seiner Derivate.

Die ersten Versuche hatten zum Ziel, das von Harvey et al. (48) beschriebene $H(\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OX})_3)$ herzustellen. Verschiedene, nach den Angaben von Harvey hergestellte Präparate ergaben bei der Analyse Plutoniumgehalte von 27 bis 40 %, die Farbe der Substanzen schwankte zwischen grün, braun und rot und die Absorptionsspektren der Lösung in 2N Perchlorsäure zeigten die Anwesenheit von drei-, vier- und sechswertigem Plutonium. In einem der Präparate wurde die Wertigkeitszusammensetzung des Plutoniums nach einer Mitfällungs-

methode untersucht (49), danach lagen 20 % Pu(IV), 70 % Pu(III) + Pu(V) und 10 % Pu(VI) vor.

Das gleichzeitige Auftreten von drei- und sechswertigem Plutonium in den Lösungen der Reaktionsprodukte in Perchlorsäure ließ eine Reduktion des sechswertigen Plutoniums vermuten; so daß der erhaltene Niederschlag ein Chelat des fünfwertigen Plutoniums sein könnte, das in saurer Lösung zu Pu(III) und Pu(VI) disproportioniert. Zur Bestätigung dieser Vermutung wurde die Reaktion von sechswertigem Plutonium mit Oxinsulfonsäure (H_2OXS) untersucht, dabei entsteht kein Niederschlag und die Wertigkeit kann durch das Absorptionsspektrum bestimmt werden.

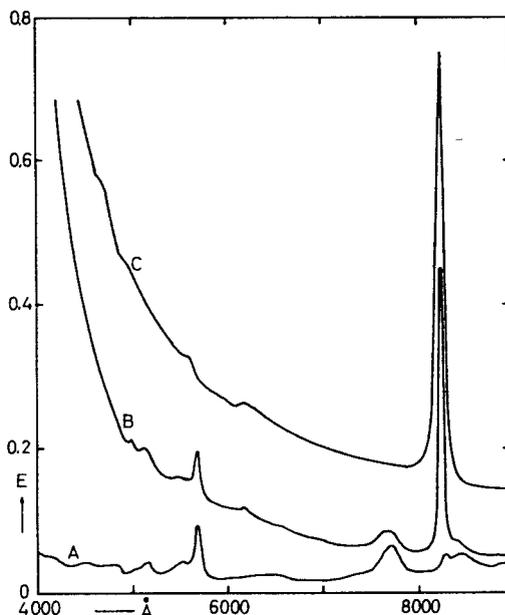


Abbildung 15 Absorptionsspektrum von Pu(VI) bei Gegenwart von H_2OXS
A) $[Pu(V)] = 3,7 \cdot 10^{-3}$ M, ohne H_2OXS
B) $[Pu(VI)] = 5,4 \cdot 10^{-3}$ M; $[H_2OXS] = 1 \cdot 10^{-2}$ M; pH = 2,3,
Reaktionsdauer 25 h
C) $[Pu(VI)] = 5,4 \cdot 10^{-3}$ M; $[H_2OXS] = 1 \cdot 10^{-2}$ M; pH = 1,0
Die Spektren sind um je $E = 0,1$ gegeneinander versetzt.

Die Abbildung 15 zeigt Absorptionsspektren einer Lösung, die Pu(VI) und H₂OXS enthält. Die Komponenten wurden bei pH 1 gemischt, ein Spektrum aufgenommen, sodann die Lösung auf pH 2,3 eingestellt und nach verschiedener Wartezeit jeweils wieder ein Spektrum aufgenommen. Diese Spektren ließen die Reduktion des sechswertigen Plutoniums am Verschwinden der Linien des Pu(VI) und am Auftreten der Linien des Pu(V) erkennen.

Qualitative Versuche zeigten, daß sechswertiges Plutonium bei pH 2,5 von folgenden Reagenzien innerhalb 24 h ganz oder teilweise reduziert wird: 8-Hydroxychinolinderivate, Phenol, Zitronensäure, 8-Aminochinolin, Arsenazo, Acetylaceton und Anilin. Keine Reduktion während dieser Zeit trat ein mit Essigsäure, Pikolinsäure und Chinaldinsäure. Die reduzierende Wirkung geht also von aliphatischen Oxyssäuren, phenolischen OH- und primären Aminogruppen aus.

Wie weitere Versuche ergaben, wird sechswertiges Neptunium durch dieselben Reagenzien wie sechswertiges Plutonium reduziert. Die Reduktion führt ebenfalls zur fünften Wertigkeitsstufe, findet aber schon bei niedrigeren pH-Werten statt. Der Einfluß des pH-Wertes auf die Reduktionsgeschwindigkeit ist in den beiden nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

2.4.1. Abhängigkeit der Reduktion des sechswertigen Neptuniums durch 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure von Reaktionszeit und pH-Wert

Die Untersuchungsmethode bestand in einer spektralphotometrischen Bestimmung des gebildeten Neptunium(V) nach verschiedenen Reaktionszeiten. Aus dem bekannten Neptuniumgehalt der Lösung konnte dann die Konzentration des sechswertigen Neptuniums zu jedem Zeitpunkt berechnet werden. In Abbildung 16 (s. S. 62) ist die Neptunium(VI)-konzentration als Funktion der Reaktionszeit aufgetragen.

Um aus den Meßkurven die Geschwindigkeitskonstante zu erhalten, war zunächst noch die Zahl der pro Mol H₂OXS reduzierten Mole des Metalles zu bestimmen. Dazu wurden Ansätze mit verschiedenem Verhältnis Np(VI) : H₂OXS gemacht und nach vollständiger Reaktion das gebildete fünfwertige Neptunium bestimmt. Auftragen der Menge des nicht reduzierten Neptuniums über dem Verhältnis $[\text{Np(VI)}]_{t=0} : [\text{H}_2\text{OXS}]_{t=0}$ ergab Abbildung 17 (s. S. 62). Bei Reaktionszeiten bis zu 25 Stunden reduziert demnach ein Mol H₂OXS drei Mole Np(VI).

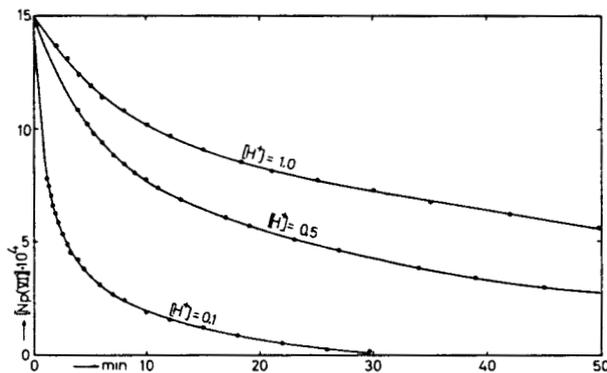


Abbildung 16 Reduktion von sechswertigem Neptunium durch 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure

$$\begin{aligned}
 [\text{Np(VI)}]_{t=0} &= 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}; & [\text{H}_2\text{OXS}]_{t=0} &= 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \\
 [(\text{NH}_4)_2\text{HClO}_4] &= 1,0 \text{ M}, & T &= 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}.
 \end{aligned}$$

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten dienten die folgenden Formeln:

- 1) $3 \text{ Np}^{\text{VI}} + \text{H}_2\text{OXS} \rightleftharpoons 3 \text{ Np}^{\text{V}} + \text{Oxydationsprodukte}$
- 2) $[\text{H}_2\text{OXS}]_t = [\text{H}_2\text{OXS}]_0 - 1/3 [\text{Np}^{\text{V}}]$
- 3) $R_c = -d[\text{Np(VI)}]/dt = k^1 \cdot [\text{Np(VI)}]_t^n \cdot [\text{H}_2\text{OXS}]_t$
- 4) $R_c = -\frac{d[\text{Np(VI)}]/dt}{[\text{H}_2\text{OXS}]_t} = k^1 \cdot [\text{Np(VI)}]_t^n$
- 5) $\lg R_c = \lg k^1 + n \cdot \lg [\text{Np(VI)}]$

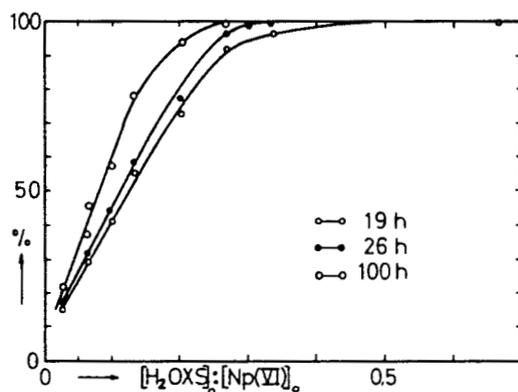


Abbildung 17 Anteil des reduzierten Np(VI) bei verschiedener Anfangsmenge an H₂OXS

Der Wert für $d[\text{Np(VI)}]/dt$ wurde aus den Kurven der Abbildung 16 abgelesen und dann R_c nach Gleichung 4 berechnet. Die graphische Darstellung des Resultats in Abbildung 18 ergibt nicht die erwartete Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung, sondern eine Proportionalität der Reduktionsgeschwindigkeit zur dritten Potenz der Np(VI)-Konzentration.

Die Unabhängigkeit dieses Ergebnisses von der Art der vorausgesetzten Reaktionsgleichung ließ sich durch Einsetzen der Zahlen 1,2 und 4 als Reaktionsstöchiometrie zeigen. Man erhält dabei stark gekrümmte Kurven, deren Steigung kontinuierlich von 3,0 auf etwa 2,3 abnimmt. Die Reduktionsversuche werden also durch Gleichung 3 bei Verwendung von $n = 3$ am besten beschrieben.

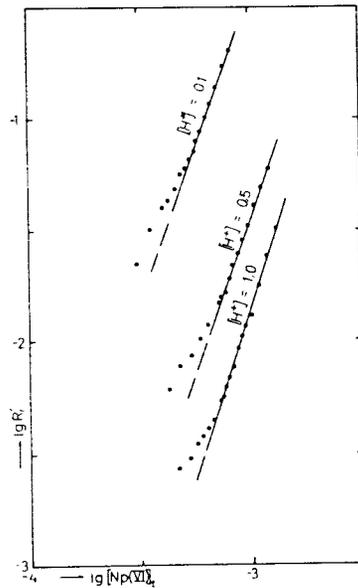


Abbildung 18 Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit des sechswertigen Neptuniums von der momentan vorhandenen Konzentration an Np(VI) ($\mu = 1,0$; $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$)

Die zum späteren Vergleich der Reduktionsgeschwindigkeiten von Neptunium und Plutonium dienenden Konstanten n und R_t^{\ddagger} sind in Tabelle 23 zusammengefaßt.

Tabelle 23 Konstanten der Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion:
 $3 \text{ Np(VI)} + \text{H}_2\text{OXS} \longrightarrow 3 \text{ Np(V)} + \text{Oxydationsprodukte.}$
 ($\mu = 1,0$; $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$)

| | | | |
|---|----------------------|---------------------|---------------------|
| Wasserstoffionenkonzentration Mol/l | 1,0 | 0,50 | 0,10 |
| Reaktionsordnung n | 3,00 | 2,90 | 2,80 |
| Reduktionsgeschwindigkeit R_c (min^{-1}) bei $[\text{Np(VI)}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ | $1,82 \cdot 10^{-3}$ | $5,9 \cdot 10^{-3}$ | $5,5 \cdot 10^{-2}$ |

2.4.2. Abhängigkeit der Reduktion des sechswertigen Plutoniums durch 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure von Reaktionszeit und pH-Wert

Die nach der in Abschnitt 2.4.1. beschriebenen Methode ausgewerteten Messungen ergaben die Abbildung 19.

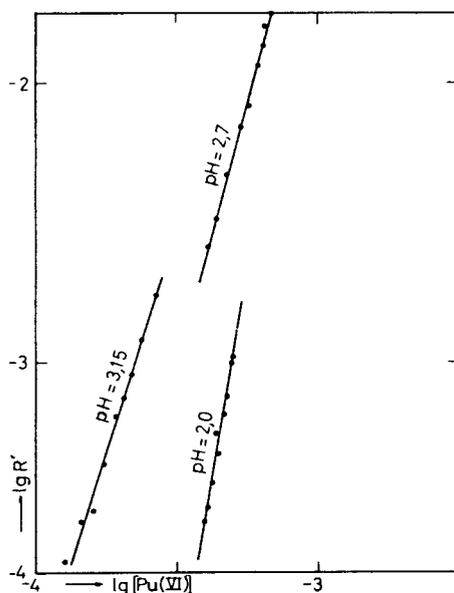
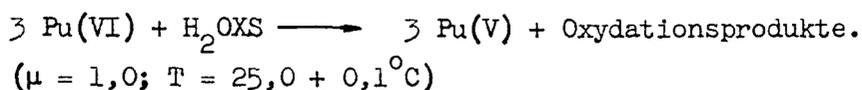


Abbildung 19 Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit des sechswertigen Plutoniums von der Konzentration an Pu(VI) ($\mu = 1,0$; $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$)

Sechswertiges Plutonium wird erst bei höheren pH-Werten als sechswertiges Neptunium reduziert. Die Reaktionsordnung, genauer gesagt der Exponent n in Gleichung 3, ist stark vom pH-Wert abhängig. Das ist auch beim Neptunium der Fall, aber nicht in so großem Ausmaß.

Die Konstanten der Geschwindigkeitsgleichung für Plutonium sind in Tabelle 24 zusammengestellt. Sie wurden für die beiden untersuchten Elemente bei derselben Metallkonzentration abgelesen.

Tabelle 24 Konstanten der Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion:



| | | | |
|--|---------------------|---------------------|----------------------|
| Wasserstoffionenkonzentration Mol/l | 0,010 | 0,0020 | 0,00071 |
| Reaktionsordnung n | 5,8 | 3,7 | 3,14 |
| Geschwindigkeitskonstante R_c^* (min^{-1}) bei [Pu(VI)] = $5,0 \cdot 10^{-4}$ M | $9,9 \cdot 10^{-4}$ | $5,2 \cdot 10^{-3}$ | $1,24 \cdot 10^{-2}$ |

2.4.3. Zusammenfassung und Diskussion der Reaktion sechswertigen Neptuniums und Plutoniums mit 8-Hydroxychinolin und seinen Derivaten

Sechswertiges Neptunium und Plutonium werden durch 8-Hydroxychinolin zu den betreffenden fünfwertigen Ionen reduziert. Auch viele andere, Hydroxyl- oder Aminogruppen enthaltende Reagenzien bewirken Reduktion. Darüber gibt es in der Literatur einige sich widersprechende Angaben. So stellten B.G. Harvey et al. (48) ein Oxinchelat des sechswertigen Plutoniums her, dem sie aufgrund einer Bestimmung des Metallgehaltes die Formel $\text{H}[\text{Pu}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{OX})_3]$ zuschreiben. Nach Abschnitt 2.3.2. handelt es sich aber bei dieser Verbindung um ein Chelat des fünfwertigen Plutoniums mit der Zusammensetzung $\text{PuO}_2(\text{OX})(\text{HOX})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1$ oder 2). I.K. Foreman und T.D. Smith untersuchten in zwei Arbeiten (50, 51) die Reaktionen aller Wertigkeitsstufen

des Plutoniums mit EDTA. Sie bestimmten die Stabilitätskonstante des Pu(VI)-EDTA-Chelates durch spektralphotometrische Messungen, das in der zweiten Veröffentlichung abgebildete Spektrum läßt aber nur fünfwertiges Plutonium erkennen. Die Reduktion des Pu(VI) durch EDTA wurde später von O.L. Kabanova et al. (52) beschrieben. Diese Autoren untersuchten auch die Kinetik der Reduktion, sie fanden eine Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung.

Die mit 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure als Reduktionsmittel ausgeführten Messungen der Kinetik ergaben, daß Np(VI) bei viel niedrigeren pH-Werten als Pu(VI) reduziert wird. Die Geschwindigkeit ist stark von der Metallkonzentration und dem pH-Wert der Lösung abhängig, das Zeitgesetz ist nicht von erster, sondern von etwa dritter Ordnung. Den Zusammenhang zwischen der Reduktionsgeschwindigkeit

$$R_c^t = \frac{d[\text{Me(VI)}]/dt}{[\text{H}_2\text{OXS}]_t}$$

und dem pH-Wert der Lösung bei gleicher Konzentration an Me(VI) zeigt Abbildung 20

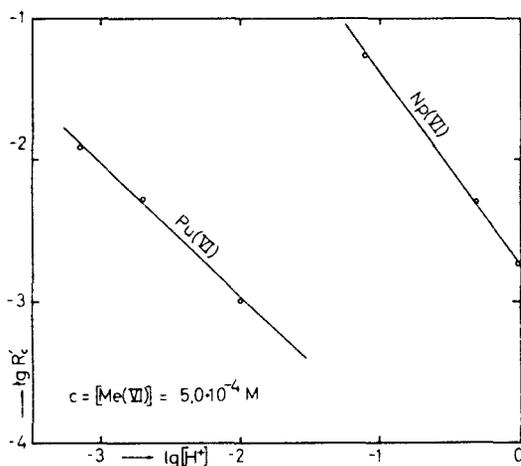


Abbildung 20 Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration ($\mu = 1,0$; $T = 25,0^\circ\text{C}$)

Die Reduktionsgeschwindigkeit ist danach in den untersuchten pH-Bereichen bei Plutonium proportional $[H^+]^{-0,95}$ und bei Neptunium proportional $[H^+]^{-1,4}$. Da R_c^* bei verschiedenen pH-Werten seine Abhängigkeit von der Konzentration an Me(VI) ändert, kann man aus den Werten keine "Geschwindigkeitskonstante" berechnen.

Die im Verhältnis zum Plutonium größere Reduktionsgeschwindigkeit des Neptuniums läßt sich mit seinem höheren Normalpotential erklären. Die Proportionalität der Reduktionsgeschwindigkeit zu $1/[H^+]^m$ ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß nicht das freie H_2OXS , sondern eine teilweise oder ganz dissoziierte Form des organischen Reagenzes reduzierend wirkt. Dieses erklärt auch, warum die Reduktion des Pu(VI) weniger vom pH-Wert abhängt. Würde nämlich die Reduktion vom Anion OXS^{2-} ausgehen, so müßte die pH-Abhängigkeit mit steigendem pH in dem Maße abnehmen, wie die Dissoziation der Säure zunimmt.

Die schon bei sehr niedrigen pH-Werten stattfindende Reduktion des Np(VI) durch organische Stoffe könnte mit einer der Gründe sein, die für die Verteilung des Neptuniums auf alle Prozeßströme beim Redoxprozeß verantwortlich sind.

3.

Experimenteller Teil

3.0. Arbeitstechnik und Strahlenschutz

Die verwendeten Isotope der untersuchten Transuranelemente sind außer Np-238 alle langlebige α -Strahler. Als Abschirmung genügt daher weniger als ein g/cm^2 Massenbelegung. Größere Aufmerksamkeit erforderte der Schutz vor Kontamination und Inkorporation, da die Transurane in dieser Hinsicht zu den gefährlichsten radioaktiven Substanzen gehören. Besonders gilt das für Plutonium, da es in den Knochen zurückgehalten wird (Biologische Halbwertszeit 127 Jahre) und so über das Rückenmark unmittelbar die Blutbildung schädigt.

Für die Versuche mit Milligrammengen der Transurane standen zwei Glove-Boxen zur Verfügung, die über Filter an eine Absauganlage angeschlossen waren. Extraktions- und Ionenaustauschversuche im Tracermaßstab konnten in normalen chemischen Abzügen ausgeführt werden. Die Aufarbeitung von bestrahltem Np-237 (zur Herstellung von Np-238) geschah wegen der hohen Dosisleistung - in 20 cm Abstand 200 mr/h - hinter einer 5 cm dicken Bleiwand.

3.1. Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien

Wegen des Auftretens mehrerer Wertigkeitsstufen bei den Elementen Neptunium bis Americium und infolge der leichten Veränderung der Wertigkeit durch chemische Reagenzien, durch die eigene α -Strahlung und durch Disproportionierung sind zur Darstellung einer bestimmten Wertigkeit besondere Methoden notwendig. Die in dieser Arbeit dazu benutzten Verfahren sind im folgenden beschrieben. Die Reinheitskontrolle der Wertigkeit erfolgte in allen Fällen durch Aufnahme der charakteristischen Absorptionsspektren. Stets wurde die für einen Versuch benötigte Menge des Transurans unmittelbar vor Versuchsbeginn auf die gewünschte Wertigkeit eingestellt.

3.1.1. Neptunium-237, Reinigung und Darstellung der einzelnen Wertigkeitsstufen

Das Neptunium wurde als $^{237}\text{NpO}_2$ (ca. 1 g) von USAEC bezogen. Eine Teillieferung der Substanz mußte wegen zu starken γ -Aktivität vor Gebrauch gereinigt werden, dies geschah nach einer von Maeck et al. (53) angegebenen Extraktionsmethode. Zur Darstellung der einzelnen Wertigkeiten wurden folgende Methoden verwendet:

Np(VI): Abrauchen des Dioxides mit Perchlorsäure

Np(V) : Reduktion einer Lösung von Np(VI) in 0,1 M HClO_4 mit Hydroxylamin. Ein Überschuß an Reduktionsmittel konnte, wenn nötig, durch Umfällen des Hydroxydes entfernt werden.

Np(IV): Reduktion einer Lösung von Np(V) in 1 M HCl durch mehrstündiges Erwärmen mit schwefliger Säure. Für die Extraktionsversuche, bei denen die Anwesenheit von Sulfit- oder Sulfationen stören würde, wurde Np(IV) nach Cohen (502) elektrolytisch in 1 M HClO_4 hergestellt.

Abbildung 22 enthält die Absorptionsspektren des vier- und fünfwertigen Neptuniums. Sechswertiges Neptunium besitzt in dem untersuchten Bereich keine diskreten Absorptionslinien.

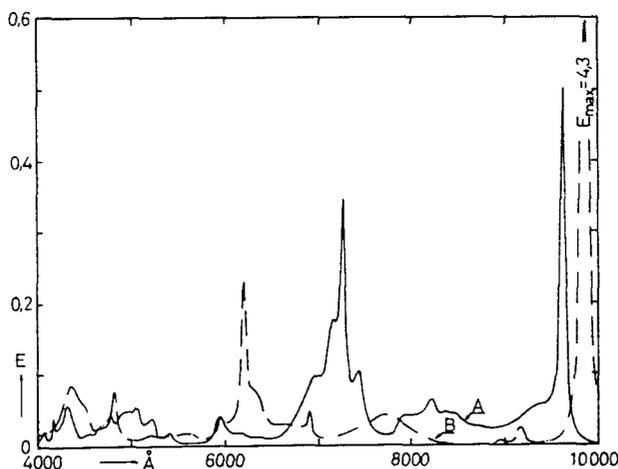


Abbildung 22 Absorptionsspektren von Neptunium

A) $[\text{Np(IV)}]$: 0,017 M in 1 N HClO_4

B) $[\text{Np(V)}]$: 0,011 M in 0,1 N HClO_4

3.1.2. Neptunium-238, Darstellung und Reinigung von Fremdaktivitäten

Zur radiometrischen Bestimmung von Verteilungskoeffizienten ist Np-237 wegen seiner langen Halbwertszeit ($2,2 \cdot 10^6$ a) wenig geeignet. Für diese Untersuchungen wurde durch Bestrahlen von $^{237}\text{NpO}_2$ im FR2 des Kernforschungszentrums Karlsruhe ^{238}Np hergestellt (1 bis 2 mg Oxyd, Bestrahlungszeit: 30 min, Fluss: 10^{13} n/cm²·sec). Das bestrahlte Oxyd wurde in HClO_4 gelöst und mittels eines Ionenaustauschverfahrens (54) gereinigt. Abbildung 23 ist ein γ -Spektrum des Gemisches $^{237}\text{Np} + ^{238}\text{Np}$.

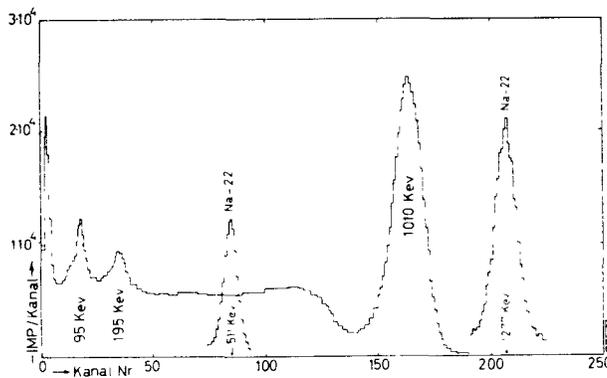


Abbildung 23 γ -Spektrum von Np-238

1 ml Lösung [$^{237}\text{Np} + ^{238}\text{Np}$] = $1 \cdot 10^{-3}$ M. Nuclear Data 130, 512 Kanal, 3 x 3 inch NaJ-Detektor.

Nach Vergleich mit den bekannten γ -Energien ist das so gereinigte Np-238 frei von Fremdaktivitäten. Die Bestimmung der Halbwertszeit ergab bei 2 Versuchen 46,0 und 46,5 h.

3.1.3. Reinigung von Plutonium und Darstellung der einzelnen Wertigkeitsstufen

Das Plutonium (Pu-239 mit 3,2 % Pu-240) lag als Abfalllösung früherer Versuche vor. Diese wurde konzentriert und dann das Plutonium als Peroxyd gefällt. Nach Lösen des Peroxydes mit 1 M HCl und Entfernen des gebildeten Chlors durch Erhitzen am Rückfluß lag eine salzsaure Lösung von Pu(III) vor. Bei dieser Behandlung wird aus dem Plutonium das nach $^{241}\text{Pu} \xrightarrow[\beta^-]{13,2 \text{ a}} ^{241}\text{Am}$

nachgebildete Americium entfernt. Das für radiometrische Messungen bestimmte Plutonium wurde jeweils kurz vor Gebrauch so gereinigt und die Abwesenheit von Am-241 papierchromatographisch (55) nachgewiesen. Zur Darstellung der einzelnen Wertigkeitsstufen wurden die folgenden Methoden verwendet:

Pu(III): Reduktion der sauren Lösung des Metalls mit SO_2 oder Hydroxylamin.

Pu(IV) : Abrauchen einer Plutoniumlösung mit Schwefelsäure, wobei quantitativ vierwertiges Plutonium entsteht. Diese Methode wurde bisher in der Literatur noch nicht beschrieben. Für Versuche, bei denen die Anwesenheit von Sulfationen stört, wurde Pu(IV) elektrolytisch nach E. Nebel (56) hergestellt.

Pu(V) : Reduktion einer Lösung von Pu(VI) mit der stöchiometrischen Menge NaJ bei pH 3,0 bis 3,5. Das hierbei gebildete Jod ließ sich sodann mit Chloroform entfernen. So dargestelltes Pu(V) ist bei pH 3 bis 5 etwa 30 Tage lang stabil.

Pu(VI) : Abrauchen einer salz- oder salpetersauren Plutoniumlösung mit Perchlorsäure.

Die Abbildung 24 (s. S. 72) zeigt die Absorptionsspektren der so hergestellte Wertigkeitsstufen.

3.1.4. Americium-241

Americium wurde in Form des reinen $^{241}\text{AmO}_2$ von der USAEC bezogen. Eine weitere Reinigung war nicht notwendig. Beim Lösen des Dioxides in Salzsäure erhält man direkt dreiwertiges Americium.

3.1.5. Chelatbildner und Reagenzien

Alle Reagenzien besaßen soweit erhältlich, p.a.-Qualität. Die Sulfonsäure- und Dihalogenderivate des Oxins wurden durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. Zur Reinheitsprüfung diente bei Halogenoxinen der Schmelzpunkt und bei den Sulfonsäuren die Bestimmung des Äquivalentgewichtes. Die für die Berechnung verwendeten physikalisch chemischen Konstanten der Chelatbildner sind in Tabelle 26 (s. S. 72) zusammengefaßt.

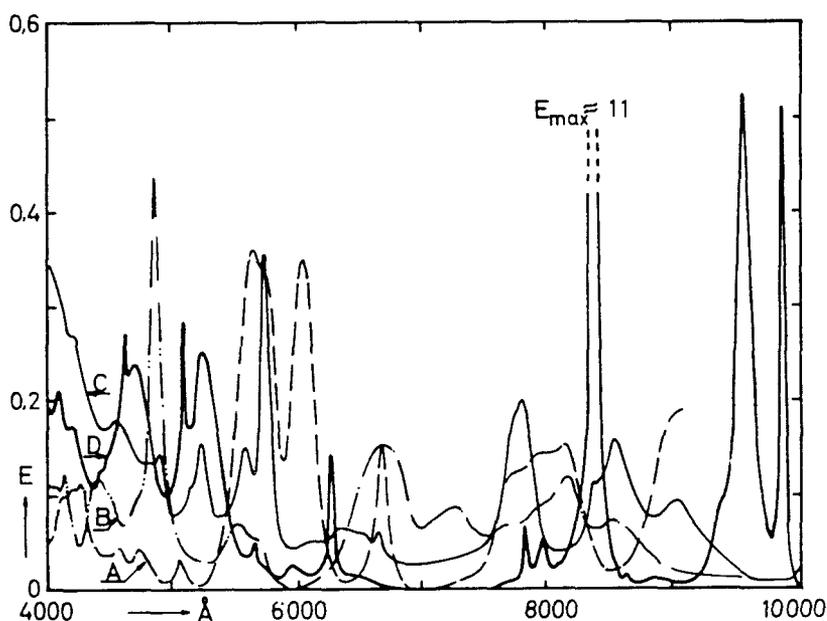


Abbildung 24 Absorptionsspektren von Plutonium

- A) Pu(III) : 0,011 M in 1 M HCl
- B) Pu(IV) : 0,004 M in 1 M H₂SO₄
- C) Pu(V) : 0,02 M, pH = 3,4
- D) Pu(VI) : 0,02 M in 1 M HClO₄

Tabelle 26 Physikalisch-chemische Konstanten der Chelatbildner

| | HOX | HDCO | H ₂ OXS | H ₂ JOS | |
|--|---|--|--------------------|--------------------|-------|
| Dissoziations- konstanten (25°C, μ = 0) | lgk _{1,0} : | 5,004 ± 0,06 | 2,887 | 4,092 | 2,514 |
| | lgk _{2,0} : | 9,658 ± 0,006 | 7,617 | 8,776 | 7,417 |
| Extraktionskonstante für Chloroform 0,1 M NH ₄ ClO ₄ 25,0 + 0,1°C | lgλ: | 2,66 ± 0,03 | 3,86 ± 0,06 | - | - |
| Literatur | 57 | 58; 21 | 59 | 59 | |
| Thermodynamische Werte für H ₂ OXS (119) | H ₁ ⁰ = 5,8±0,6 kcal/Mol H ₂ ⁰ = 2,8±0,6 " | S ₁ ⁰ = 20±2 cal/Mol·grad S ₂ ⁰ = 9±3 " | | | |

3.2. Meßeinrichtungen

Die pH-Meßapparatur bestand aus einem Knick pH-meter Typ 35 mit der Anzeigegenauigkeit $\pm 0,01$ pH, einer Glas-Kalomelelektrodenkette und einem auf $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ thermostatisierten, geschlossenen Meßgefäß. Die Eichung geschah mit ASTM-Puffern. Für potentiometrische Messungen diente eine Platin-Kalomeleinstabkette. Das Diffusionspotential dieser Kette wurde durch Messen des Fe(II)/Fe(III)-Potentials bestimmt.

3.2.2. Absorptionsspektren

Für spektralphotometrische Messungen war ein Cary Recording Spectrophotometer, Modell 14 vorhanden, dessen Meßprobenraum auf $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ thermostatisiert werden konnte. Die Messung radioaktiver Lösungen war mit einem besonderen Küvettenhalter möglich.

3.2.3. Radioaktivitätsmessungen

Als Zählgeräte standen zur Verfügung: für α -Messungen ein Tracermatic 4 der Firma Tracerlab mit ZnS-Szintillationsdetektor und für γ -Messungen ein Telefunken Meßplatz 610/4 mit NaJ-Szintillationsbohrlochdetektor.

Die α -Präparate wurden durch Eindampfen der Lösung auf 30 mm-Edelstahlplättchen und Glühen der Plättchen in einem elektrischen Spiegelbrenner hergestellt. Das bei solchen Versuchen als Elektrolyt verwendete Ammoniumperchlorat zersetzt sich dabei vollkommen, so daß rückstandsfreie Präparate erhalten werden.

Die γ -Aktivität wurde durch Messen der Substanzlösung in Bohrlochröhrchen bestimmt. Als Bezugsmedium diente 0,1 M NaClO_4 , andere wässrige Phasen waren auf diese Konzentration zu verdünnen. Bei Messung von Am-241 in Chloroformphase tritt, infolge der gegenüber Wasser höheren Dichte des CHCl_3 , größere Absorption der Strahlung im Lösungsmittel auf. Der durch Messen derselben Aktivität in Chloroform und Wasser bestimmte Korrekturfaktor hat den Wert 1,15.

3.3. Analytische Verfahren

3.3.1. Bestimmung der Metalle

Der Metallgehalt der Chelate wurde zumeist durch Verglühen der Präparate im Platintiegel bestimmt. Bei allen drei Metallen entsteht dabei das Dioxyd, das als solches gewogen werden kann. Die für eine Bestimmung verwendete Menge betrug 2 bis 5 mg MeO_2 . Einige Präparate wurden zur Kontrolle in Salzsäure gelöst, mit SO_2 reduziert und nach Fällung des Hydroxyds ebenfalls Dioxid verglüht. Diese Methode diente auch zur Analyse von Lösungen. In Präparaten mit fünfwertigem Neptunium war eine schnelle Bestimmung des Metallgehaltes durch Messen der Extinktion bei 9803 \AA ($E = 392$) möglich.

Gehaltsbestimmungen durch Aktivitätsmessung wurden nur für die Löslichkeitsuntersuchungen benutzt. Die Eichung der Meßeinrichtung ergab pro Mol bei

| | | |
|------------|----------------------|----------------------------|
| Plutonium: | $7,60 \cdot 10^{12}$ | α -Impulse pro min |
| Neptunium: | $5,12 \cdot 10^{10}$ | α -Impulse pro min |
| Americium: | $4,27 \cdot 10^{14}$ | γ -Impulse pro min. |

3.3.2. Bestimmung der Liganden

Diese ließen sich in einfacher Weise spektralphotometrisch bestimmen. Dazu wurde eine geeignete Menge des Präparates mit 2N HClO_4 gelöst, auf 10,00 bzw. 25,00 ml verdünnt und die Extinktion dieser Lösung bei der Wellenlänge des längstwelligen Absorptionsmaximums gemessen. Die angewandten Oxinderivate befolgen das Beer'sche Gesetz von $E = 0,2$ bis $E = 1,2$. Zur Berechnung des Gehaltes dienten die Extinktionskoeffizienten der Tabelle 27.

Tabelle 27 Extinktionskoeffizienten der benutzten Chelatbildner

| Stoff | HOX | HMOX | HMCO | HDCO | HDBO | HCJO |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\lambda_{\text{max}}(\text{\AA})$ | 3570 | 3450 | 3780 | 3700 | 3680 | 3680 |
| E | 1680 | 1700 | 2160 | 2380 | 2580 | 2660 |

3.4. Präparative Versuche

1) Normale Oxinate der drei- und vierwertigen Transuranelemente

Zur Darstellung von $\text{Pu}(\text{OX})_4$ wurde zu einer Lösung von $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol HOX in 50 ml 0,1 M Na-Acetatlösung bei pH 4,5 bis 4,9 unter dauerndem starkem Rühren langsam eine Lösung von $0,536 \cdot 10^{-4}$ Mol Pu(IV) in 1 M H_2SO_4 zugetropft (Dauer ca. 1 h). Die Mischung wurde unter weiterem Rühren auf 50-60°C erwärmt, nach dem Abkühlen auf 30° abgesaugt und der Niederschlag 3 mal mit je 10 ml 70° warmen Wasser und 2 mal mit je 5 ml 20 %igem Aceton ausgewaschen. Die Ausbeute nach 24 h Trocknen im Vakuumexsiccator über P_2O_5 betrug 99 % der Theorie (43,2 mg).

Nach diesem Verfahren ließen sich ferner darstellen: $\text{Am}(\text{OX})_3$: pH 5,5 bis 6,5; $\text{Pu}(\text{OX})_3$: pH 7,2 unter O_2 -Ausschluß; $\text{Np}(\text{OX})_4$: pH 4,5 bis 5,0; basisches Neptunium(IV)-methyloxinat : pH 6,0 bis 6,7; $\text{PuO}_2(\text{OX})(\text{HOX})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: pH 6,0 bis 7,0; basisches Plutonium(IV)-methyloxinat : pH 6,0 bis 7,0.

2) Chelatverbindungen der halogenhaltigen Oxinderivate

Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Chelatbildner in Wasser mußte die unter 1 beschriebene Arbeitsweise etwas abgeändert werden. Es war erforderlich, nur einen möglichst geringen Reagenzüberschuß anzuwenden und die Lösung mußte zu Beginn des Versuches 20 bis 70 % Dioxan enthalten. Das Auswaschen erfolgte mit 50 ml 70-80° warmem, 30 %igem Dioxan. Diese Behandlung war notwendig, um den Überschuß an Reagenz aus dem Präparat zu entfernen, die Ausbeute sank dadurch zum Teil auf 80 bis 90 % der Theorie.

$\text{Am}^{\text{III}}(\text{MCO})_3$: pH 5,1 bis 5,9, 30 % Dioxan; $\text{Am}^{\text{III}}(\text{DCO})_3$: pH 5,7 bis 6,0, 65 % Dioxan; $\text{Me}^{\text{IV}}(\text{MCO})_4$: pH 4,0 bis 4,5, 30 % Dioxan; $\text{Me}^{\text{IV}}(\text{DCO})_4$: pH 4,3 bis 4,6, 55 % Dioxan; $\text{Me}^{\text{IV}}(\text{DBO})_4$: pH 4,2 bis 4,7, 65 % Dioxan; $\text{Me}^{\text{IV}}(\text{CJO})_4$: pH 3,7 bis 4,2, 75 % Dioxan; $\text{PuO}_2(\text{MCO})(\text{HMCO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: pH 6,1 bis 6,8, 30 % Dioxan; $\text{Pu}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{DCO})(\text{HDCO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: pH 5 bis 6, 55 % Dioxan.

3) Oxinchelate der fünfwertigen Transuranelemente

$\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Eine Lösung, die $5 \cdot 10^{-5}$ Mol Np^{V} und $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol HOX in 25 ml 0,1 M NH_4ClO_4 enthielt, wurde mit Ammoniak auf pH 6,5 eingestellt und nach vierstündigem Rühren der gebildete gelbe Niederschlag

abgesaugt. Nach Auswaschen mit 20 ml Wasser von 70°C und 20 ml 50 %igem Methanol betrug die Ausbeute des über P_2O_5 im Vakuumexsiccator getrockneten Präparates; 15,1 mg = 67 % d. Theorie.

Dieselbe Arbeitsweise ergab die Verbindungen $NpO_2(MOX)(HMOX) \cdot xH_2O$ und $PuO_2(MOX)(HMOX) \cdot H_2O$. Wegen der größeren Löslichkeit dieser Substanzen, konnte nur mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen werden.

4) Tetraphenylarsonium-dioxinatoneptunat(V)

Eine Lösung von $5 \cdot 10^{-4}$ Mol HOX in 35 ml Wasser wurde mit konz. Ammoniak alkalisch gemacht und bei pH 10,3 bis 10,4 unter starkem Rühren $5 \cdot 10^{-5}$ Mol Np(V) in 5 ml 0,1 M HCl zugegeben. Das gebildete Anion $NpO_2(OX)_2^{--}$ konnte dann mit einer Lösung von 100 mg TPA-Chlorid in 5 ml Wasser ausgefällt werden. Ausbeute nach Filtrieren, Waschen mit 1 ml 50 %igem Methanol und Trocknen über P_2O_5 : 15,8 mg = 34 % d. Theorie.

5) Darstellung von $Np(MOX)_4$ durch Unterwasserschmelze

20 mg durch Fällung aus wässriger Lösung erhaltenes basisches Neptunium(IV)-methyloxinat wurden mit 1 g HMOX und 5 ml Wasser unter magnetischem Rühren im Wasserbad 4 h auf 100°C erhitzt. Aus dem beim Erkalten gebildeten Regulus konnte das überschüssige HMOX bei der Temperatur siedenden Wassers und einem Druck von 5 Torr absublimiert werden. Nach 2 mal 8 Stunden blieb das reine $Np(MOX)_4$ als gelbe, nadel-förmig kristallisierte Substanz zurück.

3.5. Ionenaustauschversuche

1) Allgemeine Arbeitsweise

Die wässrige Phase, die das Metall und den Chelatbildner in 0,10 M NH_4ClO_4 -Lösung enthielt, wurde mit konz. Ammoniak auf den gewünschten pH-Wert eingestellt. Sieben Zentrifugengläser, je 10,00 ml wässrige Phase und $200,0 \pm 0,2$ mg Dowex 50-X8 (50-100 mesh, Ammoniumform) enthaltend, konnten gleichzeitig in einem Wasserbad bei 25,0°C magnetisch gerührt werden. Die zur Gleichgewichtseinstellung notwendige Zeit betrug 1 h. Nach Phasentrennung durch Zentrifugieren wurden die Proben für die radiometrische Gehaltsbestimmung entnommen und vom

Rest der wässrigen Phase der pH-Wert bestimmt. Die insgesamt vorhandene Metallmenge ergab sich durch Aktivitätsmessung der ursprünglichen wässrigen Phase.

Der Verteilungskoeffizient berechnet sich nach der folgenden Formel:

$$q = \frac{A_o - A_w}{A_w} \cdot \frac{V_w}{m_H}$$

Darin bedeuten: A_o = die Aktivität (in Impulse/ml·min) der wässrigen Phase vor dem Ionenaustausch, A_w = die Aktivität der wässrigen Phase nach Gleichgewichtseinstellung, V_w = das Volumen der wässrigen Phase in cm^3 und m_H = das Gewicht des bei 105° getrockneten Harzes in Gramm.

- 2) Ionenaustauschversuche mit 5-wertigem Neptunium bei Gegenwart von H_2OXS und H_2JOS

Die Austauschversuche ließen sich mit $^{237}\text{Np(V)}$ -Lösungen, denen ^{238}Np zugesetzt war (s. 3.1.2.), besonders einfach durchführen. Das in Gewichtsmengen vorhandene $^{237}\text{Np(V)}$ erlaubte die spektralphotometrische Kontrolle der Wertigkeit, das ^{238}Np die bequeme radiometrische Bestimmung des Verteilungskoeffizienten durch Messen der γ -Strahlung nach Abschnitt 3.2.3. Die Mittelwerte aus sechs Aktivitätsmessungen der wässrigen Phase vor der Gleichgewichtseinstellung und aus je zwei Messungen nach Einstellung des Gleichgewichtes dienten zur Berechnung der Verteilungskoeffizienten. Das Probenvolumen war stets 1,00 ml.

Das Ergebnis des Versuches bei Abwesenheit von Chelatbildner ist:

$[\text{Np(V)}] = 5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, ohne organisches Reagenz. (pH,q) = 2.37, 20.7; 3.33, 21.4; 3.99, 21.6; 5.99, 22.1

Mittelwert von pH 3,3 bis pH 6,0 q = 21,5

Die Verteilungskoeffizienten der Versuche bei Gegenwart von Chelatbildner sind in Abbildung 10 a enthalten.

- 3) Ionenaustauschversuche mit 5-wertigem Plutonium bei Gegenwart von H_2OXS und H_2JOS

Zur Herstellung der wässrigen Phase wurde jeweils 1 ml einer nach 3.1.3. hergestellten Pu(V) -Stammlösung ($1,4 \cdot 10^{-3}$ M) angewandt, die spektralphotometrisch auf Abwesenheit anderer Wertigkeitsstufen des Plutoniums

geprüft worden war. Die Pu(V)-haltigen Lösungen hatten stets einen pH-Wert über 3,5, um Disproportionierung zu vermeiden. Zur radio-metrischen Bestimmung dienten je drei 100 μ l-Proben der wässrigen Phase. Wegen der großen Unterschiede dieser Aktivitätsbestimmungen, sind die mit jedem Aktivitätswert berechneten Verteilungskoeffizienten aufgeführt. Die Größe A_0 ist der Mittelwert von 6 Messungen, die Standardabweichung dieses Mittelwertes beträgt ± 1 %. Die Resultate sind in Abbildung 10 b enthalten.

3.6. Extraktionsversuche

Das Phasengemisch bestand aus 10,0 ml einer wässrigen Phase, die das untersuchte radioaktive Metall in Tracermengen enthielt und 10,0 ml einer Chloroformlösung des Chelatbildners. Um eine möglichst konstante Versuchstemperatur einzuhalten, wurden je sieben, das Phasengemisch enthaltende Fläschchen drei mal abwechselnd 10 min in ein Wasserbad von $25,0^{\circ}$ gestellt und dann 10 min von Hand geschüttelt. Die Temperatur des Fläschcheninhaltes ist damit auf $25,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten. Das verwendete p.a.-Chloroform enthielt zur Stabilisierung ca. 1 % Äthanol, dieses ließ sich durch Schütteln mit Wasser entfernen. Nach Phasentrennung durch kurzes Zentrifugieren der Fläschchen, wurde aus beiden Phasen Proben zur radiometrischen Bestimmung des Verteilungskoeffizienten entnommen und im Rest der wässrigen Phase der pH-Wert bestimmt. Der Verteilungskoeffizient ist der Quotient aus der Aktivität der organischen und der wässrigen Phase.

Bei einigen Messungen mit besonders hohem pH-Wert der wässrigen Phase, enthielt diese vor Zugabe des Transurans eine kleine Menge Chelatbildner, wodurch die Bildung von Hydrolyseprodukten verhindert werden sollte.

1) Extraktionsversuche mit Neptunium

Die Bestimmung des Neptuniumgehaltes beider Phasen geschah durch Messen der γ -Aktivität von Np-238 (s. auch 3.5.2.). Bei der Extraktion von vierwertigem Neptunium zeigte sich, daß die wässrige Phase nach der Extraktion stets einen Anteil fünfwertiges Neptunium enthielt. Zur Bestimmung des Verteilungskoeffizienten wurde daher die wässrige Phase mit demselben Volumen 0,5 M TTA in Xylol extrahiert und die Aktivität dieser Lösung zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten benutzt. Unter den beschriebenen Bedingungen

($0 \leq \text{pH} \leq 5$) beträgt der Verteilungskoeffizient des Np(IV) etwa 10^4 , so daß mit diesem Verfahren alles vierwertige Neptunium der wässrigen Phase erfaßt wird.

Bei den Extraktionsversuchen mit fünfwertigem Neptunium bei Gegenwart von Tetraphenylarsoniumchlorid wurde der wässrigen Phase vor Beginn der Extraktion die für 0,1 Mol/l benötigte Menge TPACl zugesetzt.

2) Extraktionsversuche mit Plutonium

Der Plutoniumgehalt beider Phasen ergab sich durch Bestimmung der α -Aktivität in je 0,100 ml der Lösung. Da vierwertiges Plutonium in Perchloratmedium zu schnell disproportioniert, um ausreichende Zeit zur Einstellung des Gleichgewichtes zwischen beiden Phasen zu lassen, mußten diese Versuche mit Chloridmedium durchgeführt werden, in dem keine schnelle Disproportionierung stattfindet.

Die Extraktion des fünfwertigen Plutoniums geschah normalerweise, wie alle anderen Verteilungsmessungen, mit Tracermengen, die eine bequeme Bestimmung des Extraktionskoeffizienten erlauben. Bei einigen Versuchen, die mit makroskopischen Plutoniumkonzentrationen ausgeführt wurden, trat in der wässrigen Phase bei höheren pH-Werten ein Niederschlag auf. In diesen Fällen mußte, zur Vermeidung von Verlusten, die wässrige Phase direkt im Extraktionsfläschchen hergestellt und auf den gewünschten pH-Wert eingestellt werden.

3) Extraktionsversuche mit Americium

Der Americiumgehalt wurde durch γ -Zählen von je 1,00 ml beider Phasen bestimmt. Infolge der großen Neigung des Am bei pH 4-7 an den Wänden der Glasmeßgefäße adsorbiert zu werden, mußten die zum Abfüllen verwendeten Pipetten 5 bis 7 mal mit der abzumessenden Lösung vorgespült werden.

3.7. Photometrische Titration

5,00 ml einer Lösung von Np(V) in 0,1 M HClO_4 und 5,00 ml 0,100 M NaHOXS-Lösung wurden bei der betreffenden Meßtemperatur in einem 50 ml Meßkolben mit 0,1 M NaClO_4 -Lösung zur Marke aufgefüllt. Zur Einstellung anderer Ionenstärken war ein Teil der 0,1M NaClO_4 -Lösung durch Wasser oder 1 M NaClO_4 zu ersetzen. Nach Einfüllen der so hergestellten Lösung in das Titriergefäß

erfolgte die Titration durch Zugabe von kleinen Volumina ($\leq 0,005$ ml) 7 M Natronlauge unter Rühren und pH-Messung. Bei den vorgesehenen pH-Werten wurde mit einer Pipette ein Teil der Lösung in eine Küvette gefüllt und das Absorptionsspektrum aufgenommen. Nach Zurückgabe des Küvetteninhaltes in das Titriergefäß konnte die Titration fortgesetzt werden. Durch Verwendung stets derselben Pipette und Küvette während eines Versuches wird eine Verdünnung oder ein Verlust der Titrationslösung vermieden. Gleiche Zusammensetzung der Lösung in dem Titrationsgefäß und der Küvette ließ sich durch mehrmaliges hin- und herpipettieren erreichen. Eine weitere Kontrolle der gleichen Lösungszusammensetzung war dadurch gegeben, daß die im Titrationsgefäß befindliche Lösung vor Entnahme und nach Wiederezugabe der Meßprobe denselben pH-Wert aufweisen mußte. Da das Komplexeleichgewicht temperaturabhängig ist, war der Küvettenraum des Spektrographen auf die jeweilige Meßtemperatur thermostatisiert.

Eine vollständige Titration erforderte die Zugabe von etwa 0,3 ml 7 M NaOH. Die dadurch eintretende Verdünnung ist kleiner als 0,5 % und konnte daher bei der Berechnung vernachlässigt werden.

Aus den erhaltenen Absorptionsspektren konnten die Wellenlängen der 3 Linienmaxima bestimmt und dann die Extinktion bei diesen drei Wellenlängen abgelesen werden.

Eine wichtige Voraussetzung zur Berechnung der Stabilitätskonstanten aus den spektralphotometrischen Daten ist die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes. Versuche mit verschiedenen Konzentrationen und Schichtdicken ergaben, daß von $2,5 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$ Mol Np(V)/l die Extinktion der 9803 \AA Linie der Konzentration proportional ist. Der Extinktionskoeffizient nimmt aber mit steigender Schichtdicke ab, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| | | | |
|-----------------------------|-----|-----|-----|
| Schichtdicke mm: | 10 | 20 | 50 |
| $\epsilon_{\text{Np(V)}}$: | 392 | 380 | 355 |

Bei dem Versuch mit HOX wurden 5 cm-Küvetten verwendet, in allen anderen Fällen 1 cm-Küvetten.

Die Ergebnisse der Versuche mit Np(V) + H₂OXS bei 16° und mit Np(V) + HOX bei 25°C sind in Abbildung 12 und 14 enthalten, die der anderen Versuche sind nachstehend angeführt.

1) [Np(V)] = 2,26·10⁻³ M; [H₂OXS] = 1,00·10⁻² M; T = 25,0 ± 0,2°C;
μ = 0,050 M (Na,H)ClO₄; Schichtdicke = 10,0 mm; λ₁ = 9805 Å;
λ₂ = 9891 Å. (E₁, E₂, E₃, pH):

0.888, 0.070, 0.015, 3.000 ; 0.850, 0.140, 0.022, 3.990 ;
0.825, 0.169, 0.025, 4.130 ; 0.764, 0.213, 0.029, 4.260 ;
0.645, 0.321, 0.048, 4.520 ; 0.582, 0.380, 0.060, 4.640 ;
0.511, 0.442, 0.073, 4.780 ; 0.422, 0.516, 0.098, 4.945 ;
0.329, 0.620, 0.144, 5.125 ; 0.250, 0.658, 0.191, 5.300 ;
0.188, 0.668, 0.250, 5.500 ; 0.137, 0.643, 0.338, 5.695 ;
0.100, 0.594, 0.425, 5.885 ; 0.079, 0.530, 0.506, 6.065 ;
0.060, 0.458, 0.602, 6.260 ; 0.046, 0.388, 0.680, 6.440 ;
0.040, 0.305, 0.773, 6.700 ; 0.032, 0.240, 0.841, 6.975 ;
0.028, 0.181, 0.902, 7.315 ; 0.027, 0.151, 0.950, 7.780 ;
0.027, 0.135, 0.962, 8.080 ; 0.025, 0.131, 0.971, 8.310 ;
0.025, 0.129, 0.974, 8.520 ;

2) [Np(V)] = 2,270·10⁻³ M; [H₂OXS] = 1,00·10⁻² M; T = 25,0 ± 0,2°C;
μ = 0,50 M (Na,H)ClO₄; Schichtdicke = 10,0 mm; λ₁ = 9803 Å; λ₂ = 9891 Å;
λ₃ = 9985 Å. (E₁, E₂, E₃, pH):

0.890, 0.062, 0.012, 2.425 ; 0.848, 0.145, 0.022, 3.810 ;
0.746, 0.218, 0.033, 4.085 ; 0.611, 0.339, 0.059, 4.350 ;
0.533, 0.432, 0.088, 4.490 ; 0.432, 0.512, 0.125, 4.650 ;
0.350, 0.565, 0.168, 4.790 ; 0.279, 0.594, 0.217, 4.940 ;
0.196, 0.599, 0.301, 5.150 ; 0.142, 0.567, 0.388, 5.340 ;
0.098, 0.508, 0.487, 5.540 ; 0.073, 0.441, 0.571, 5.730 ;
0.049, 0.338, 0.396, 6.040 ; 0.040, 0.260, 0.773, 6.330 ;
0.030, 0.135, 0.843, 6.640 ; 0.028, 0.152, 0.883, 7.005 ;
0.027, 0.127, 0.912, 7.530 ; 0.025, 0.113, 0.920, 8.140 ;

3) $[\text{Np(V)}] = 2,39 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{OXS}] = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $T = 16,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$;
 $\mu = 0,10 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; Schichtdicke = 10,0 mm; $\lambda_1 = 9803 \text{ \AA}$;
 $\lambda_2 = 9891 \text{ \AA}$; $\lambda_3 = 9985 \text{ \AA}$. (E_1, E_2, E_3, pH):

0.914, 0.071, 0.010, 3.660 ; 0.785, 0.203, 0.028, 4.070 ;
0.710, 0.271, 0.037, 4.185 ; 0.617, 0.361, 0.053, 4.350 ;
0.528, 0.442, 0.072, 4.510 ; 0.453, 0.505, 0.098, 4.650 ;
0.402, 0.540, 0.116, 4.735 ; 0.382, 0.559, 0.122, 4.790 ;
0.355, 0.537, 0.138, 4.830 ; 0.288, 0.608, 0.171, 4.970 ;
0.220, 0.630, 0.222, 5.130 ; 0.166, 0.727, 0.283, 5.300 ;
0.136, 0.608, 0.331, 5.400 ; 0.108, 0.582, 0.380, 5.520 ;
0.088, 0.539, 0.437, 5.655 ; 0.072, 0.496, 0.504, 5.800 ;
0.056, 0.442, 0.537, 5.940 ; 0.050, 0.411, 0.608, 6.030 ;
0.040, 0.342, 0.680, 6.230 ; 0.030, 0.283, 0.740, 6.410 ;
0.023, 0.240, 0.768, 6.575 ; 0.021, 0.197, 0.138, 6.815 ;
0.019, 0.168, 0.862, 7.030 ; 0.017, 0.116, 0.112, 7.890 ;
0.015, 0.109, 0.913, 8.390 .

4) $[\text{Np(V)}] = 2,39 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{OXS}] = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $T = 32,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$;
 $\mu = 0,1 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; Schichtdicke = 10,00; $\lambda_1 = 9803 \text{ \AA}$;
 $\lambda_2 = 9891 \text{ \AA}$; $\lambda_3 = 9986 \text{ \AA}$. (E_1, E_2, E_3, pH):

0.946, 0.063, 0.012, 3.315 ; 0.921, 0.100, 0.015, 3.710 ;
0.901, 0.117, 0.017, 3.860 ; 0.862, 0.160, 0.022, 4.030 ;
0.811, 0.204, 0.027, 4.170 ; 0.751, 0.265, 0.036, 4.320 ;
0.688, 0.330, 0.047, 4.470 ; 0.675, 0.347, 0.052, 4.495 ;
0.612, 0.411, 0.066, 4.605 ; 0.543, 0.470, 0.082, 4.730 ;
0.472, 0.532, 0.104, 4.865 ; 0.388, 0.594, 0.139, 5.010 ;
0.318, 0.635, 0.172, 5.150 ; 0.242, 0.661, 0.232, 5.330 ;
0.175, 0.653, 0.300, 5.530 ; 0.132, 0.622, 0.378, 5.700 ;
0.093, 0.556, 0.481, 5.920 ; 0.073, 0.488, 0.570, 6.110 ;
0.055, 0.415, 0.652, 6.305 ; 0.047, 0.350, 0.719, 6.485 ;
0.040, 0.290, 0.787, 6.690 ; 0.033, 0.240, 0.839, 6.890 ;
0.033, 0.211, 0.875, 7.085 ; 0.028, 0.168, 0.917, 7.400 ;
0.027, 0.135, 0.948, 8.030 ; 0.027, 0.130, 0.955, 8.520 ;
0.026, 0.121, 0.955, 9.005 ;

5) $[\text{Np(V)}] = 1.94 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{JOS}] = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $T = 25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$;
 $\mu = 0,1 \text{ M (Na,H)ClO}_4$; Schichtdicke = 10,0 mm; $\lambda_1 = 9803 \text{ \AA}$;
 $\lambda_2 = 9891 \text{ \AA}$; $\lambda_3 = 9976 \text{ \AA}$. (E_1 , E_2 , E_3 , pH):

0.760, 0.055, 0.010, 2.090 ; 0.734, 0.088, 0.016, 2.930 ;
0.701, 0.112, 0.021, 3.210 ; 0.629, 0.179, 0.041, 3.550 ;
0.548, 0.242, 0.070, 3.800 ; 0.448, 0.304, 0.123, 4.030 ;
0.317, 0.360, 0.224, 4.301 ; 0.220, 0.374, 0.338, 4.440 ;
0.189, 0.371, 0.378, 4.610 ; 0.130, 0.347, 0.478, 4.755 ;
0.103, 0.327, 0.539, 4.405 ; 0.061, 0.258, 0.676, 5.200 ;
0.042, 0.196, 0.777, 5.510 ; 0.034, 0.146, 0.853, 6.050 ;
0.031, 0.127, 0.884, 7.060 ; 0.030, 0.125, 0.892, 8.060 .

3.8: Potentiometrische Titration

In das geschlossene Titriergefäß wurde die zu untersuchende Lösung eingefüllt, pH- und Redoxmeßkette durch entsprechende Normalschliffbohrungen eingeführt und dann 2 bis 3 Stunden mit Reinstargon gespült. Eine Titration besteht in sukzessiven Zugaben kleiner Portionen 0,1 M NaOH und Ablesungen des pH-Wertes und der EMK. Die Einstellung eines konstanten EMK-Wertes dauerte bei niederen pH-Werten etwa 5 min, bei hohen bis zu 2 Stunden. Bei der Konzentrationsberechnung muß die Volumvergrößerung durch die zugegebene Natronlauge berücksichtigt werden. Das Diffusionspotential der Redoxmeßkette konnte aus einer Messung des Fe(II)/Fe(III)-Potentials und aus den Literaturwerten dieses Potentials erhalten werden.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 1 und Tabelle 8 enthalten.

3.9. Untersuchung der Reduktionskinetik des sechswertigen Neptuniums und Plutoniums

Die vorgesehenen Mengen H_2OXS_4 , NaClO_4 und HClO_4 wurden in einem 10 ml Meßkolben auf 7,8 ml verdünnt und dann auf $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ thermostatisiert. Dann wurden 2,00 ml der Me(VI)-Lösung zugegeben, mit 1 M NaClO_4 oder HClO_4 zur Marke aufgefüllt, 5 mal umgeschüttelt, eine Stoppuhr gestartet, die Lösung in eine Küvette gefüllt und zur Messung gebracht. Alle Gefäße und Lösungen mußten, um schnellstes Arbeiten zu ermöglichen, vor Versuchsbeginn thermostatisiert und bereitgestellt sein. Zur Messung der Extinktion wurde jedesmal ein kleiner Wellenlängenbereich (30 \AA) abgefahren und bei Durchlaufen des Maximums die Zeit abgelesen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 16, 18 und 19 enthalten.

Zusammenfassung

Es wurden die Reaktionen aller Wertigkeitstufen der Transuranelemente Neptunium, Plutonium und Americium mit Chelatbildnern vom Typ des 8-Hydroxychinolins untersucht. Folgende Derivate der Stammsubstanz (C_9H_7NO) sind verwendet worden:

| Kurzbezeichnung | HOX | HMOX | HMCO | HDCO | HDBO | HCJO | H ₂ OXS | H ₂ JOS |
|-----------------|-----|-----------------|------|------|------|------|--------------------|--------------------|
| Substituent in | | | | | | | | |
| 2-Stellung | H | CH ₃ | H | H | H | H | H | H |
| 5-Stellung | H | H | Cl | Cl | Br | Cl | SO ₃ H | SO ₃ H |
| 7-Stellung | H | H | H | Cl | Br | J | H | J |

1. Chelatverbindungen des Pu(III) und Am(III).

Durch Fällung aus wässriger Lösung entstehen die Verbindungen Pu(OX)₃, Am(OX)₃, Am(MCO)₃ und Am(DCO)₃. Die Plutoniumverbindung ist nur bei vollständigem Sauerstoffausschuß erhältlich. Am(OX)₃ ist in organischen Lösungsmitteln schwer löslich (10^{-4} Mol/l), die Löslichkeit der halogenierten Chelate ist größer. Am(III) wird aus wässriger Lösung durch HOX/CHCl₃ als Am(OX)₂Y (Y = OH⁻ ?) und durch HDCO/CHCl₃ als Am(DCO)₃ extrahiert. Die Extraktions- und Stabilitätskonstanten dieser Chelate sind: Am(OX)₂Y, $\lg \lambda_3 = 1,88$; Am(DCO)₃, $\lg \lambda_3 = 2,10$; $\lg \beta_3 = 21,95$.

2. Chelatverbindungen des Np(IV) und Pu(IV).

Die folgenden Verbindungen bilden sich durch Fällung aus wässriger Lösung: Np(OX)₄, Np(MOX)₄, Np(MCO)₄, Np(DCO)₄, Np(DBO)₄, Np(CJO)₄, Pu(OX)₄, Pu(MOX)₄, Pu(MCO)₄, Pu(DCO)₄, Pu(DBO)₄ und Pu(CJO)₄. Durch Unterwasserschmelze konnte Np(OX)₄(HOX)_{0,7} hergestellt werden, diese Verbindung gehört zu den solvatisierten Chelaten. Np(IV) und Pu(IV) werden durch Lösungen von HOX und HDCO in Chloroform aus wässriger Lösung extrahiert. Np(OX)₄: $\lg \lambda_4 = 2,77$, $\lg \beta_4 = 45,28$, $\lg K_4 = 10,72$, $\lg K_3 = 11,4$, $\lg K_1K_2 = 22,2$. Np(DCO): $\lg \lambda_4 = 3,25$, $\lg \beta_4 = 46,05$, $\lg K_4 = 11,30$, $\lg K_3 = 12,2$. Die Extraktion des Pu(IV) ergab infolge Hydrolyse keine mathematisch auswertbare Kurve. Die Löslichkeit der Chelate in Wasser und die Absorptionsspektren der Lösungen in Chloroform wurden untersucht.

3. Chelatverbindungen des Np(V) und Pu(V).

Np(V) bildet die in Wasser schwer löslichen Verbindungen $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NpO}_2(\text{MOX})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und das in Wasser leicht lösliche Chelatanion $\text{NpO}_2(\text{OX})_2^-$, welches durch das Absorptionsspektrum seiner Lösung und durch die Darstellung des schwer löslichen Tetraphenylarsoniumsalzes identifiziert werden konnte. Die Verbindungen $\text{NpO}_2(\text{OX}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NpO}_2(\text{OX})(\text{HMOX})x\text{H}_2\text{O}$ sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Mit Pu(V) wurden durch Fällung aus wässriger Lösung die folgenden Verbindungen erhalten: $\text{H}[\text{PuO}_2(\text{OX})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, $\text{H}[\text{PuO}_2(\text{MCO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, $\text{H}[\text{PuO}_2(\text{DCO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ und $\text{PuO}_2(\text{MOX})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit $x = 1$ oder 2 . Die Absorptionsspektren der Chloroformlösungen dieser Chelate wurde aufgenommen.

Durch Ionenaustauschversuche (IA) und durch spektralphotometrische Messungen (SP) konnten die folgenden Stabilitäts- und thermodynamischen Konstanten bestimmt werden ($T = 25,0^\circ\text{C}$, $\mu = 0,10$):

| Reaktion | $\lg K_1$ (IA) | $\lg K_1$ (SP) | $\lg K_2$ (IA) | $\lg K_2$ (SP) | |
|---|----------------|----------------|-------------------|-------------------|--------------|
| $\text{H}_2\text{OXS} + \text{Np(V)}$ | $5,72 + 0,05$ | $5,79 + 0,01$ | 4,7 | $4,78 + 0,01$ | |
| $\text{H}_2\text{JOS} + \text{Np(V)}$ | $4,83 + 0,05$ | $4,94 + 0,01$ | $4,57 + 0,11$ | $4,61 + 0,01$ | |
| $\text{HOX} + \text{Np(V)}$ | - | $6,32 + 0,01$ | - | $5,18 + 0,01$ | |
| $\text{H}_2\text{OXS} + \text{Pu(V)}$ | $5,72 + 0,05$ | - | - | - | |
| $\text{H}_2\text{JOS} + \text{Pu(V)}$ | $5,08 + 0,03$ | - | 4,0 | - | |
| Reaktion | | | H_o Kcal/Mol | G_o Kcal/Mol | S_o Cl. |
| $\text{NpO}^+_{\text{aq}} + \text{OXS}^{2-} \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{OXS})^-_{\text{aq}}$ | | | 7,93 | 9,1 | 10,6 |
| $\text{NpO}_2(\text{OXS})^-_{\text{aq}} + \text{OXS}^{2-} \rightleftharpoons \text{NpO}_2(\text{OXS})^{3-}_{\text{aq}}$ | | | 6,50 | 6,7 | 8,5 |

Zur Auswertung der spektralphotometrischen Messungen wurde ein Rechenprogramm PHOTOMETERPROG 4 für die IBM 7070 ausgearbeitet.

4. Reaktion der 8-Hydroxychinolinderivate mit Np(VI) und Pu(VI).

Beide Ionen werden durch die Abkömmlinge des 8-Hydroxychinolins sowie durch andere Reagenzien mit Amino- oder phenolischen OH-Gruppen zur fünften Wertigkeitsstufe reduziert. Die Reduktionsgeschwindigkeit ist bei H_2OXS proportional der Größe $[\text{Me(VI)}]^\beta \cdot [\text{H}^+]^{-n}$ ($n = 0,9$ bis $1,4$). Np(VI) wird bei pH 1 und Pu(VI) bei pH 3 in wenigen Minuten vollständig reduziert. Die Herstellung von Chelaten mit Oxin oder seinen Derivaten war daher nicht möglich.

Literaturliste

- 1 T. Moeller, F. Pundsack J.Amer.Chem.Soc. 76, 617 (1954)
- 2 R.G.W. Hollingshead "Oxine and its Derivatives" London 1954
- 3 F. Umland Z.Anal.Chem. 190, 187 (1962)
- 4 L. Pokras, M. Kilpatrik, P.M. Bernays J.Amer.Chem.Soc. 75, 1254 (1954)
- 5 R. Berg, E. Becker Z.Anal.Chem. 119, 1 (1940)
- 6 W.W. Wendlandt, G.R. Horton J.Inorg.Nucl.Chem. 19, 272 (1961)
- 7 F. Umland, K.U. Meckenstock Z.Angew.Chem. 74, 513 (1962)
- 8 E.P. Bullwinkel, P. Noble J.Amer.Chem.Soc. 80, 2955 (1958)
- 9 T. Moeller, M.V. Ramaniah J.Amer.Chem.Soc. 76, 6030 (1954)
- 10 O.E. Zvjagincev, B.N. Sudarikov Zhur.Neorg.Khim. 4, 975 (1958)
- 11 J.C. Tompkinson, R.I.P. Williams J.Chem.Soc. (1958), 2010
- 12 G.T. Seaborg, J.J. Katz, W.M. Manning "The Transuranium Elements" IV-14 A New York 1940
- 13 J. Bjerrum, G. Schwarzenbach
L.G. Sillen "Stability Constants" London 1957
- 14 E.B. Sandell, D.C. Spindler J.Amer.Chem.Soc. 71, 3806 (1949)
- 15 D.M. Kemp AERE-R-4119
- 16 D. Dyrssen Svensk.Kem.Tidskr. 66, 231 (1954)
- 17 T. Moeller, D.E. Jackson Anal.Chem. 22, 1393 (1950)
- 18 I.J. Starik, F.L. Ginzburg Radiokhimiya 3, 685 (1961)
- 19 J. Fayer BNL-782 (S. 63)
- 20 G.G. Rao, G. Somidevamma Z.Anal.Chem. 157, 27 (1957)
- 21 D. Dyrssen, M. Dyrssen, E. Johanson Acta Chem.Scand. 10, 341 (1956)
- 22 F. Umland, W. Hofman, K.U. Meckenstock Z.Anal.Chem. 173, 211 (1960)
- 23 R. Haar, F. Umland Z.Anal.Chem. 191, 81 (1962)
- 24 J. Caszar Mag.Kem.Fol. 64, 138 (1958)
- 25 T. Moeller, M.V. Ramaniah J.Amer.Chem.Soc. 75, 3946 (1953)
- 26 T. Moeller, M.V. Ramaniah J.Amer.Chem.Soc. 76, 5291 (1954)
- 27 M. Ganivet CEA-1592 (1960)
- 28 D. Dyrssen Svensk.Kem.Tidskr. 65, 43 (1953)
- 29 J. Rydberg Acta Chem.Scand. 4, 150 (1950)
- 30 A.D. Gelman, A.I. Moskvina, P.I. Artjuchin Kernenergie 3, 484 (1960)
- 31 Y.A. Zolotov, I.N. Movov, A.I. Moskvina Russ.J.Inorg.Chem. 6, 539 (1961)

- 32 A.D. Gelman Zhur.Neorg.Khim. 4, 1332 (1959)
- 33 Y.A. Zolotov, Y.P. Novikov Russ.J.Inorg.Chem. 4, 763 (1959)
- 34 D.M. Gruen, J.J. Katz J.Amer.Chem.Soc. 75, 3772 (1953)
- 35 B.J. Thamer, A.F. Voigt J.Phys.Chem. 56, 225 (1952)
- 36 B. Carlquist, D. Dyrssen Acta Chem.Scand. 16, 94 (1962)
- 37 J.C. Sullivan, J.C. Hindman, A.J. Zielen J.Amer.Chem.Soc. 83, 3373 (1961)
- 38 D. Dyrssen, N. Ingri, L.G. Sillen Acta Chem.Scand. 15, 694 (1961)
- 39 L.G. Sillen Acta Chem.Scand. 16, 159 (1962)
- 40 Y.A. Zolotov, I.P. Alimarin J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 691 (1963)
- 41 Y.A. Zolotov, I.P. Alimarin J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 691 (1963)
- 42 A.I. Moskvin, I.N. Marov, Y.A. Zolotov Russ.J.Inorg.Chem. 6, 926 (1961)
- 43 T.W. Newton, F.B. Baker J.Phys.Chem. 61, 934 (1957)
- 44 N. Ingri, L.G. Sillen Wird im "Arkiv Kemi (1964)" ver=
öffentlich
- 45 L.G. Sillen Wird in "Acta Chem.Scand 18, (1964)"
veröffentlicht
- 46 J. Rydberg Acta Chem.Scand. 15, 1723 (1961)
- 47 A.I. Moskvin, I. Geletseanu, A.V. Lapitzkii Dokl.Akad.Nauk.SSSR 149, 611 (1963)
- 48 B.G. Harvey et al. J.Chem.Soc. (1947), 1010
- 49 C. Keller, Lehrstuhl für Radiochemie der T.H. Karlsruhe priv. Mitteilung
- 50 J.K. Foreman, T.D. Smith J.Chem.Soc. (1957), 1752
- 51 J.K. Foreman, T.D. Smith J.Chem.Soc. (1957), 1758
- 52 O.L. Kabanova et al. Anal.Chim.Acta 22, 66 (1960)
- 53 W.J. Maeck et al. Anal.Chim. 32, 605 (1960)
- 54 J.L. Ryan HW-59193 (10.2.1959)
- 55 C. Keller J.Chromatogr. 7, 535 (1962)
- 56 E. Nebel, D. Nebel Kernenergie 4, 15 (1961)
- 57 D. Dyrssen Svensk.Kern.Tidskr. 65, 213 (1953)
- 58 R. Näsänen Suomen Kemist. 26, 69 (1953)
- 59 R. Näsänen, A. Ekman Acta Chem.Scand. 6, 1384 (1952)