

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

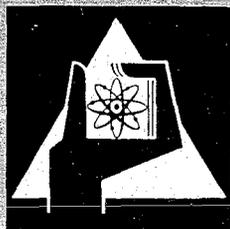
Juni 1967

KFK 580

Institut für Radiochemie

Die Chelatbildung der dreiwertigen Transplutoniumelemente
mit Nitrilotriessigsäure und ihren Derivaten

Sameh Abdel Hadi Ali



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juni 1967

K F K - 580

Institut für Radiochemie

DIE CHELATBILDUNG DER DREIWEITIGEN TRANSPLUTONIUMELEMENTE
MIT NITRILOTRIESSIGSÄURE UND IHREN DERIVATEN

~~Offizieller Bericht
Informationsaustausch
USAEC - EURATOM
über schnelle Reaktoren~~

von

Sameh Abdel Hadi Ali

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Aufgabenstellung	1
1.2. Bisher untersuchte wasserlösliche Chelate der dreiwertigen Transurane	2
1.3. Die Nitrilotriessigsäure als Chelatbildner	3
2. Mathematische Formeln zum Kationenaustausch	5
2.1. Komplexbildungsgleichgewicht	5
2.2. Ionenaustauschgleichgewicht	6
2.3. Dissoziationsgleichgewicht des Liganden	8
3. Ergebnisse	10
3.1. Kationenaustausch bei Abwesenheit von Chelatbildnern	10
3.2. Untersuchung der Chelatbildung durch Kationenaustausch bei Gegenwart von Chelatbildnern	13
3.2.1. Verbindungen des Cers, Americiums, Curiums und des Californiums mit Nitrilotriessigsäure	13
3.2.2. Verbindungen des Americiums, Curiums und Californiums mit Nitrilotriessigsäure	17
3.2.3. Verbindungen des Americiums mit H_3NDEB und H_3NDEV ..	22
3.2.4. Vergleichende Zusammenfassung der Kationenaus- tauschversuche mit Americium und Nitrilotri- essigsäurederivaten	25
3.3. Nachweis der 1:2-Chelate durch Anionenaustausch	27
3.4. Dissoziationskonstanten der Nitrilotriessigsäure und ihrer Derivate	29
3.4.1. Gleichungen zur Berechnung von Säuredissozia- tionskonstanten aus potentiometrischen Titra- tionen	29
3.4.2. Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoff-Ionen	33
3.4.3. Dissoziationskonstanten der Nitrilodiessigmono- propion-, Nitrilodiessigmonobutter- und Nitri- lodiessigmonovaleriansäure	35
3.4.4. Berechnung der ersten beiden Dissoziationskon- stanten der Nitrilotriessigsäure	37
4. Diskussion	39

	Seite
5. Experimenteller Teil	45
5.1. Reagenzien	45
5.2. Meßgeräte	49
5.3. Ionenaustausch	49
5.4. Extraktionsversuche	50
5.5. Potentiometrische Titration zur Bestimmung der Säuredissoziationskonstanten	50
6. Zusammenfassung	51
7. Tabellen	53
8. Literaturverzeichnis	70

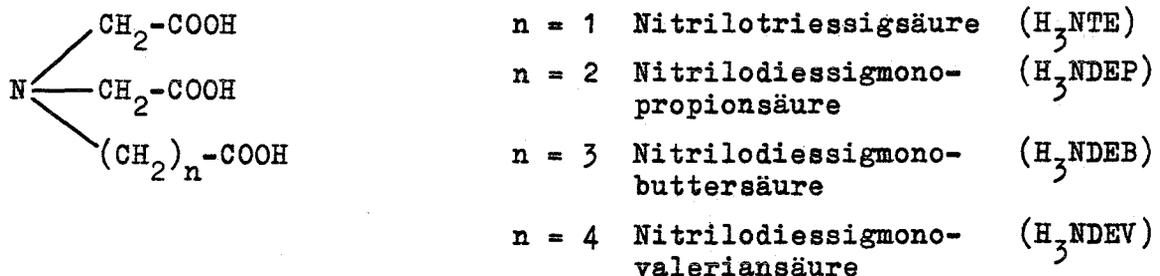
1. Einleitung

1.1. Aufgabenstellung

Seit der ersten Darstellung der Transuranelemente wurden zahlreiche Methoden ausgearbeitet, um sie sowohl als Gruppe von den anderen Elementen als auch einzeln voneinander zu trennen. Neben der Elektrolyse, der Elektrophorese, der Papierchromatografie und Fällungsverfahren mit oder ohne Wertigkeitsänderung haben sich in der Praxis zwei Methoden besonders bewährt: die Extraktion und der Ionenaustausch. Bei beiden Verfahren wird vor allem die unterschiedliche Neigung der Aktiniden zur Komplexbildung ausgenutzt. Der geringe Trennfaktor ist durch die große chemische Verwandtschaft der höheren Transurane untereinander und mit den Seltenen Erden und durch die geringen Unterschiede ihrer Ionenradien bedingt. Man ist also darauf angewiesen eine Arbeitsweise zu verwenden, die den einzelnen Trenneffekt vervielfacht, z.B. die Säulentechnik beim Ionenaustausch. Für derartige multiplikative Trennverfahren kann schon eine relativ kleine Vergrößerung des Trennfaktors eine wesentlich verbesserte Trennung ergeben.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Chelatbildung der Nitrilotriessigsäure und Derivate mit verlängerter Kohlenstoffkette mit den dreiwertigen Transuranelementen Americium, Curium und Californium zu untersuchen.

Sie umfaßte demnach die folgende Säuregruppe:



Die Art der gebildeten Verbindungen und ihre Stabilitätskonstanten wurden nach der Kationenaustauschmethode bestimmt.

1.2. Bisher untersuchte wasserlösliche Chelate der dreiwertigen Transurane

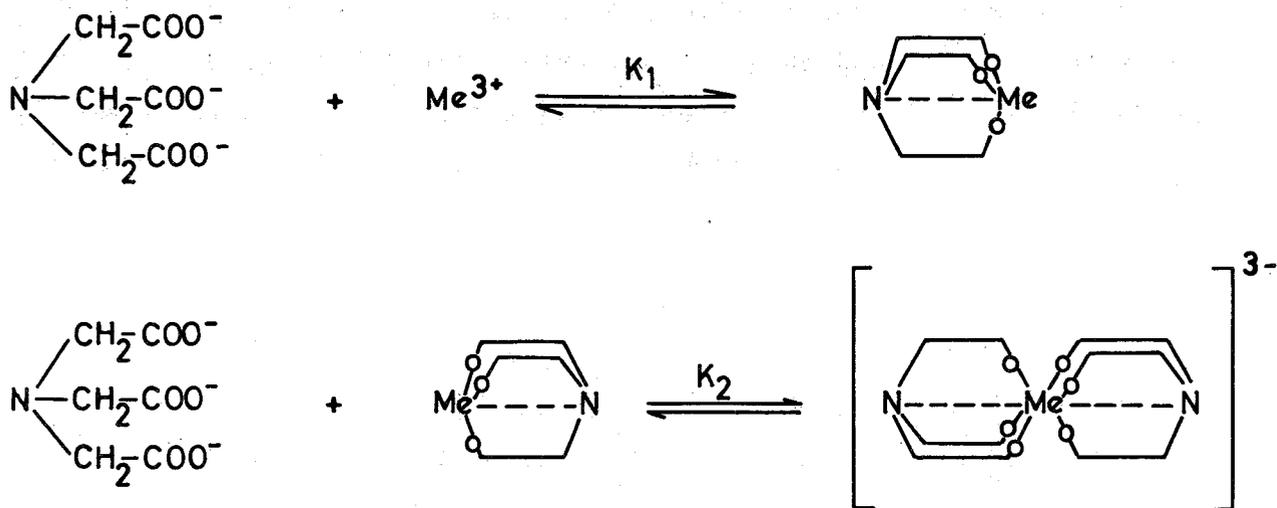
Mit Kationenaustauschern lassen sich nur solche Gleichgewichte untersuchen, deren Komponenten in Wasser löslich sind. Als Liganden kommen also vorwiegend durch Hydroxyl- oder Aminogruppen substituierte Karbonsäuren oder auch Sulfonsäuren anderer Liganden in Frage.

Bekannt sind die Stabilitätskonstanten der Chelate mit Glykolsäure, Thioglykolsäure und Essigsäure (1,2), mit Milchsäure (3,4,5), mit α -Hydroxyisobuttersäure (4,6,7), mit Zitronensäure (8) und mit Weinsäure (9,10,11,12,13). Mit diesen α -substituierten Karbonsäuren entstehen stufenweise die 1:1-, 1:2- und die 1:3-Verbindungen. Die Untersuchung dieser Säuren erstreckte sich in allen Fällen auch auf ihre Eignung zur Trennung der Transplutoniumelemente. Größere praktische Bedeutung erlangte lediglich die α -Hydroxyisobuttersäure.

Neuerdings gewinnt die Gruppe der Aminopolykarbonsäuren zunehmende Bedeutung, da sie hohe Trennfaktoren mit guter Strahlenstabilität vereinigen. Die bekanntesten Säuren dieser Gruppe sind die Äthylendiamintetraessigsäure (15-21), die Hydroxyäthyläthylendiamintriessigsäure (22), die Diäthylentriaminpentaessigsäure (23) und die 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (24). Besonders hervorzuheben ist die Diäthylentriaminpentaessigsäure, mit der im "Talspeak-Prozeß" (25-27) die Transplutoniumelemente in großem Maßstab von den ihnen nahe verwandten Seltenen Erden getrennt werden sollen. Die genannten Aminopolykarbonsäuren bilden im Gegensatz zu den α -Hydroxykarbonsäuren nur 1:1-Chelate.

Mit steigender Ordnungszahl nimmt infolge der Aktinidenkontraktion der Ionenradius ab und die Stabilität der Chelate zu. Die dreiwertigen Transurane gleichen in dieser Hinsicht bis in viele Einzelheiten den Seltenen Erden. So erscheint die bei den Seltenen Erden bekannte Gadoliniumecke auch bei den Transuranelementen als Curiumecke. Der sonst gleichmäßige Anstieg der Stabilitätskonstanten mit zunehmender Ordnungszahl weist beim Gadolinium bzw. Curium eine mehr oder minder ausgeprägte Unstetigkeit auf. Dies hat u.a. zur Folge, daß Americium und Curium besonders schwer zu trennen sind. Neue und bessere Trennreagenzien für dieses Elementenpaar zu finden ist daher ein Ziel komplexchemischer Untersuchungen dieser Elemente.

Aufgrund der Ähnlichkeit der dreiwertigen Lanthaniden und Aktiniden kann man bei Americium, Curium und Californium die folgenden Reaktionen mit H_3NTE erwarten:



Das Gleichgewicht (1) liegt bei den Seltenen Erden etwa ab pH 4 auf der rechten Seite. Da die Aktiniden stärkere Komplexbildner als die Lanthaniden sind, wird bei Americium, Curium und Californium die erste Reaktionsstufe etwa bei pH 3 und die zweite bei pH 4 erreicht sein.

2.2. Ionenaustauschgleichgewicht

Bei Kationenaustauschversuchen verteilen sich die freien Metallkationen zwischen der wäßrigen und der Harzphase. Die zugehörige Gleichgewichtskonstante wird üblicherweise in Form des Verteilungskoeffizienten "q" gemäß nachstehender Definition benutzt:

$$q = \frac{\text{Aktivität am Harz}}{\text{Aktivität in der wäßrigen Phase}} \cdot \frac{\text{Vol. wäßrige Phase}}{\text{Gewicht des Harzes}} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right] \quad (1)$$

Experimentell läßt sich die an das Harz gebundene Aktivität nur schwer messen, man bestimmt daher stattdessen die Aktivität der wäßrigen Phase vor und nach der Gleichgewichtseinstellung. Bezeichnet man die beiden Meßwerte mit A_v und A_n , das Volumen der wäßrigen Phase mit V (ml) und das Gewicht des trockenen Harzes mit m (g), so erhält man den Verteilungskoeffizienten nach folgender Formel:

$$q_0 = \frac{(A_v - A_n) \cdot V}{A_n \cdot m} \quad (2)$$

Das Verteilungsgleichgewicht des freien Metallkations stellt sich auch dann ein, wenn die wäßrige Phase Komplexbildner enthält. Das im Komplex gebundene Metall beteiligt sich jedoch nicht am Verteilungsgleichgewicht. Der bei Gegenwart des Liganden bestimmte Verteilungskoeffizient ist also nicht identisch mit q_0 , er wird mit "q" bezeichnet. Durch Kombination der Formeln für die Komplexbildung und für die Ionenaustauschverteilung erhält man die "Grundgleichung" des Kationenaustausches, sie lautet:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_0} (1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 \dots \beta_n \cdot [L]^N) \quad (3)$$

Nitrilotriessigsäure ergibt wie schon ausgeführt nur 1:1- und 1:2-Chelate, N ist also gleich zwei. Für diesen Spezialfall gelten die folgenden Formeln, die auseinander durch einfache Umstellung der Faktoren und Summanden entstehen.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_0} (1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2) \quad (4)$$

$$\frac{q_0}{q} = 1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 \quad (5)$$

$$\frac{q_0}{q} - 1 = \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 \quad (6)$$

$$\lg\left(\frac{q_0}{q} - 1\right) = \lg(\beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2) \quad (7)$$

Besonders wichtig ist Gleichung (7), da sie zu einer einfachen grafischen Identifizierung der vorliegenden Komplexe führt. Bildet man den Differentialquotienten der Größe $\lg\left(\frac{q_0}{q} - 1\right)$ nach $\lg[L]$, so hat dieser den Wert eins bzw. zwei, je nachdem welcher der beiden Summanden auf der rechten Seite der Gleichung (7) größer ist.

$$\frac{\delta \lg\left(\frac{q_0}{q} - 1\right)}{\delta \lg [L]} = 1 \quad \text{für } \beta_1 \cdot [L] \gg \beta_2 \cdot [L]^2 \quad (8)$$

$$\frac{\delta \lg\left(\frac{q_0}{q} - 1\right)}{\delta \lg [L]} = 2 \quad \text{für } \beta_1 \cdot [L] \ll \beta_2 \cdot [L]^2 \quad (9)$$

Hat also eine Kurve $\lg\left(\frac{q_0}{q} - 1\right) = f(\lg[L])$ die Steigung 1, so ist nur der 1:1-Komplex entstanden, bei Steigung 2 liegt der 1:2-Komplex vor. Entstehen die beiden Komplexe nacheinander, dann hat die Kurve bei niedrigerer Anionenkonzentration Steigung 1 und bei hoher Steigung 2. Eine genaue Betrachtung der Ableitungen zeigt, daß man auf diese Weise die Anzahl der je Metallatom gebundenen Ligandenmoleküle feststellen kann, daß man jedoch nicht ermitteln kann, ob sich monomere, dimere oder polymere Komplexe gebildet haben. Diese Frage kann durch Ionenaustauschversuche allein nicht geklärt werden.

Zur numerischen Berechnung der Stabilitätskonstanten geht man von den Meßwerten bei niederer Konzentration aus und errechnet aus ihnen nach der verkürzten Formel (10) eine erste Näherung für β_1 .

$$\beta_1 = \frac{\frac{a_0}{a} - 1}{L} \quad (10)$$

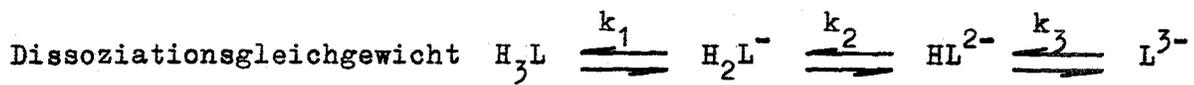
Damit geht man in die Gleichung (6) und berechnet aus den Messungen bei hoher Ligandenkonzentration eine erste Näherung für β_2 .

Diese Ausgangsnäherungen setzt man dann abwechselnd in Gleichung (6) ein und berechnet aus allen Meßpunkten verbesserte Konstanten β_1 bzw. β_2 . Das iterative Einsetzen wiederholt man bis in zwei aufeinanderfolgenden Zyklen keine Änderung der Konstanten mehr eintritt.

Sind sehr viele Meßwerte zu verarbeiten, so ist das oben geschilderte Verfahren zu zeitraubend. Der ganze Rechnungsgang wurde daher für die IBM 7074 programmiert. Statt des Iterationsverfahrens verwandte man dabei eine nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme arbeitende Subroutine. Mit Hilfe dieses Fortranprogrammes JONAS2 sind alle Stabilitätskonstanten dieser Arbeit berechnet. Die in der Tabellenzusammenstellung angegebenen Einzel- und Mittelwerte der Konstanten stehen nicht in direktem Zusammenhang. Das Programm berechnet zunächst den Mittelwert nach der Gaußschen Fehlerquadratmethode und danach für jeden Meßpunkt einen Einzelwert der Konstanten. Hierbei wird zur Berechnung von β_2 der Mittelwert von β_1 eingesetzt und für β_1 der Mittelwert von β_2 .

2.3. Dissoziationsgleichgewicht des Liganden

Für die Berechnung der Stabilitätskonstanten muß die Konzentration des Ligandenanions bekannt sein. Nitrilotriessigsäure und ihre Derivate sind dreibasig. Im Ionenaustauschsystem ist daher neben dem Austauschgleichgewicht und dem Komplexbildungsgleichgewicht auch das Dissoziationsgleichgewicht des Liganden zu berücksichtigen. Als Ausgangswerte liegen hierzu die vorgegebene Einwaagekonzentration ($[H_3L]_0$) und der pH-Wert vor. Mit Hilfe der nachstehenden Definitionen und Gleichungen erhält man daraus die Konzentration des vollkommen dissoziierten Ligandenanions.



Dissoziationskonstanten $k_i = \frac{[H_{N-i}L][H]}{[H_{N+1-i}L]}$

Konzentrationssumme $[H_3L]_0 = [H_3L] + [H_2L] + [HL] + [L]$

$$[H_3L]_0 = \frac{[H] \cdot [H_2L]}{k_1} + \frac{[H] \cdot [HL]}{k_2} + \frac{[H] \cdot [L]}{k_3} + [L]$$

$$[L] = [H_3L]_0 \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{[H]^3 + [H]^2 \cdot k_1 + [H] \cdot k_1 \cdot k_2 + k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}$$

Diese Berechnung der Ligandenkonzentration wurde ebenfalls mit der elektronischen Rechenmaschine IBM 7074 ausgeführt (Programm LIGAND)

3. Ergebnisse

3.1. Kationenaustausch bei Abwesenheit von Chelatbildnern

Um die zur Erreichung des Austauschgleichgewichtes erforderliche Zeit zu ermitteln, wurde die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Kontaktzeit zwischen Harz und wäßriger Phase ermittelt. Für Ce(III) war das Austauschgleichgewicht nach etwa 2 Stunden hergestellt. Bei den Aktiniden dagegen ist eine wesentlich längere Kontaktzeit erforderlich, 48 Stunden erwiesen sich als ausreichend.

Ionenaustausch- und Chelatbildungsgleichgewichte hängen stark von der Ionenstärke ($\mu = 0,5 \sum C_i \cdot Z_i^2$) der wäßrigen Phase ab. Um ein Maß für die erforderliche Konstanz der Ionenstärke zu haben, wurde ihr Einfluß auf den Verteilungskoeffizienten untersucht, die Resultate zeigt Abbildung 1.

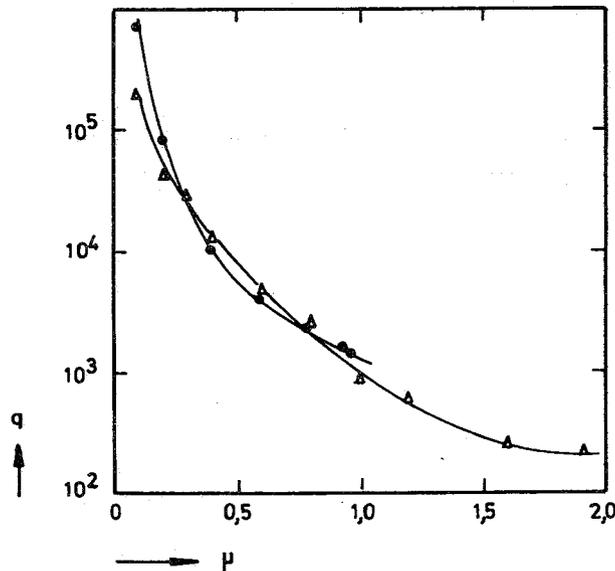


Abb. 1 Verteilungskoeffizient für Ce^{3+} und Am^{3+} zwischen Dowex 50 und einer wäßrigen Phase mit verschiedenen Ionenstärken bei konstantem pH-Wert (siehe Tabelle 7)

Die Verteilungsexperimente wurden stets bei einem μ -Wert von 0,10 durchgeführt. In diesem Gebiet hängt q_0 besonders stark von μ ab, daher mußte auf die Einhaltung der richtigen Ionenstärke besonderer Wert gelegt werden. Das geschah durch Zugabe von NH_4ClO_4 unter Berücksichtigung des vom Liganden stammenden Beitrages.

Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten ist die Kenntnis der Verteilungskoeffizienten q_0 des freien Metallkations erforderlich. Man setzt dabei voraus, daß q_0 im ganzen Meßbereich konstant ist. Aus den in Abbildung 2 dargestellten Versuchen ersieht man, daß für alle vier Ionen (Cer, Americium, Curium und Californium) im interessierenden Bereich q_0 vom pH-Wert unabhängig ist.

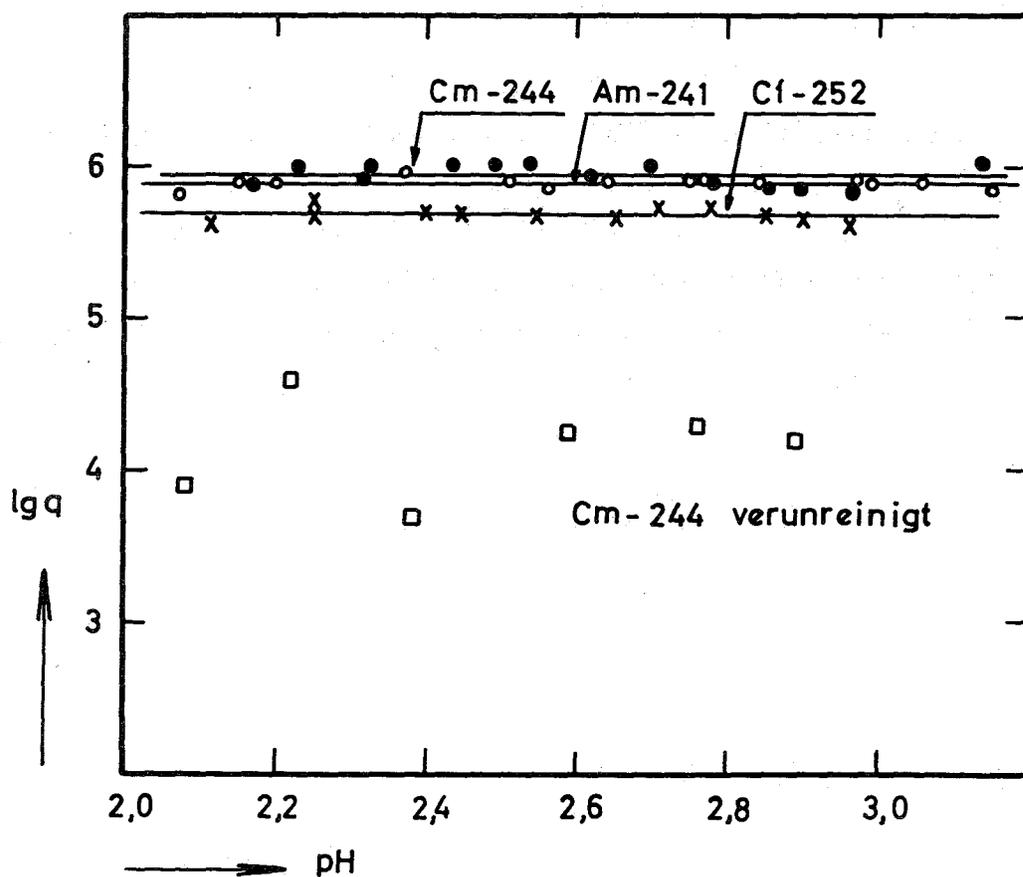


Abb. 2 Verteilungskoeffizient bei Abwesenheit von Komplexbildnern
Wäßrige Phase : $\mu = 0,1$; $T = 25^\circ \text{C}$
Harz : Dowex 50-X1, NH_4 -Form, Charge 2
(siehe Tabelle 9)

Die zwei verwendeten Harzchargen ergaben unterschiedliche Verteilungskoeffizienten für dasselbe Metall. In jeder Charge bestand aber dasselbe Verhältnis für q_0 zwischen den drei Transuranelementen. Mit der in den meisten Ansätzen benutzten Harzcharge 2 betrug die Verteilungskoeffizienten:

$$q_{0,Am(III)} = (7,76 \pm 0,18) \cdot 10^5$$

$$q_{0,Cm(III)} = (8,75 \pm 0,4) \cdot 10^5$$

$$q_{0,Cf(III)} = (4,92 \pm 0,2) \cdot 10^5$$

Die mit "verunreinigtes ^{244}Cm " bezeichneten Punkte wurden unmittelbar mit der aus USA gelieferten Curiumaktivität bestimmt. Der ungewöhnlich niedere Wert leitete zu dem Verdacht der Anwesenheit einer komplexbildenden Verunreinigung. Beim Eindampfen der in Lösung vorliegenden Aktivität in einer Quarzschale entstand ein schwarzer, kohligter Rückstand, der sich durch Glühen entfernen ließ. Das q_0 des so vorbehandelten Curiums lag erwartungsgemäß nahe bei dem des Americiums.

3.2. Untersuchung der Chelatbildung durch Kationenaustausch bei Gegenwart von Chelatbildnern

3.2.1. Verbindungen des Cers, Americiums, Curiums und des Californiums mit Nitrilotriessigsäure

In Abbildung 3 ist die Veränderung des Verteilungskoeffizienten mit dem pH-Wert bei Gegenwart von Nitrilotriessigsäure dargestellt. Aus der Abnahme des Verteilungskoeffizienten mit steigendem pH-Wert ist zu schließen, daß sich zwischen den Metallkationen und dem Reagenz Verbindungen bilden, die nicht mehr vom Austauscher absorbiert werden

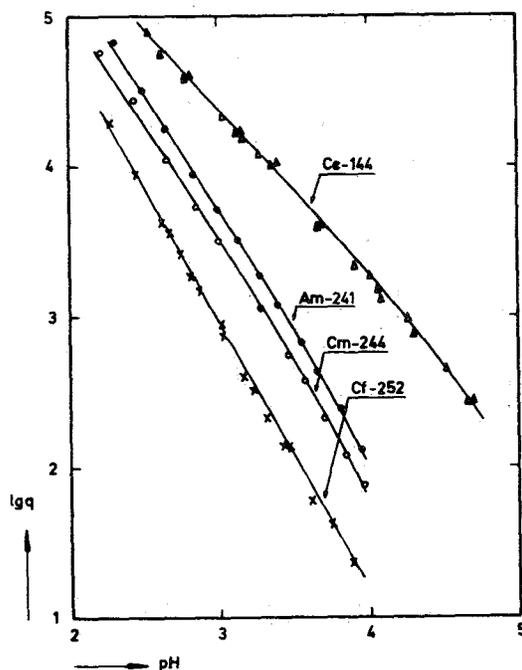


Abb. 3 Kationenaustauschgleichgewicht bei Gegenwart von Nitrilotriessigsäure

Wäßrige Phase: $\mu = 0,1$; Temp.: $25,0^{\circ} \text{C}$; $\text{H}_3\text{NTE} = 2 \cdot 10^{-3} \text{m}$
Harz : DOWEX50-X12, NH_4 -Form
(siehe Tabelle 10,11)

Ihre Zusammensetzung kann man nach den in Teil 2 gegebenen Ableitungen aus Abbildung 4 erkennen, in der $\lg\left(\frac{Q_0}{Q} - 1\right)$ als Funktion des Logarithmus der Anionenkonzentration aufgetragen ist.

Danach entstehen bei niederen Anionenkonzentrationen in allen Fällen die 1:1-Chelate. Für höhere Anionenkonzentrationen erreicht die Steigung im Falle der Transplutoniumelemente den Wert 2, womit die Anlagerung eines weiteren Liganden bewiesen ist.

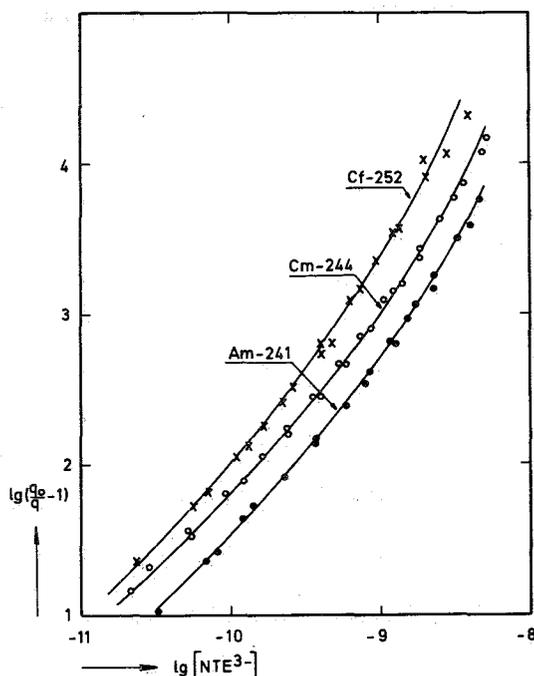


Abb. 4 Grafische Bestimmung der Verbindungsarten zwischen Nitrilotriessigsäure und Transplutoniumelementen (siehe Tabelle 11)

Die weitere Auswertung der Verteilungskoeffizienten im Hinblick auf die Stabilitätskonstanten erfolgte wie in Abschnitt 2 ausgeführt, mittels einer elektronischen Rechenmaschine. Sie erleichtert und beschleunigt die Rechenarbeit, ihr Hauptvorteil liegt aber darin, daß sie willkürfrei alle Meßergebnisse für die Konstanten heranzieht. Das bedeutet, daß jeder Q -Wert in dem Maße auf eine bestimmte Konstante einwirkt wie letzterer bei der Rückwärtsberechnung den "theoretischen" Q -Wert beeinflusst. In Tabelle 1 ist ein Beispiel der Maschinenausgabe dargestellt.

LEITZAHLEN NM ND NB IDRUCK MAXIT UPROG1 UPROG2 UPROG3 UPROG4 UPROG5 SCHRIT TEMP SALZ FH KSIG MALEN
 16 3 2 0 40 5925 3615 3616 5911 5924 0,50 25,00 0,100 0,834 10 2
 DISS.-KONST. DES LIGANDEN DK(1) DK(2) DK(3) DK(4) DK(5) DK(6)
 2.080E-02 2.140E-03 3.250E-10

MINIMUM DER FEHLERQUADRATFUNKTION GEFUNDEN. BESTES CHISQUARE = 2.517E 02
 STAB.-KONST. BETA0(1) RFBETA(1) BETA0(2) RFBETA(2) BETA0(3) RFBETA(3) BETA0(4) RFBETA(4) BETA0(5) RFBETA(5) BETA0(6) RFBETA(6)
 ANFANGSWERTE 5.00E 11 2.00 1.00E 21 2.00
 ENDWERTE 1.07E 12 1.68E 21

IM	PH	q	RFQ	CLIGND	QO	CANION	QFUN	BFUN	CANLOG	QFUNLG	QLQG	F
1	2.4500	8.849E 03	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	4.501E-11	5.460E 01	1.213E 12	-10.3467	1.7372	3.9469	2.633E 00
2	2.6200	4.269E 03	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	8.932E-11	1.142E 02	1.279E 12	-10.0490	2.0579	3.6303	2.195E 00
3	2.6700	3.607E 03	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	1.081E-10	1.354E 02	1.253E 12	-9.9662	2.1316	3.5571	-5.443E-02
4	2.7400	2.615E 03	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	1.401E-10	1.871E 02	1.336E 12	-9.8536	2.2722	3.4175	1.055E 00
5	2.8300	1.864E 03	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	1.930E-10	2.629E 02	1.363E 12	-9.7145	2.4199	3.2704	-1.224E 00
6	2.8800	1.478E 03	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	2.291E-10	3.319E 02	1.448E 12	-9.6399	2.5210	3.1697	-2.894E-01
7	3.0200	8.960E 02	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	3.628E-10	5.481E 02	1.511E 12	-9.4403	2.7389	2.9523	-5.630E 00
8	3.0300	7.585E 02	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	3.745E-10	6.476E 02	1.729E 12	-9.4265	2.8113	2.8800	8.268E-01
9	3.1700	3.988E 02	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	5.754E-10	1.233E 03	2.142E 12	-9.2401	3.0909	2.6008	2.445E 00
10	3.2300	3.320E 02	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	6.865E-10	1.481E 03	2.157E 12	-9.1634	3.1705	2.5211	-1.541E 00
11	3.3200	2.157E 02	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	8.879E-10	2.280E 03	2.568E 12	-9.0516	3.3579	2.3339	1.159E-01
12	3.4300	1.380E 02	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	1.203E-09	3.564E 03	2.962E 12	-8.9196	3.5520	2.1399	-2.167E 00
13	3.4500	1.347E 02	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	1.270E-09	3.652E 03	2.875E 12	-8.8961	3.5625	2.1294	-5.704E 00
14	3.6050	4.577E 01	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	1.913E-09	1.075E 04	5.618E 12	-8.7183	4.0313	1.6606	1.190E 01
15	3.6150	6.050E 01	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	1.963E-09	8.131E 03	4.142E 12	-8.7070	3.9102	1.7818	-2.702E 00
16	3.7400	3.041E 01	2.0000	2.000E-03	4.920E 05	2.701E-09	1.618E 04	5.990E 12	-8.5685	4.2089	1.4830	3.236E 00

EINZELWERTE AUS SUBROUTINE SIGMA	IM	QB	LOGQB	LGQBFN	BETA 1	BETA 2
	1	9.341E 03	3.9704	1.7133	1.138E 12	0.
	2	4.465E 03	3.6498	2.0382	1.129E 12	2.311E 21
	3	3.603E 03	3.5567	2.1321	1.071E 12	1.664E 21
	4	2.671E 03	3.4267	2.2629	1.101E 12	1.880E 21
	5	1.819E 03	3.2599	2.4304	1.039E 12	1.504E 21
	6	1.469E 03	3.1672	2.5235	1.064E 12	1.640E 21
	7	8.053E 02	2.9060	2.7853	9.022E 11	1.207E 21
	8	7.713E 02	2.8872	2.8041	1.101E 12	1.754E 21
	9	4.193E 02	2.6225	3.0691	1.177E 12	1.859E 21
	10	3.221E 02	2.5080	3.1837	1.006E 12	1.580E 21
	11	2.162E 02	2.3349	3.3569	1.079E 12	1.684E 21
	12	1.323E 02	2.1214	3.5704	9.441E 11	1.570E 21
	13	1.209E 02	2.0825	3.6094	7.446E 11	1.419E 21
	14	6.006E 01	1.7786	3.9133	2.410E 12	2.376E 21
	15	5.740E 01	1.7589	3.9330	8.488E 11	1.563E 21
	16	3.251E 01	1.5121	4.1799	1.460E 12	1.821E 21

MITTELWERT AUS SUBROUTINE SIGMA 1.138E 12 1.722E 21
 MITTL. QUADRAT. FEHLER AUS SIGMA 9.348E 10 7.908E 19

MITTELWERT AUS HAUPTPROG. JONAS 1.073E 12 1.677E 21

Erläuterung einiger Forttrannamen: CANION = $[L^{3-}]$ CLIGND = $[H_3L]_0$ QFUN = $\frac{q_0}{q} - 1$
 BFUN = $QFUN/[L^{3-}]$ FH = f_{H^+} QB = Rückberechnete q
 LOGQB = $\lg QB$ SALZ = Ionenstärke

Die so berechneten Stabilitätskonstanten enthält Tabelle 2. Sie stellen "beste Werte" im Sinne der Fehlerrechnung dar. Bei den Meßresultaten in den Tabellen 10 und 11 sind auch noch die zu jedem Punkt gehörenden Einzelkonstanten angeführt, sofern die betreffende Verbindung mindestens 5% aller metallhaltigen Spezies ausmacht. Daher sind die "besten Werte" nicht gleich dem Mittel der Einzelwerte, für erstere wurden ja alle Meßpunkte herangezogen.

Tabelle 2 Stabilitätskonstanten der H_3NTE -Chelate von Ce(III), Am(III), Cm(III) und Cf(III) ($T = 25,0^\circ C$; $\mu = 0,1$)
(Wenn nicht anders vermerkt mit eigenen Diss.-konst. berechnet)

Verbindung	Konstante	Ce(III)	Am(III)	Cm(III)	Cf(III)
Me(NTE)	$\lg \beta_1$	$10,74 \pm 0,01^*$	$11,79 \pm 0,01^{**}$	$12,07 \pm 0,01^{**}$	$12,18 \pm 0,05^{**}$
			$11,61 \pm 0,01$	$11,89 \pm 0,01$	$12,03 \pm 0,03$
$Me(NTE)_2^{3-}$	$\lg \beta_2$	$18,26 \pm 0,07^*$	$20,76 \pm 0,03^{**}$	$21,09 \pm 0,03^{**}$	$21,73 \pm 0,02^{**}$
			$20,20 \pm 0,02$	$20,54 \pm 0,04$	$21,22 \pm 0,02$

Die Dissoziationskonstanten aller in dieser Arbeit angewandten Chelatbildner sind durch potentiometrische Titration bestimmt worden. Sie weichen zum Teil von den in der Literatur angegebenen Werten beträchtlich ab, ebenso wie die veröffentlichten Daten verschiedener Autoren. Um den Vergleich mit den Seltenen Erden zu ermöglichen, die Schwarzenbach bearbeitete, sind auch mit seinen Dissoziationskonstanten berechnete Betas in Tabelle 2 aufgenommen worden.

*) DK-Werte von Schwarzenbach und Gut (28)

***) DK-Werte von Moeller und Ferrus (32)

3.2.2. Verbindungen des Americiums, Curiums und Californiums mit Nitrilodiessigmonopropionsäure

H_3NDEP bewirkt ebenso wie H_3NTE eine Abnahme des Verteilungskoeffizienten mit steigendem pH-Wert. Qualitativ gleichen die Kurven in Abbildung 5 weitgehend denen mit Nitrilotriessigsäure erhaltenen, so daß man auch hier auf die Existenz eines 1:1- und eines 1:2-Chelates schließen kann.

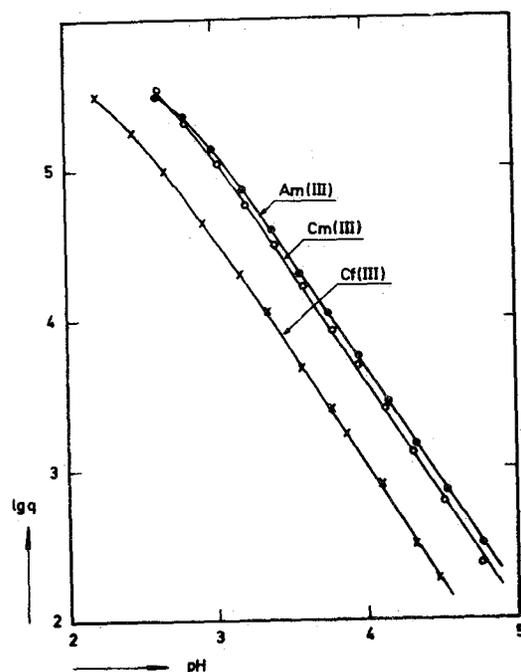


Abb. 5 Kationenaustauschgleichgewicht bei Gegenwart von
Nitrilodiessigmonopropionsäure

Harz: DOWEX50-X12, NH_4 -Form

Wäßrige Phase: $\mu = 0,1$; Temp.: $25,0^\circ C$; $H_3NDEP = 4 \cdot 10^{-3} m$

(siehe Tabelle 12)

Genauere Auskunft über die Art der Reaktionsprodukte erhält man durch Auftragen von $\lg\left(\frac{q_0}{q} - 1\right)$ gegen $\lg[NDEP]^{3-}$ (Abbildung 6).

Für alle drei Metalle beträgt die Steigung anfänglich 0,84, wächst mit zunehmender Anionenkonzentration auf 1 an, um zuletzt den Wert 2 zu erreichen. Dieser Verlauf steht im Widerspruch zu dem bisher angenommenen Reaktionsschema, das Steigungen unter 1 ausschließt. Zufriedenerstellende Übereinstimmung zwischen Theorie und Messung erbringt die Annahme, daß bei niederen pH-Werten eine Reaktion mit nur partiell dissoziierten Anionen der H_3NDEP abläuft. Die so entstandenen Hydrogenchelate wandeln sich bei höheren pH-Werten in die normalen um.

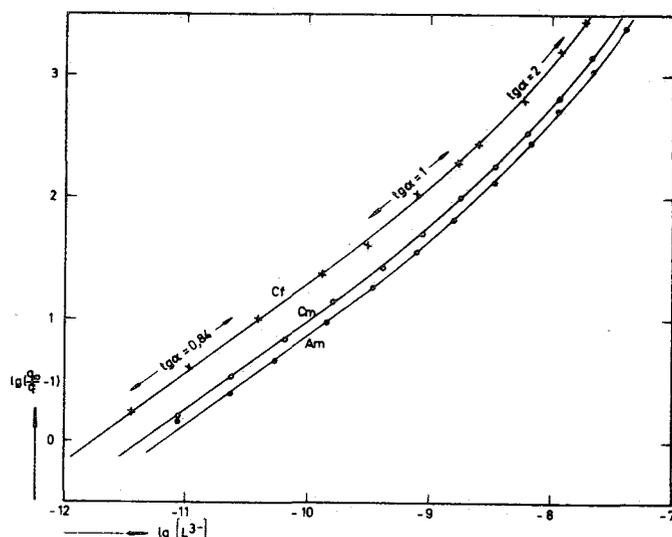


Abb. 6 Versuch zur grafischen Bestimmung der Verbindungsarten zwischen H_3NDEP und TPU-Elementen (siehe Tabelle 12)

Weitere Umformung ergibt:

$$\frac{q_0}{q} - 1 = QF = K_{HL} \cdot [HNDEP^{2-}] + \beta_1 \cdot [NDEP^{3-}] + \beta_2 \cdot [NDEP^{3-}]^2$$

$$[HNDEP^{2-}] = [NDEP^{3-}] \frac{H^+}{k_3} \quad (2)$$

$$QF = \frac{K_{HL}}{k_3} [NDEP^{3-}] [H^+] + \beta_1 \cdot [NDEP^{3-}] + \beta_2 \cdot [NDEP^{3-}]^2$$

$$\frac{QF}{[NDEP^{3-}]} = \beta_1 + \frac{K_{HL}}{k_3} [H^+] + \beta_2 \cdot [NDEP^{3-}] \quad (3)$$

Im Bereich niederer pH-Werte kann man voraussetzen, daß der 1:2-Komplex noch nicht gebildet ist. Dann gilt:

$$\frac{QF}{[NDEP^{3-}]} = \beta_1 + \frac{K_{HL}}{k_3} [H^+] \quad (4)$$

Trägt man nun $\frac{QF}{[NDEP^{3-}]}$ gegen $[H^+]$ auf, so muß eine Gerade mit der Steigung $\frac{K_{HL}}{k_3}$ und dem Ordinatenabschnitt β_1 entstehen. Das ist in Abbildung 7³ ausgeführt, für jedes der drei Elemente entsteht eine Gerade. Die Chelatbildungsreaktion läuft somit in der angenommenen Form ab.

Die aus der Abbildung durch Extrapolation abgelesenen Ordinatenabschnitte (β_1), die Steigungen $\frac{K_{HL}}{k_3}$ und die daraus berechneten Bildungskonstanten der Hydrogenchelate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3 Grafisch ermittelte Konstanten der Hydrogenchelate von Nitrilodiessigmonopropionsäure

Element	Am	Cm	Cf
$\lim_{H^+ \rightarrow 0} \left(\frac{QF}{HNDEP^{2-}} \right) = \beta_1$	$3,45 \cdot 10^{10}$	$4,61 \cdot 10^{10}$	$8,45 \cdot 10^{10}$
$tg \alpha = \frac{K_{HL}}{k_3}$	$4,10 \cdot 10^{13}$	$5,24 \cdot 10^{13}$	$1,50 \cdot 10^{14}$
K_{HL}	$1,04 \cdot 10^4$	$1,325 \cdot 10^4$	$2,66 \cdot 10^4$

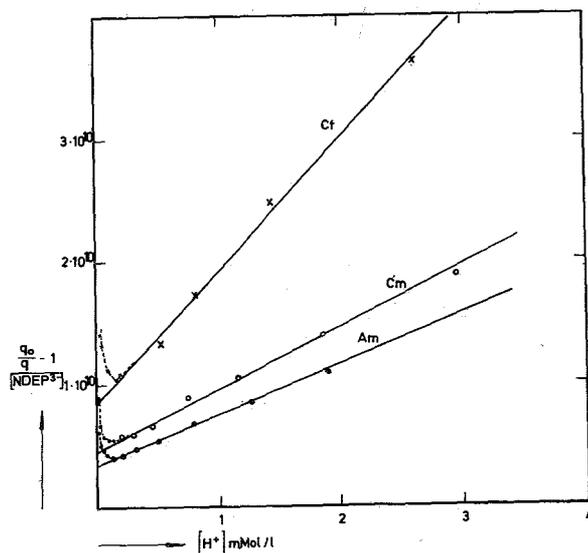


Abb. 7 Grafischer Nachweis der Hydrogenchelate von H_3NDEP
(siehe Tabelle 13)

Mit Hilfe der aus Abbildung 7 bestimmten Verhältnisse K_{HL}/k_3 kann man durch Einsetzen in Gleichung 4 einzelne Zahlenwerte für β_1 erhalten. Ihr Mittelwert in Gleichung 3 eingesetzt, ergibt jeweils ein β_2 . Auf diesem Weg gewinnt man Konstanten für alle früher definierten Gleichgewichte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gesammelt.

Tabelle 4 Stabilitätskonstanten der H_3NDEP -Chelate von $Am(III)$, $Cm(III)$ und $Cf(III)$

Verbindung	Konstante	$Am(III)$	$Cm(III)$	$Cf(III)$
$Me(HNDEP)^+$	lgK_{HL}	4,017	4,120	4,426
	$-lgK_D$	3,076	3,069	3,080
$Me(NDEP)$	$lg\beta_1$	$10,538 \pm 0,006$	$10,648 \pm 0,012$	$10,943 \pm 0,012$
$Me(NDEP)_2^{3-}$	$lg\beta_2$	$17,826 \pm 0,025$	$17,950 \pm 0,015$	$18,45 \pm 0,05$

3.2.3. Verbindungen des Americiums mit H_3NDEB und H_3NDEV

In Abbildung 8 ist die Veränderung des Verteilungskoeffizienten mit dem pH-Wert bei Gegenwart von Nitrilodiessigmonobuttersäure und die entsprechende Kurve bei Gegenwart von Nitrilodiessigmonovaleriansäure dargestellt.

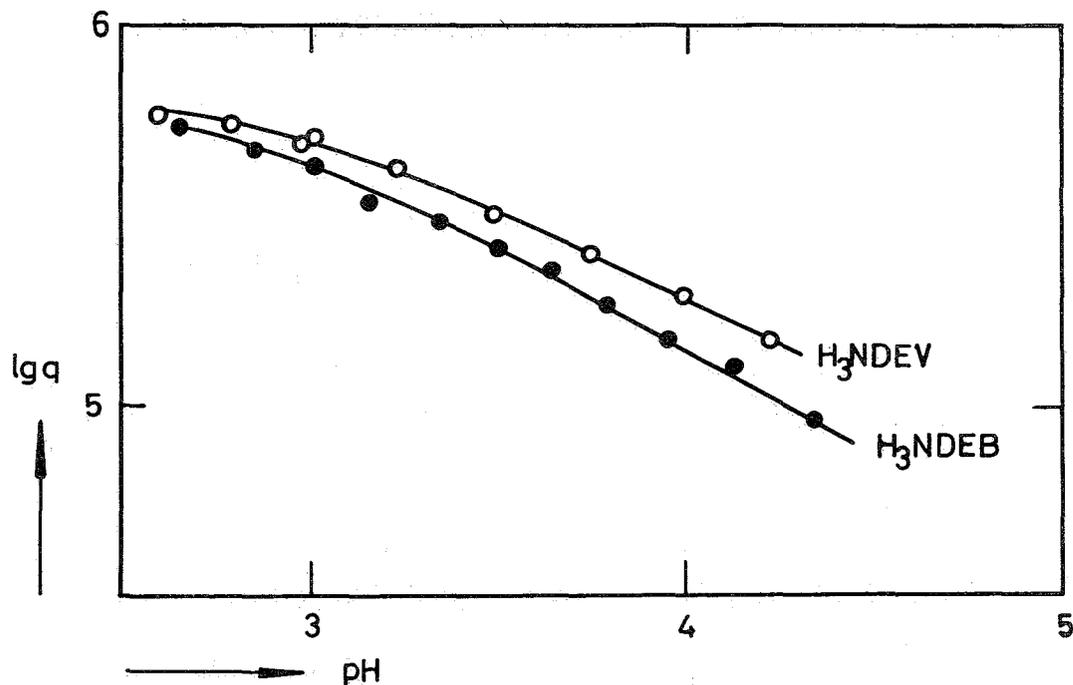


Abb. 8 Ionenaustauschverhalten des Americiums bei Gegenwart von H_3NDEB und H_3NDEV

Harz: DOWEX50-X12, NH_4 -Form

Wäßrige Phase: $\mu = 0,1$; Temp.: $25,0^\circ C$;

$[H_3NDEB]$, $[H_3NDEV] = 4 \cdot 10^{-3} m$

(siehe Tabelle 14)

Beim Versuch die Zusammensetzung der Chelate wie üblich grafisch zu bestimmen, ergab sich, daß mit beiden Säuren ausschließlich Hydrogenkomplexe gebildet werden. Das weitere Verfahren hatte also nach den in Abschnitt 3.2.2. hergeleiteten Formeln zu erfolgen, wobei die β_1 und β_2 enthaltenden Summanden der Gleichung 1 entfallen. Zunächst konnte aber auf diese Weise kein annehmbares Resultat erreicht werden. Als Ursache hierfür stellte sich die Verwendung des q_0 -wertes $7,76 \cdot 10^5$ heraus, der für beide Meßserien wesentlich zu hoch war.

Um zu entscheiden, ob bei den Versuchen infolge falscher Ionenstärke ein anderer q_0 -Wert zu verwenden ist, trägt man $\frac{1}{q}$ über HL^{2-} auf, eine Extrapolation auf Null sollte den richtigen Wert für $\frac{1}{q_0}$ ergeben.

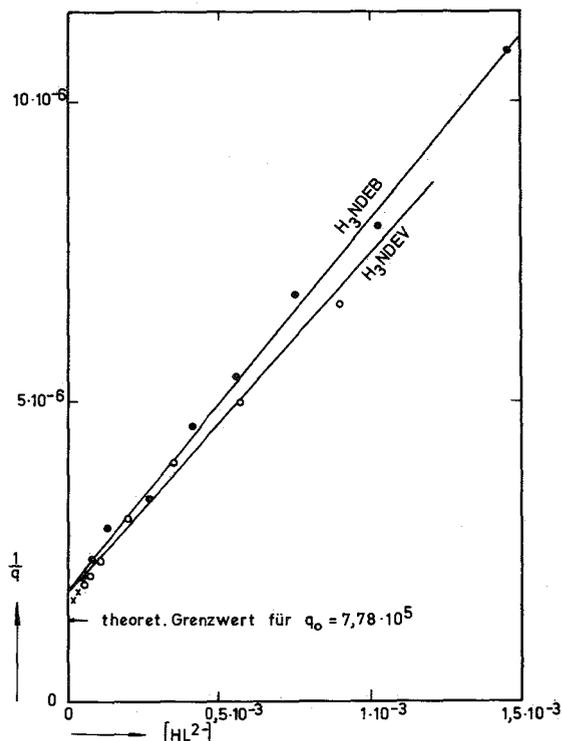


Abb. 9 Grafische Bestimmung von q_0 für H_3NDEB und H_3NDEV aus den Versuchen bei Gegenwart von Komplexbildnern (siehe Tabelle 14)

Man erhält so aus Abbildung 9 für beide Säuren ein q_0 von $5,4 \cdot 10^5$. Angesichts der guten Punktlage ist es berechtigt diesen Wert für die weitere Auswertung zu verwenden und nicht den für die Ionenstärke 0,1000 gültigen.

In Abbildung 10 ist mittels Formel 4 eine grafische Kontrolle ausgeführt, die beweisen soll, welche Art von Chelaten gebildet wurde. Für H_3NDEB und H_3NDEV ergeben sich Geraden mit der Steigung 1, die H_3NDEP -Kurve zeigt anfangs ebenfalls Steigung 1, aber bei höherer Anionenkonzentration eine Zunahme des Anstiegswinkels. Darin drückt sich aus, daß mit der zuletzt genannten Säure sowohl Hydrogen- als auch normale Chelate entstehen, während die anderen beiden nur Hydrogenchelate ergeben.

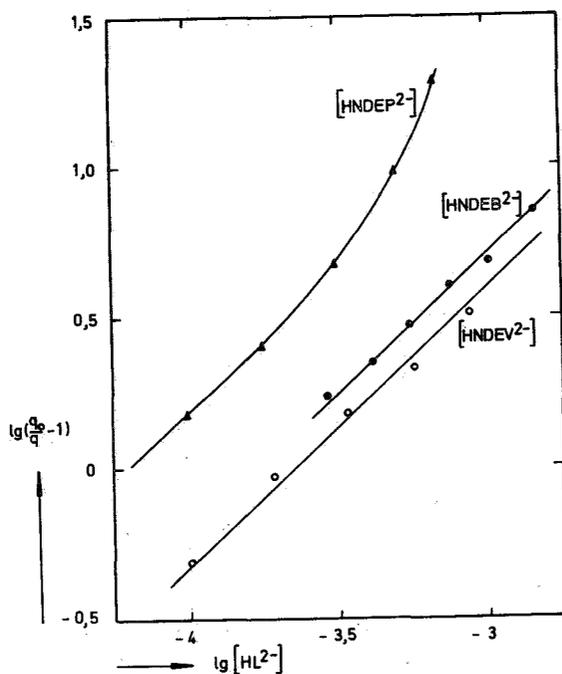


Abb. 10 Grafischer Nachweis der ausschließlichen Bildung von Hydrogenchelaten des Americiums mit H_3NDEB und H_3NDEV (siehe Tabelle 13,14)

Die Bildungskonstanten lassen sich in einfacher Weise aus dem Anstieg der Geraden in Abbildung 9 nach der Beziehung $K_{HL} = q_0 \cdot \text{tg}\alpha$ erhalten. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 5 Konstanten zur Reaktion des Americiums mit H_3NDEB und H_3NDEV

Verbindung	q_0	$\text{tg}\alpha$	K_{HL}	$\lg K_{HL}$
$Am(HNDEB)^+$	$5,40 \cdot 10^5$	$6,20 \cdot 10^{-3}$	$3,35 \cdot 10^3$	3,53
$Am(HNDEV)^+$	$5,40 \cdot 10^5$	$5,65 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^3$	3,47

3.2.4. Vergleichende Zusammenfassung der Kationenaustauschversuche mit Americium und Nitrilotriessigsäurederivaten

Durch Verlängerung einer Kohlenstoffkette in der Nitrilotriessigsäure erhält man Reagenzien mit gegenüber der Stammsubstanz abgeschwächten Chelatbildungseigenschaften. Unmittelbar erkennt man diese Tendenz anhand der Abbildung 11, wonach die durch Chelatbildung hervorgerufene Desorption des Americiums in der Reihenfolge $H_3NTE > H_3NDEP > H_3NDEB > H_3NDEV$ abnimmt.

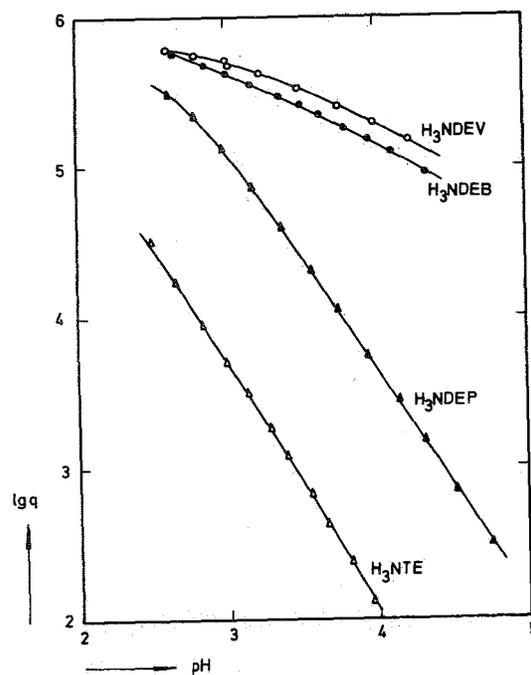


Abb. 11 Verteilungskurven des Americiums mit allen untersuchten Säuren (siehe Tabelle 11,12,14)

Ein schlüssiger Beweis auf die Abnahme der Stabilitätskonstanten ist aber aus der alleinigen Betrachtung des Verteilungskoeffizienten nicht zu ziehen. Auf q wirkt nicht nur die Bildungskonstante des Chelates, sondern auch die Dissoziationskonstante des Liganden ein. Den richtigen Vergleich erlaubt die Abbildung 12, in der $\lg(\frac{q_0}{q} - 1)$ über $\lg[L^{3-}]$ aufgetragen ist. Hier ist die Ordinatenhöhe der Kurven für gleiche Anionenkonzentration direkt proportional zu $\lg \beta$.

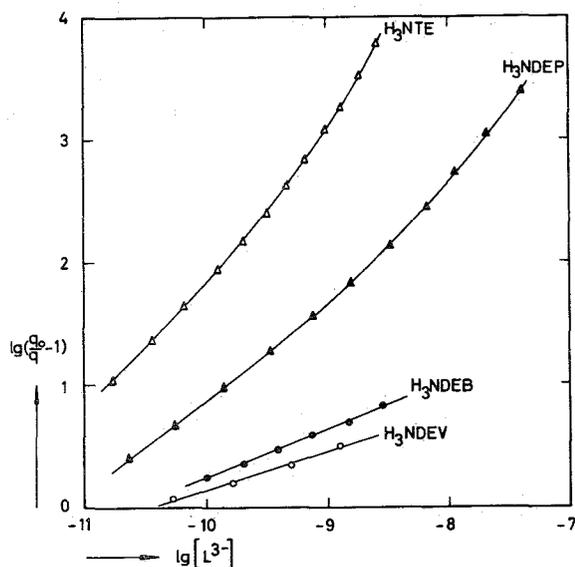


Abb. 12 Bildungskurven der Americiumchelate mit allen untersuchten Säuren (siehe Tabellen 11,12,14)

H_3NDEP ist demzufolge ein 10mal schwächerer Chelatbildner als H_3NTE . Unerwarteterweise ließ sich über die Chelatstabilität der beiden weiteren Säuren nichts feststellen, da sie nicht mehr in der gewohnten Weise reagieren. Schon H_3NDEP ergab bei niederen pH-Werten Hydrogenchelate der Zusammensetzung $Am(HNDEP)^+$, ein Verbindungstyp, den H_3NDEB und H_3NDEV ausschließlich bilden. Das letzte Proton der Aminopolykarbonsäuren ist normalerweise nicht an die Carboxylgruppe, sondern am Stickstoff gebunden, es liegt also ein Betain vor.

In den Hydrogenchelaten bleibt die Betainform erhalten, wie man aus der Größe ihrer Bildungskonstanten leicht ableiten kann. Sie liegt mit etwa 10^4 nahe bei der für Dikarbonsäurechelate zu erwartenden. Der Stickstoff des Betains ist vierbindig (drei C- und eine H-Valenz) und nicht mit dem Zentralatom koordiniert. Damit ist auch erklärt warum die K_{HL} für H_3NDEB und H_3NDEV sich nur geringfügig unterscheiden. Die Kettenlänge der Quasidikarbonsäuren ist zwar um den Wert 1 verschieden, da aber kein resonanzstabilisierter Chelatring vorliegt, ist auch der Einfluß auf die Stabilität klein.

3.3. Nachweis der 1:2-Chelate durch Anionenaustausch

Alle bisher angeführten Versuche wurden unter der Voraussetzung interpretiert, daß die Reaktion zwischen den Metallkationen einerseits und den Säureanionen andererseits abläuft. Dann sind die 1:2-Chelate entsprechend ihrer Formel $\text{Me}(\text{NTE})_2^{3-}$ negativ geladen. Eine andere Möglichkeit zur Interpretation wäre die Annahme einer Anlagerung neutraler Ligandenmoleküle an das 1:1-Chelat zu einer Verbindung $\text{Me}(\text{NTE}) \cdot (\text{H}_3\text{NTE})$. Durch die sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und den mittels der Konstanten rückberechneten Meßpunkten ist die Entscheidung zugunsten der anionischen Chelate schon gefällt. Sie läßt sich aber durch einen direkten Nachweis der negativen Ladung erhärten, z.B. durch den Beweis einer Reaktion mit festen oder flüssigen Anionenaustauschern. Abbildung 13 enthält die Verteilungskurve des Americiums zwischen einem Anionenaustauscher und einer wäßrigen Phase bei Gegenwart von H_3NTE .

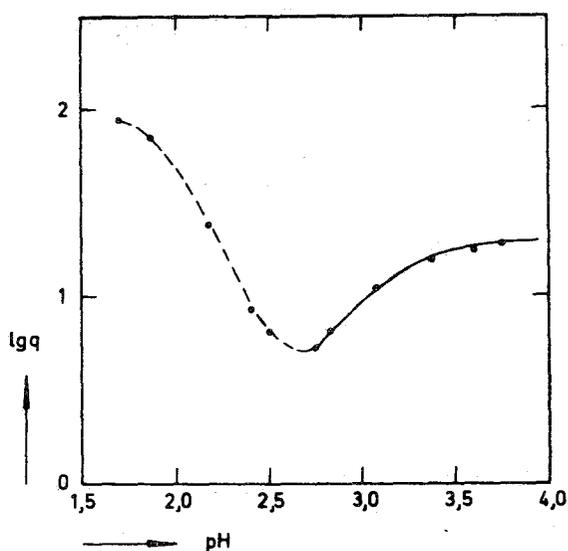


Abb. 13 Anionenaustausch des Am(III)-Nitrilotriessigsäurechelates
Harz: DOWEX1-X8, Nitratform, 50 - 100 mesh
Wäßrige Phase: 0,1M NH_4NO_3 ; 0,002M H_3NTE
(siehe Tabelle 15)

Der Verteilungskoeffizient steigt zwischen pH 2,7 und pH 4 von 10 auf 50 und bleibt bei höheren pH-Werten konstant. Der Maximalwert ist aber im Vergleich zu den Gegebenheiten beim Kationenaustausch nur niedrig. Trotzdem bestätigt sich so die Existenz des Chelat-anions. Überraschenderweise nimmt der Verteilungskoeffizient gegen niedrige pH-Werte wieder zu, er durchläuft also ein Minimum. Eine Erklärung dafür konnte nicht gefunden werden.

Auch der zweite Test auf den anionischen Charakter der 1:2-Chelate mittels eines flüssigen Austauschers verlief positiv. Bei Extraktion einer wäßrigen Phase, die Americium und H_3NTE enthielt, mit Aliquat 336S in Xylol entstand die in Abbildung 14 gezeigte Kurve.

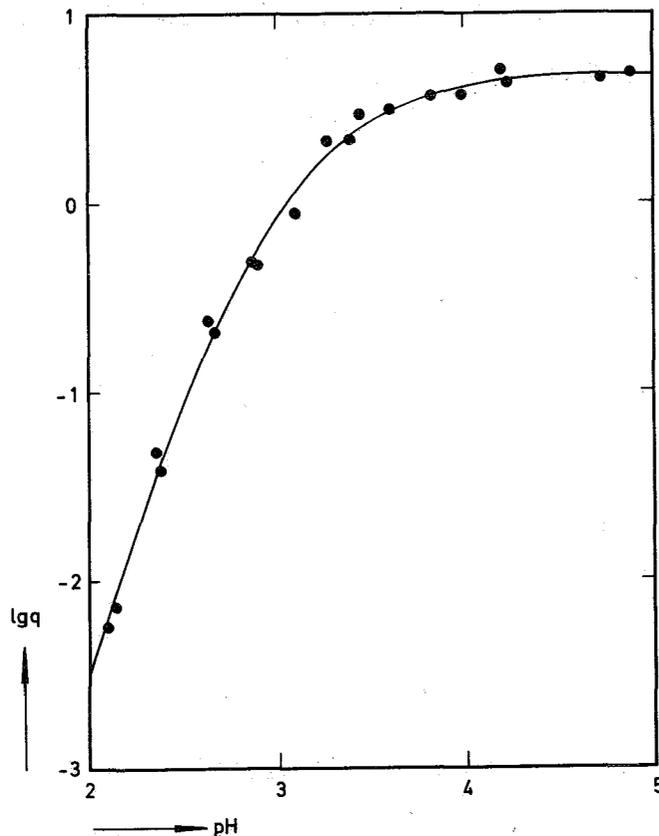


Abb. 14 Extraktion des $[Am(NTE^{3-})_2]^{3-}$ -Chelates durch Aliquat 336S
Wäßrige Phase: 0,01M $(NH_4)_3NTE$; 0,1M NH_4NO_3
Org. Phase : 20 Gew.% Aliquat in Xylol
q : Aktivität pro ml org. Phase/Aktivität pro ml wäßrige Phase
(siehe Tabelle 16)

Wie erwartet, nimmt der Verteilungskoeffizient des Am mit steigendem pH-Wert zu, die Extraktionskurve verläuft synchron mit der Bildung des Chelatanions in der wäßrigen Phase.

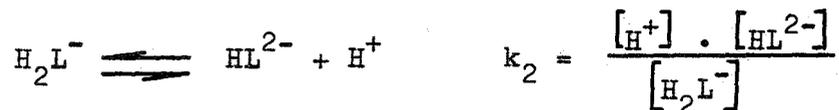
3.4. Dissoziationskonstanten der Nitrilotriessigsäure und ihrer Derivate

3.4.1. Gleichungen zur Berechnung von Säuredissoziationskonstanten aus potentiometrischen Titrationsen

Die Säuredissoziationskonstante ist bei der Untersuchung von Komplexgleichgewichten eine der wichtigsten Elementargrößen, ohne sie kann man keine quantitativen Angaben machen. Es war notwendig die DK-Werte der hier verwendeten Säuren selbst zu ermitteln, die grundlegenden Gleichungen werden im folgenden abgeleitet. Die Reaktionsgleichungen und Formeln entsprechen der heute allgemein akzeptierten Definition. Die Säure und ihre Anionen werden wie folgt bezeichnet:

- $H_N L$: eine Säure mit N abdissoziierbaren H-Atomen
 A^{N-} : das durch Abdissoziation aller Protonen entstehende Anion dieser Säure

Die Dissoziation verläuft in Stufen, jeder Stufe ist eine eigene Gleichgewichtskonstante zuzuschreiben. Für eine dreibasige Säure gilt:



Anstelle der Dissoziationskonstanten wird in der Literatur häufig ihr negativer Logarithmus, der p_k -Wert, verwendet:

$$pk_1 = - \lg k_1$$

Aus thermodynamischen Gründen gilt stets das Verhältnis:

$$k_1 > k_2 > k_3 \quad \dots \dots \dots k_N$$
$$pk_1 < pk_2 < pk_3 \quad \dots \dots \dots pk_N$$

Die Skala der Dissoziationskonstanten reicht von sehr hohen Werten bis zu extrem kleinen, meßbar sind sie etwa in dem Intervall 10^{-15} - 10^2 . Anorganische Säuren wie Halogenwasserstoffsäuren, HNO_3 usw. haben keine echte meßbare Dissoziationskonstante, sie sind völlig dissoziiert. Unter den anderen anorganischen Säuren findet man die ganze Skala der Säurestärke. Karbonsäuren sind im allgemeinen mittelstarke Säuren mit pk-Werten von 2 bis 7, bei Polykarbonsäuren ist zumeist die letzte Dissoziationskonstante kleiner als 10^{-7} .

Die experimentelle Bestimmung einer Dissoziationskonstanten besteht in der Feststellung aller in der Definitionsgleichung vorkommenden Konzentrationen. Die potentiometrische Methode macht dazu 2 Messungen:

- 1.) Die Größe a_{H^+} wird mittels einer für H-Ionen empfindlichen Elektrode bestimmt. Bei Kenntnis der H-Ionenaktivität und des Aktivitätskoeffizienten, läßt sich die H-Ionenkonzentration nach der folgenden Formel berechnen:

$$[\text{H}^+] = \frac{a_{\text{H}^+}}{f_{\text{H}^+}}$$

- 2.) Das Verhältnis "freies Anion" : "undissoziierter Säure" ermittelt man aus der eingewogenen Säure und der zugesetzten Menge an Base unter der Annahme, daß das gebildete Salz der Säure völlig die freie Säure vernachlässigbar wenig in H^+ und L^- dissoziiert ist.

Die beiden Meßwerte - pH und zugesetzte Lauge - sind sehr einfach zu erhalten, indem man zu einer Lösung, die eine gewogene Menge der Säure enthält, eine Lauge bekannten Gehalts aus einer Bürette zugibt und danach den pH-Wert mißt.

Der Einfachheit halber wird zunächst der Fall einer einbasigen Säure betrachtet. Würden die bisher gemachten einfachen Voraussetzungen richtig sein, so könnte man die Dissoziationskonstante nach folgender Formel berechnen:

$$k_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{BOH}]}{[\text{HL}]_0 - [\text{BOH}]} \quad (1)$$

$[\text{H}^+]$ = H-Ionenkonzentration in val/L

$[\text{BOH}]$ = Zugesetzte Base in val/L

$[\text{HL}]_0$ = Konzentration der eingewogenen Säure in val/L

$$[\text{HL}] = [\text{HL}]_0 - [\text{BOH}] + [\text{H}^+]$$

$$[\text{L}^-] = [\text{BOH}] - [\text{OH}^-]$$

$$k_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot ([\text{BOH}] - [\text{H}^+])}{[\text{HL}]_0 - ([\text{BOH}] + [\text{OH}^-])} \quad (3)$$

Es taucht nun die Frage auf, welcher Fall nun zutrifft: Ob die freie Säure dissoziiert oder ob das Salz hydrolysiert?

Die Antwort ist, daß in jedem Fall beides gleichzeitig auftritt. Um zu den richtigen Formeln zu gelangen, unterteilt man in drei Fälle:

- a) Die H-Ionenkonzentration ist größer als die des Wassers, dann überwiegt die Dissoziation der freien Säure, man muß Formel (2) verwenden.
- b) Die H-Ionenkonzentration ist kleiner als die des Wassers, es überwiegt die Salzhydrolyse, man muß mit der Formel (3) rechnen.
- c) Die gemessene H-Ionenkonzentration ist gleich der des reinen Wassers, die beiden Effekte heben sich auf. Um größere Fehler zu vermeiden, macht man sowohl HL als auch L mindestens 100 mal größer als H oder OH, wodurch sich die Berücksichtigung von H oder OH erübrigt.

Überträgt man die in diesem Kapitel für eine einbasige Säure beschriebenen Formeln auf dreibasige Säuren, so gelten für die Berechnung ihrer Dissoziationskonstanten folgende Formeln:

$$k_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot ([\text{BOH}]_{(1)} + [\text{H}^+])}{[\text{H}_3\text{L}]_0 - ([\text{BOH}]_{(1)} + [\text{H}^+])} \quad (4)$$

$$k_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot ([\text{BOH}]_{(2)} + [\text{H}^+])}{[\text{H}_3\text{L}]_0 - ([\text{BOH}]_{(2)} + [\text{H}^+])} \quad (5)$$

$$k_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot ([\text{BOH}]_{(3)} - [\text{OH}^-])}{[\text{H}_3\text{L}]_0 - ([\text{BOH}]_{(3)} + [\text{OH}^-])} \quad (6)$$

$[\text{OH}^-]$ = OH-Ionenkonzentration in val/L

$[\text{BOH}]_{(1)}$ = Zur Neutralisation des ersten H zugegebene Base in val/L

$[\text{BOH}]_{(2)}$ = Zur Neutralisation des zweiten H zugegebene Base in val/L, wobei vorausgesetzt ist, daß das 1. H-Atom bereits neutralisiert ist. ($[\text{BOH}]_{(2)} = [\text{BOH}]_{\text{ges.}} - [\text{H}_3\text{L}]_0$)

Eine Grundvoraussetzung zur Gültigkeit von Gleichung 1 ist die, daß das gebildete Salz tatsächlich völlig in Metallkation und Säureanion gespalten wird. Wenn als Metall nur Alkalien, am besten Natrium oder auch Ammonium verwendet werden, trifft dies auch zu. Es dürfen aber keine Neutralsalze anderer Metalle (z.B. ZnCl_2) vorhanden sein.

In der angeführten Gleichung steckt noch ein weiterer Fehler. Es wurde nämlich nicht berücksichtigt, daß auch die vorhandene freie Säure zum Teil noch dissoziiert. Es gilt also genauer:

Freie Säure = Säureeinwaage - Basenzusatz - Diss. Säure

Diss. Säure = Freie H-Ionen

$$[\text{HL}] = [\text{HL}]_0 - [\text{BOH}] - [\text{H}^+]$$

Dadurch, daß ein Teil der freien Säure dissoziiert, vermehrt sich die Menge des Anions um den dissoziierten Teil der Säure.

$$[\text{L}^-] = \text{Basenzusatz} + \text{Diss. Säure}$$

$$[\text{L}^-] = [\text{BOH}] + [\text{H}^+]$$

Man erhält dann zur Berechnung der Dissoziationskonstanten die Gleichung:

$$k_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot ([\text{BOH}] + [\text{H}^+])}{[\text{HL}]_0 - ([\text{BOH}] + [\text{H}^+])} \quad (2)$$

Gleichung 2 ist richtig, unter der Voraussetzung, daß die freie Säure dissoziiert, das gebildete Salz aber nicht hydrolysiert. Ist das umgekehrte der Fall, so werden dabei OH-Ionen frei und es gilt:



Hydrolysiertes Salz = Gebildete freie Säure = Gebildete OH-Ionen

Freie Säure = Säureeinwaage - Basenzusatz + Hydrolysiertes Salz

Dissoziierte Säure = Zugesezte Base - Hydrolysiertes Salz

$$[\text{BOH}]_{(3)} = \text{Zur Neutralisation des dritten H zugegebene Base in val/L}$$

$$([\text{BOH}]_{(3)} = [\text{BOH}]_{\text{ges.}} - 2 \cdot [\text{H}_3\text{L}]_0)$$

Die OH-Ionenkonzentration $[\text{OH}^-]$ erhält man aus der im Experiment gemessenen H-Ionenkonzentration mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten k_w nach:

$$[\text{OH}^-] = \frac{k_w}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{OH}^-}}$$

$$k_w (25^\circ \text{C}) = 1,008 \cdot 10^{-14}$$

$$\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{OH}^-}} = 1,605$$

Der Wert 0,623 ist aus der Literatur entnommen (40). Er ist nicht für eine 0,1M NaClO_4 -Lösung, sondern für eine 0,1M NaBr -Lösung bei 25°C . Da aber kein Wert für NaClO_4 in der Literatur vorlag, wurde der für NaBr gewählt, da das ClO_4^- und das Br^- -Ion von ähnlicher Größe sind.

3.4.2. Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten der Wasserstoff-Ionen

Die Messungen der Säuredissoziationskonstanten geschahen bei konstanter Ionenstärke $\mu = 0,1$ und bei 25°C . Um aus den pH-Werten die H^+ -Ionenkonzentration berechnen zu können, muß man den Aktivitätskoeffizienten des H^+ -Ions kennen.

Zu seiner Bestimmung wurden die pH-Werte verschiedener Ansätze bekannter Molarität an HClO_4 und konstanter Ionenstärke $\mu = 0,1$ (eingestellt mit NaClO_4) bei $(25 \pm 0,1)^\circ \text{C}$ gemessen. Daraus errechnete sich f_{H^+} nach der folgenden Formel:

$$f_{\text{H}^+} = \frac{a_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+}}$$

a_{H^+} = H-Ionenkonzentration in val

C_{H^+} = Molarität der Lösung an H-Ionen in val

f_{H^+} = H-Aktivitätskoeffizient

Eine andere Methode besteht im Auftragen von $\lg[H^+]$ gegen pH. Durch Extrapolation der Geraden auf den Wert $\text{pH} = 0$ erhält man $-\lg f_{H^+}$ als den Ordinatenabschnitt. In Abbildung 15 ist die grafische Ermittlung von f_{H^+} dargestellt.

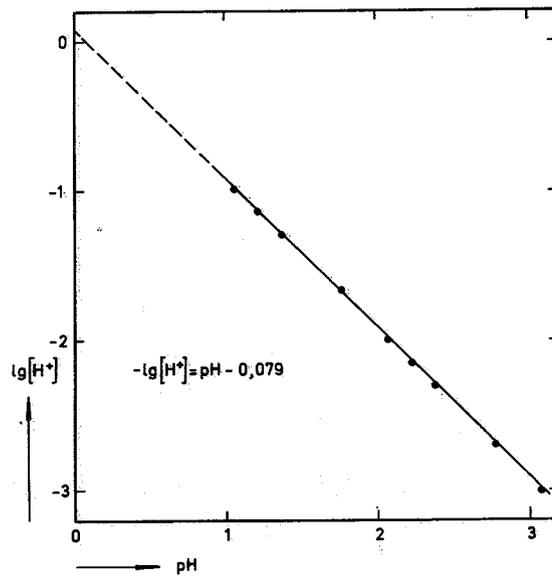


Abb. 15 Grafische Ermittlung von f_{H^+}
(siehe Tabelle 20)

Nach beiden Verfahren erhält man den gleichen Wert für f_{H^+} , er beträgt $0,834 \pm 0,005$.

3.4.3. Dissoziationskonstanten der Nitrilodiessigmonopropion-,
Nitrilodiessigmonobutter- und Nitrilodiessigmonovaleriansäure

Die ersten zwei Dissoziationskonstanten der dreibasigen Aminokarbonsäuren liegen zwischen 10^{-2} und 10^{-4} , dagegen hat die dritte den Wert $\sim 10^{-10}$. Entsprechend werden die ersten beiden Wasserstoffatome zwischen pH 2 und pH 4 und das letzte bei pH ~ 9 abgespalten. Zweckmäßig führt man die potentiometrische Titration in zwei Ansätzen aus, wobei der erste den niederen und der zweite den hohen pH-Bereich erfaßt. Abbildung 16 und 17 enthalten die Titrationskurven der drei Säuren. Als Ordinatenwert ist der pH und als Abszissenwert der Neutralisationsgrad (Mol Base/Mol Säure) aufgetragen.

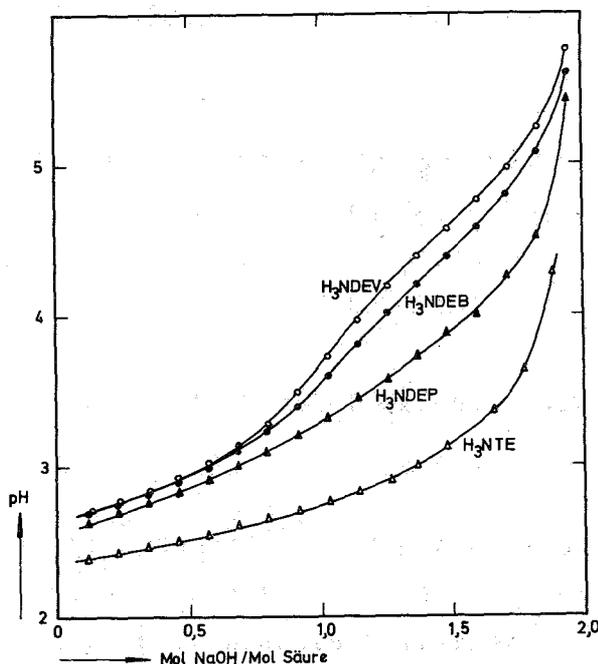


Abb. 16 Neutralisationskurven für pk_1 und pk_2
(siehe Tabelle 17,18)

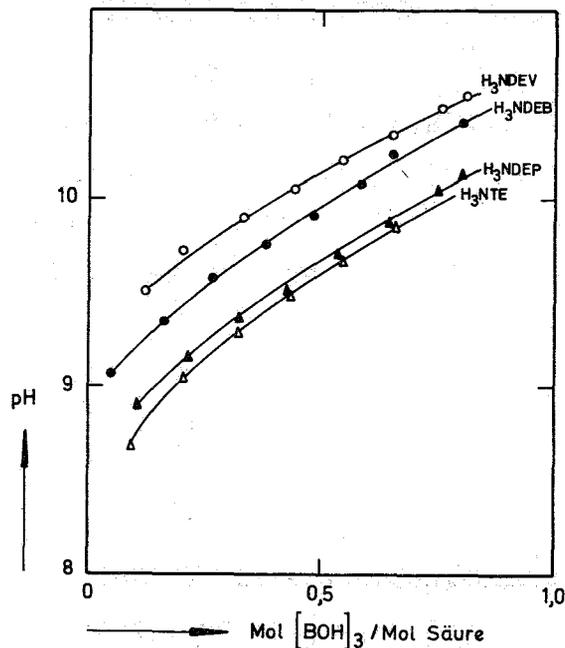


Abb. 17 Neutralisationskurven für pk_3
(siehe Tabelle 19)

Alle Bestimmungen erfolgten bei 25° C und Ionenstärke 0,1 (eingestellt mit NaClO₄). Die Einhaltung dieser Ionenstärke erforderte eine Abschätzung des von der Säure herrührenden Beitrages, um die einzuwiegende Menge NaClO₄ berechnen zu können. Im sauren Bereich wurde davon ausgegangen, daß die zu titrierende Säure im Mittel einfach dissoziiert sei und im alkalischen, daß sie je zur Hälfte als Dinatrium- und als Trinatriumsalz vorliege. Diese Betrachtungsweise hinsichtlich der anzunehmenden Basizität der Säuren stellt einen Kompromiß zur Fixierung einer möglichst genauen Ionenstärke dar. In Wirklichkeit ändert sich die Ionenstärke im Laufe der Titration als Folge der Natronlaugezugabe. Bei der halbäquivalenten Menge Lauge herrscht exakt $\mu = 0,10$, dagegen ist vorher μ kleiner als 0,10 und danach größer.

Für H_3NDEP , H_3NDEB und H_3NDEV ließen sich die zuvor abgeleiteten Gleichungen 4, 5 und 6 anwenden, ebenso für pk_3 der H_3NTE . Bei der Stammsäure war das nicht möglich, da die Bereiche der ersten und zweiten Dissoziationsstufen einander überlappen. Aus den Titrationskurven der Abbildung 16 kann man das daran erkennen, daß H_3NTE keine Stufe beim Neutralisationsgrad 1 aufweist. Auch bei den anderen Säuren ist die Stufe nicht sehr deutlich zu sehen, die numerische Berechnung war jedoch möglich. Ihre Resultate sind in Tabelle 6 zusammengefaßt (siehe Abschnitt 3.4.4.).

3.4.4. Berechnung der ersten beiden Dissoziationskonstanten der Nitrilotriessigsäure

Für die überlappenden Dissoziationskonstanten der H_3NTE wurde eine von Schwarzenbach entwickelte Methode angewandt (33). Die zu benutzenden Formeln sind folgende:

$$\frac{1}{K_1} \cdot [H^+] \cdot A - K_2 \cdot (2[H_3L]_0 + S) \cdot \frac{1}{[H^+]} = [H_3L]_0 - S$$

$$\frac{1}{K_1} \cdot [H^+] \cdot A - K_2 \cdot \frac{1}{H^+} \cdot (2[H_3L]_0 + S) = [H_3L]_0 - S$$

$$S = [BOH] + [H^+]$$

$$\frac{1}{K_1} = y$$

$$K_2 = x$$

$$\text{für } x = 0 \text{ gilt: } y = \frac{[H_3L]_0 - S}{[H^+] \cdot S} = A$$

$$\text{für } y = 0 \text{ gilt: } x = \frac{[H_3L]_0 - S}{2[H_3L]_0 - S} = B$$

Man berechnet A und B für jeden Meßpunkt und trägt sie in ein Koordinatensystem $y = f(x)$ ein. Verbindet man wie in Abbildung 18 geschehen die zusammengehörenden Wertepaare von A und B, so schneiden sich die Verlängerungen der Geraden in einem Punkt O, dessen Koordinaten die gesuchten Werte von $x = K_2$ und $y = \frac{1}{K_1}$ sind.

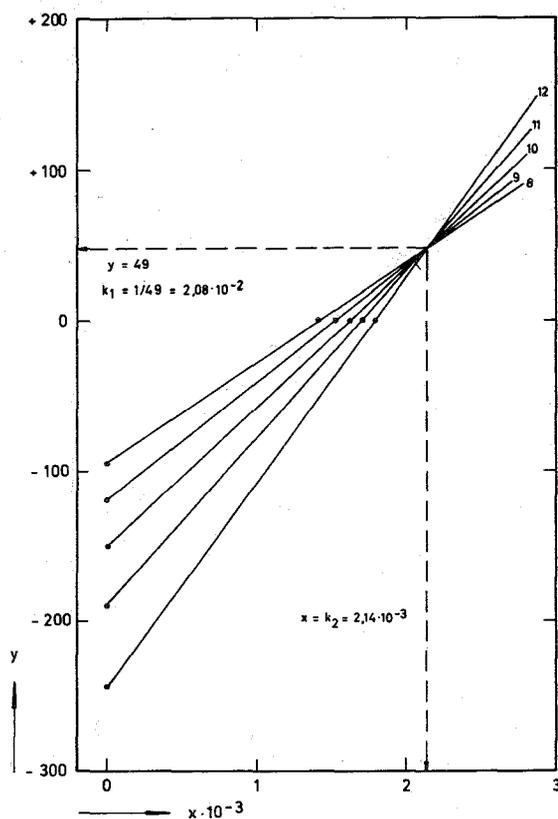


Abb. 18 Grafische Bestimmung von pk_1 und pk_2 der H_3NTE
(siehe Tabelle 18)

Die Dissoziationskonstanten und dazugehörenden pk -Werte der vier Aminopolykarbonsäuren sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6 Dissoziationskonstanten und pk -Werte der Nitrilotriessigsäure und ihrer Derivate bei $(25 \pm 0,1)^\circ C$ und $\mu = 0,10$

Säure	K_1	pk_1	K_2	pk_2	K_3	pk_3
H_3NTE	$2,08 \cdot 10^{-2}$	1,681	$2,14 \cdot 10^{-3}$	2,670	$3,25 \cdot 10^{-10}$	9,490
H_3NDEP	$6,20 \cdot 10^{-3}$	2,210	$1,11 \cdot 10^{-4}$	3,960	$2,50 \cdot 10^{-10}$	9,600
H_3NDEB	$4,12 \cdot 10^{-3}$	2,385	$3,16 \cdot 10^{-5}$	4,500	$1,27 \cdot 10^{-10}$	9,896
H_3NDEV	$3,73 \cdot 10^{-3}$	2,430	$2,09 \cdot 10^{-5}$	4,680	$1,03 \cdot 10^{-10}$	9,987

4. Diskussion

Die Experimente über die Grundlage des Ionenaustauschverfahrens ergaben eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den in Abschnitt 2 gemachten Voraussetzungen. So erwies sich der Verteilungskoeffizient q_0 bei allen untersuchten Elementen als unabhängig von der H-Ionenkonzentration im pH-Bereich 2 bis 4. Das widerspricht zwar Angaben von J.P. Surls (31), der fortlaufend mit dem pH-Wert steigende q_0 fand. Vermutlich ist die von ihm angewandte Schüttelzeit (2 Stunden) für die Diskrepanz der Ergebnisse verantwortlich, da kinetische Versuche ergaben, daß die Einstellung des Ionenaustauschgleichgewichtes bei den Transuranelementen 48 Stunden dauert. Bei Cer sind 12 Stunden ausreichend.

Da die Verteilungskoeffizienten der freien Metallionen sehr groß sind ($\approx 5 \cdot 10^5$), muß bei Abwesenheit von Komplexbildnern eine relativ hohe Aktivität (50 - 100 μCi pro 250 ml wäßriger Phase) verwendet werden, um größere Ungenauigkeiten bei q_0 zu vermeiden. Anfänglich ergaben sich für Curium trotz radiochemischer Reinheit der benutzten Aktivität (siehe Versuchsergebnisse) viel niedrigere Verteilungskoeffizienten als für Americium und Californium. Als Ursache hierfür stellte sich eine Verunreinigung durch einen Komplexbildner heraus. Vermutlich handelte es sich um die zur Trennung des Curiums von Americium benutzte α -Hydroxyisobuttersäure. Sie konnte durch Eindampfen und Verglühen des Rückstandes vollständig beseitigt werden, wonach sich $q_0(\text{Cm})$ gut in die Reihe der Aktiniden(III)-Verteilungskoeffizienten einordnete.

Die Stabilitätskonstanten der Elemente Americium und Curium mit H_3NTE wurden zweimal unter etwas veränderten experimentellen Bedingungen, jedoch bei gleicher Ionenstärke und Temperatur bestimmt. Die erste Untersuchungsserie fand unter Verwendung von technischem Harz und Rühren mittels eines in jedem Kautexfläschchen untergebrachten Magnetrührers statt. Bei der zweiten Untersuchungsserie wandte man eine verfeinerte Arbeitstechnik an. Diese betraf hauptsächlich zwei Punkte. Erstens: Das benutzte Harz wurde durch zwei Siebe (0,15 und 0,3 mm Maschenweite) fraktioniert und nur der mittelfeine Anteil verwendet. Zweitens: Das zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderliche Schütteln erfolgte in einer extra dafür konstruierten Schüttelmaschine in einem auf $25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$ gehaltenen Wasserbad. Die Verteilungskoeffizienten der ersten Serie liegen grundsätzlich niedriger als die der zweiten.

Dagegen stimmen die aus beiden Serien berechneten Stabilitätskonstanten vollkommen überein. Der Unterschied zwischen den Verteilungskoeffizienten ist erstens auf die Anwesenheit gröberer Harzkörner, die eine bedeutend längere Kontaktzeit zwischen Harz und wäßriger Phase zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderlich machen und zweitens auf die unvollkommene Vermischung des Harzes mit der wäßrigen Phase beim magnetischen Rühren zurückzuführen. Da aber die Bestimmung von q_0 und q für eine Serie unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wird, hebt sich der Fehler bei der Berechnung der Stabilitätskonstanten auf. Aus diesem Grund erhält man nur eine einzige Kurve für jedes der untersuchten Elemente, wenn man die bei beiden Serien erhaltenen $\lg\left(\frac{q_0}{q} - 1\right)$ gegen $\lg [L^{3-}]$ aufträgt.

Wie schon in der Einleitung besprochen, kann man erwarten, daß die Stabilitätskonstanten der Lanthaniden und der Aktiniden mit zunehmender Ordnungszahl größer werden. Inwieweit diese Regel befolgt wird, ist aus der Abbildung 19 zu ersehen, in die alle in dieser Arbeit bestimmten Stabilitätskonstanten eingetragen sind. Zum Vergleich werden auch Literaturdaten für die Seltenen Erden und für Aktinidenelemente angeführt.

Ein Anwachsen der Stabilität in der Reihenfolge der Ordnungszahl ist für H_3NTE und ihre Derivate sowie für H_4DCTA festzustellen, aber nicht für H_5DTPA . Die oben genannte Regel trifft also nicht in allen Fällen zu. Gemeinsames Kennzeichen aller Säuren ist die bei Curium auftretende Unstetigkeit, die in den meisten Fällen darin besteht, daß das Americium- und das Cm-Chelat ähnliche Stabilität aufweisen. Auch bei den Seltenen Erden tritt diese Erscheinung auf, sie wird als Gadoliniumecke bezeichnet. In Analogie dazu ist sie bei den Aktiniden mit dem Namen "Curiumecke" zu belegen.

Hinsichtlich der Neigung zur Chelatbildung der vier Säuren gilt die Reihenfolge $H_3NTE > H_3NDEP \gg H_3NDEB > H_3NDEV$. Verlängerung einer der Kohlenstoffketten in der Nitrilotriessigsäure verschlechtert also die Koordinationseigenschaften. Im Falle der H_3NDEB und H_3NDEV entstehen keine normalen, sondern nur noch schwache Hydrogenchelate mit $\lg\beta = 4$. Der Wasserstoff ist darin an den Stickstoff gebunden, wie ein Vergleich mit der Stabilität der Iminodiessigsäure- ($\lg\beta = 10,1$) bzw. der Glykolsäure- ($\lg\beta = 2,8$) und Weinsäurechelate ($\lg\beta = 6,8$) zeigt. Es existiert in diesen Verbindungen also keine Metall-Stickstoffbindung mehr.

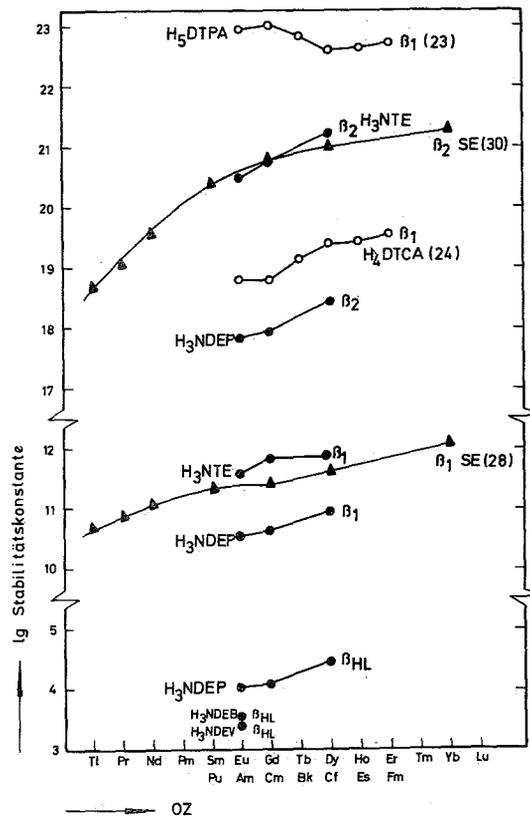


Abb. 19 Stabilitätskonstanten als Funktion der Ordnungszahl des Zentralatoms

H_4 DCTA : Diaminocyclohexantetraessigsäure

H_5 DTPA : Diäthylentriaminpentaessigsäure

Einen interessanten Punkt stellt die Frage nach der Koordinationszahl der Zentralatome dar. In Abbildung 20 ist die Stabilitätskonstante gegen die Zahl der nach der Struktur des Liganden möglichen Koordinationsstellen aufgetragen. Die meisten der in Betracht gezogenen Amino-karbonsäuren liegen auf der Geraden, welche die maximale Koordinationszahl beschreibt. Man darf daher annehmen, daß die Stabilitätskonstante in erster Näherung eine Funktion der Anzahl an Chelatbindungen ist.

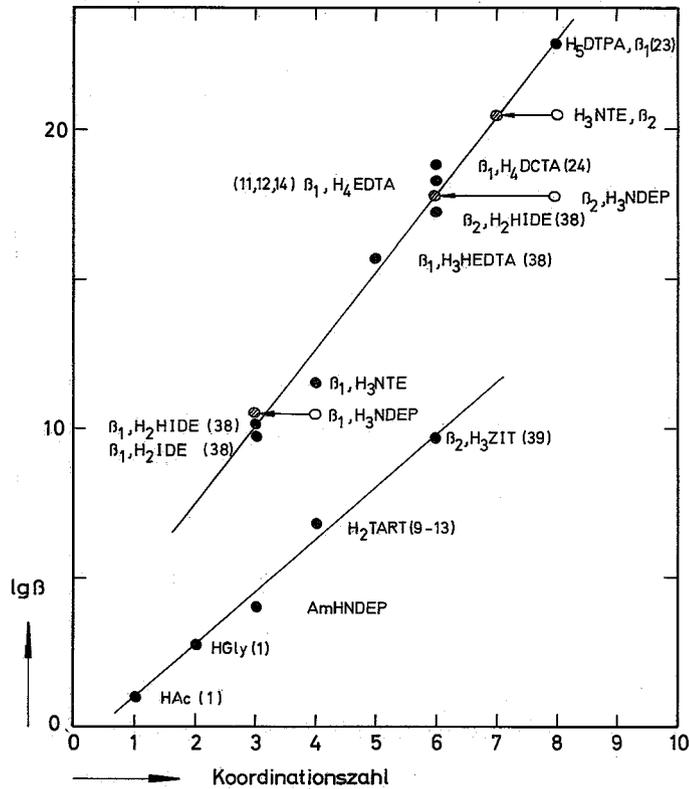


Abb. 20 Stabilität und Koordinationszahl für Am-Chelate

Lediglich die Verbindungen AmNDEP, $\text{Am}(\text{NDEP})_2^{3-}$ und $\text{Am}(\text{NTE})_3^{3-}$ liegen weit außerhalb der Geraden. Sie sind aber gut unter die anderen einzuordnen, wenn man ihnen eine geringere Anzahl von Bindungen zuschreibt. H_3NDEP würde demnach einen koordinativ dreiwertigen Liganden darstellen, mit der Koordinationszahl 3 im Falle des AmNDEP und 6 im Falle des $\text{Am}(\text{NDEP})_2^{3-}$. Ungebunden bleibt die Carboxylgruppe, die Metall-Stickstoffbindung besteht noch. Dies geht aus dem Vergleich mit dem Hydrogenchelate hervor, welches sicher keine Metall-Stickstoffbindung enthält. Letzteres liegt bei jeder vernünftigen Annahme bezüglich der Koordinationszahl außerhalb der Linie der Aminosäuren, aber gut auf einer Linie für reine Karbonsäuren und Hydroxykarbonsäuren. Da das normale Chelat aber auf der Linie der Aminosäuren liegt, muß es auch eine Metall-Stickstoffbindung enthalten.

Für das $H_3NTE-1:2$ -Chelat müßte man nach der hier angewandten Betrachtungsweise auf die Koordinationszahl 7 schließen. Wenn auch vom Raumbedarf des Liganden her gesehen dies verständlich erscheint, so ist doch in diesem Fall eine nur von den Stabilitätskonstanten ausgehende Interpretation nicht beweiskräftig. Linearer Anstieg der Stabilität mit der Koordinationszahl bedeutet eine entsprechende lineare Zunahme der Reaktionsenergie - und dies ist eine sehr grobe, lediglich elektrostatische Wechselwirkung voraussetzende Näherung. Außerdem setzt sie gleiche Energiebeiträge für die Stickstoff- und die Karboxylgruppen-Metallbindung voraus. Insgesamt stellen die Aussagen über die Koordinationszahl einen Versuch zur Erklärung der experimentellen Befunde dar, aber keine endgültigen Beweise.

Die vorliegende Arbeit wurde mit der Nebenabsicht unternommen, wenn möglich neue Reagenzien zur Trennung des Elementpaares Am/Cm zu finden. Das Charakteristikum für den Trenneffekt ist der Trennfaktor α , er ist definiert als das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten bei gleicher Säurekonzentration. Der Trennfaktor Am/Cm für die Nitrilotriessigsäure beträgt 1,45 und liegt damit in derselben Größenordnung wie für α -Hydroxyisobuttersäure und Äthylendiamintetraessigsäure. Kettenverlängerung verschlechtert den Trennfaktor ebenso wie die Chelatstabilität.

Literaturangaben bezüglich der Dissoziationskonstanten der Nitrilotriessigsäure und der Nitrilodiessigmonopropionsäure weichen nahezu um den Faktor 10 voneinander ab (28, 32 - 37). Ein quantitativer Vergleich der vier Liganden war nur möglich durch Anwendung selbst bestimmter Zahlen. Als Übersicht über die Resultate dient Abbildung 21, in der die DK-Werte als Funktion der Kettenlänge aufgetragen sind.

pk_1 und pk_2 nehmen mit steigender Zahl von CH_2 -Gruppen zu, pk_3 bleibt nahezu unbeeinflusst. Da die dritte Konstante die Abdissoziation des am Stickstoff sitzenden Betain-Wasserstoffions beschreibt, ist leicht einzusehen, daß ihr Wert sich nicht ändert. Nicht so einfach kann man erklären warum sowohl pk_1 als auch pk_2 ansteigen, da ja nur eine der beiden Karboxylgruppen an der längeren Kohlenstoffkette sitzt. Wahrscheinlich ist eine starke gegenseitige Beeinflussung beider Karboxyle, welche durch Kettenverlängerung gestört wird, die Ursache.

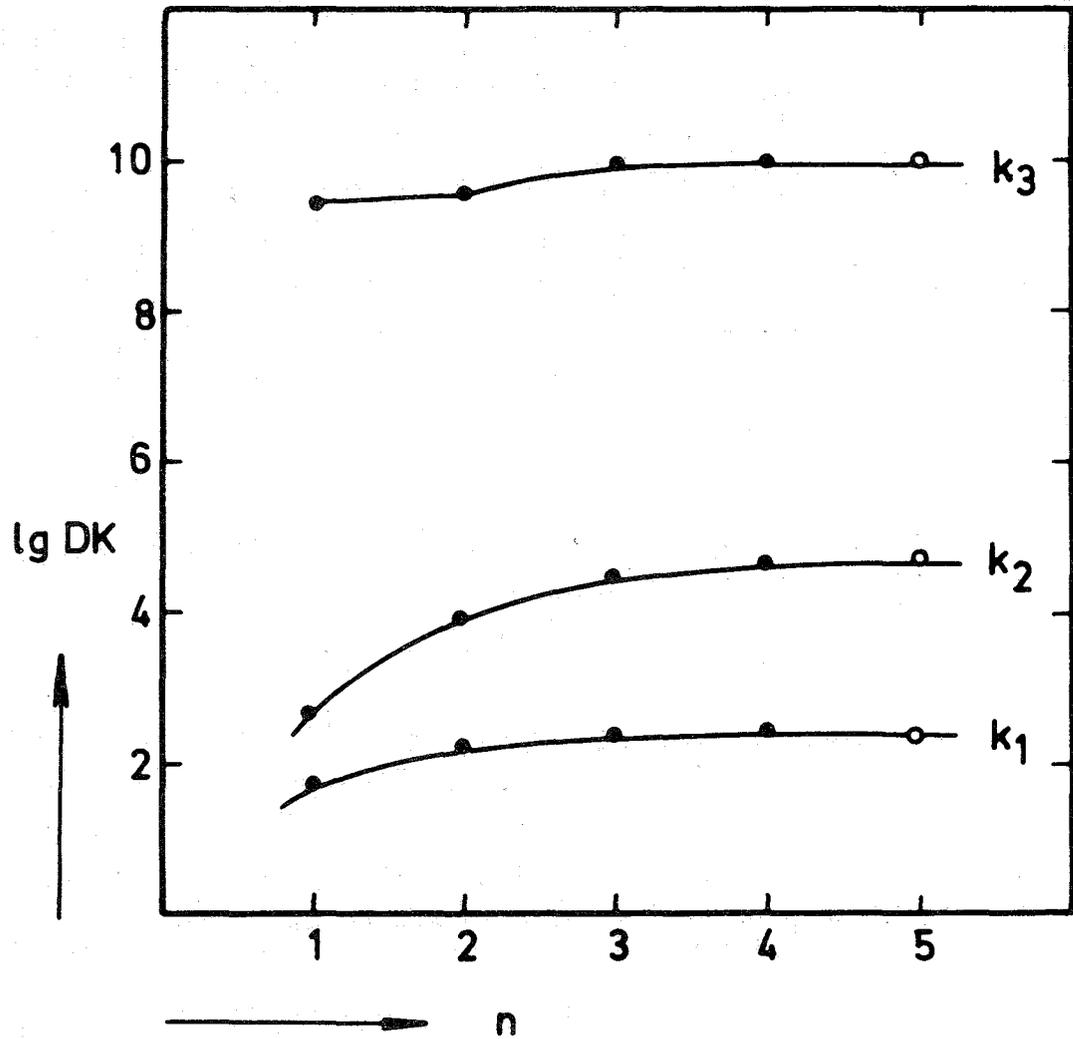


Abb. 21 Dissoziationskonstanten der Nitrilotriessigsäure und ihrer Derivate

5. Experimenteller Teil

5.1. Reagenzien

Radioaktive Indikatoren

Cer-144-Aktivität wurde unter Zusatz von inaktivem Cer (als Träger) mit 6M NH_4OH als Hydroxyd ausgefällt. Durch mehrmaliges Waschen mit 0,1M NH_4ClO_4 und Wiederauflösen mit 0,1M HClO_4 entstand eine Stammlösung der Ionenstärke 0,1.

Am-241 wurde von der USAEC als AmO_2 bezogen, in Salzsäure gelöst und als $\text{Am}(\text{OH})_3$ mit Ammoniak ausgefällt. Durch Wiederauflösen wie oben beschrieben, erhielt man eine Stammlösung der Ionenstärke 0,1. Zur Kontrolle der radioaktiven Reinheit des Americiums wurde ein α -Spektrum aufgenommen, das die Abwesenheit aller α -aktiven Verunreinigungen beweist.

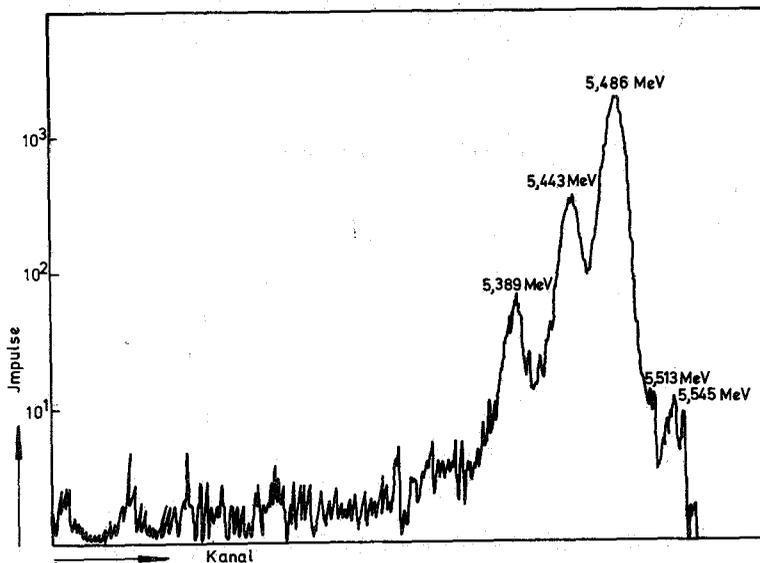


Abb. 22 α -Spektrum des verwendeten Americiums

Cm-244 war als konz. Lösung in HCl vorhanden. Ein Teil dieser Lösung wurde in einer Quarzschale zur Trockene eingedampft, verglüht und in 0,1M HClO₄ aufgenommen. Die radiochemische Reinheit des verwendeten Curiums zeigt das α -Spektrum.

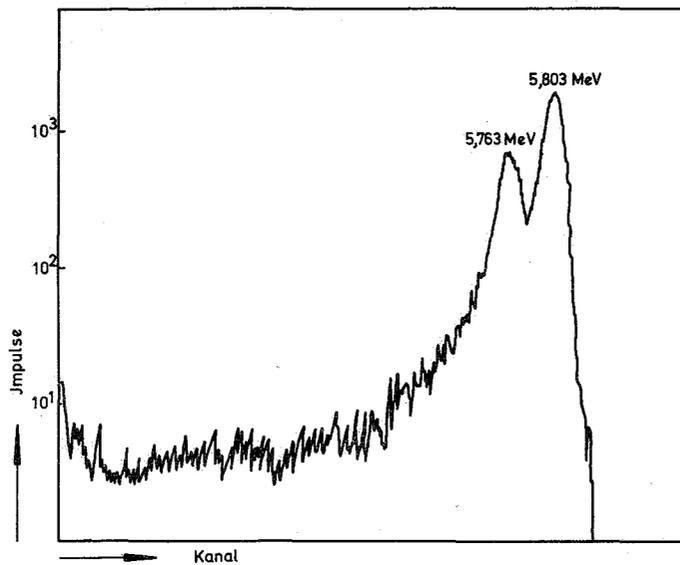


Abb. 23 α -Spektrum des verwendeten Curiums

Cf-250,252. Californium stellte Dr. Kooi/Euratom in Form eines eingedampften Ionenaustauscheluates mit 100 μCi α -Aktivität zur Verfügung. Glühen in einem Quarzreagenzglas und Wiederauflösen des Rückstandes mit 0,1M HClO_4 ergab eine für Ionenaustauschversuche geeignete Stammlösung mit ca. 10 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$. Nach dem in Abbildung 24 dargestellten α -Spektrum setzte sich das Californium aus ca. 90 Aktivitätsprozent Cf-252 und 10 Aktivitätsprozent Cf-250 zusammen. Die ca. 1 % an Cf-249 deuten darauf hin, daß das Cf in einem Reaktor mittleren Flusses ($10^{14} - 10^{15} \text{ n}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) erzeugt wurde. In einem Hochflußreaktor vom Typ des HFIR sollte wesentlich weniger Cf-249 entstehen.

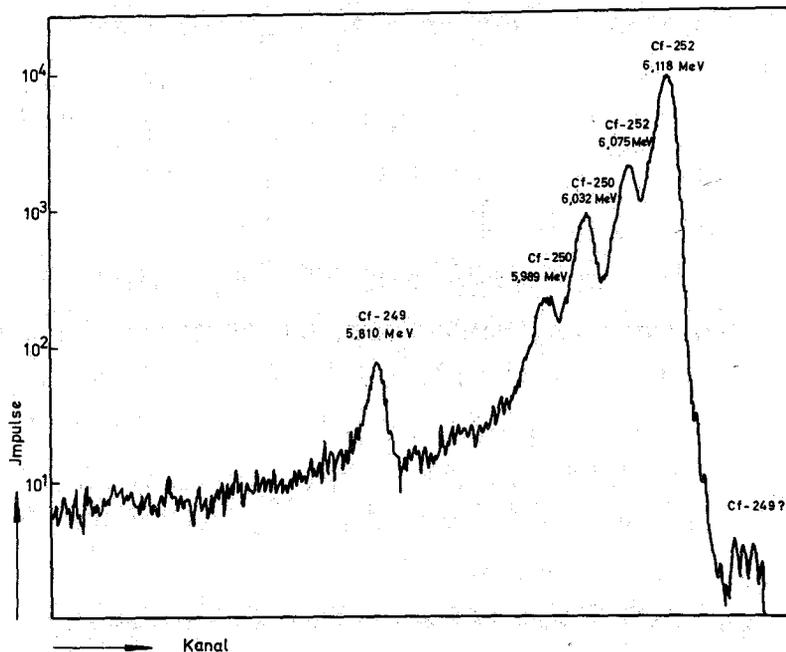


Abb. 24 α -Spektrum des verwendeten Californiums

Chelatbildner

Nitrilotriessigsäure stammte von der Firma Merck und war p.a. Qualität, auf eine weitere Reinigung konnte verzichtet werden. Die schwerlösliche Säure wurde in ihr Dinatriumsalz überführt und als 0,025M Stammlösung verwendet. Durch Zusatz von festem NH_4ClO_4 stellte man die Lösung genau auf Ionenstärke 0,1 ein.

Derivate der Nitrilotriessigsäure mußten hergestellt werden, da sie nicht käuflich sind. Im folgenden sei das allgemeine Herstellungsverfahren am Beispiel der H_3NDEP im einzelnen erläutert:

Ein halbes Mol β -Alanin und ein halbes Mol NaOH werden mit Wasser gelöst und zusammengegeben. Das so gebildete Natriumsalz der Säure wird mit dem Natriumsalz der Chloressigsäure, das durch getrenntes Auflösen von 1 Mol Chloressigsäure bzw. 1 Mol NaOH mit möglichst wenig Wasser hergestellt wird, zusammengegeben. Danach rührt man unter Infrarotheizung solange, bis ein zugesetzter Indikator (Thymolphthalein), dessen Umschlagsbereich bei pH 9,3 - 10,5 liegt, farblos geworden ist. Dann tropft man eine Lösung von 1 Mol festem NaOH in wenig Wasser zu, wobei darauf geachtet werden muß, daß der Umschlagspunkt des Indikators niemals überschritten wird. Nach Beendigung der Natronlaugezugabe wird noch eine Stunde lang unter Infrarotheizung gerührt. Anschließend sättigt man die Lösung unter Eiskühlung mit HCl-Gas. Der ausgefallene Niederschlag von NaCl, in dem der Hauptteil der vorhandenen Natriumionen enthalten ist, wird abfiltriert. Das Filtrat wird zur Vertreibung des HCl-Überschusses in einem großen Becherglas bis zur Erreichung des azeotropen Gemisches ($K_p = 120^\circ \text{C}$) gekocht und anschließend zur Vertreibung der Salzsäure soweit wie möglich eingeengt. Dazu eignet sich am besten die Vakuumdestillation. Den Rückstand nimmt man zur Vertreibung der letzten HCl-Reste wiederholt mit Wasser auf und dampft die Lösung im Vakuum zur Trockene ein. Anschließend wird der Rückstand in heißem Wasser gelöst, beim Erkalten fällt die Säure in Form weißer Kristalle aus. Die Säure wird abfiltriert und in Athanol mehrfach umkristallisiert und über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

Die schwerlöslichen Säuren wurden jeweils in ihr Dinatriumsalz überführt und als 0,025M Stammlösungen verwendet.

5.2. Meßgeräte

pH-Messungen

Hierfür diente ein Knick-pH-Meter, welches die Ablesung von 0,01 pH-Einheiten erlaubte. Die Meßkette bestand aus einer Schott-Glaselektrode Typ U und einer Thalamid-Vergleichselektrode, gefüllt mit NaCl. Die Eichung der Kette erfolgte mit Pufferlösungen nach der Vorschrift des NBS.

Radioaktivitätsmessungen

Für radioaktive Zählproben stand ein Meßplatz mit automatischem Probenwechsler zur Verfügung. Daran konnte wahlweise ein Methandurchfluß- oder ein γ -Szintillationszähler angeschlossen werden.

Herstellung der Meßpräparate

Ce-144 5 ml der zu untersuchenden Lösung bzw. 0,5 ml + 4,5 ml
Am-241 Wasser in verschließbaren Kunststofffläschchen für γ -Zählung

Am-241 0,1 ml Lösung auf einem Edelstahlschälchen mit der Infrarot-
Cm-244 lampe eingedampft und im Spiegelbrenner 30 Sekunden gegläht.
Cf-252 Auf den Schälchen war nach dieser Behandlung kein fester
Rückstand mehr zu erkennen, α -Zählung

5.3. Ionenaustausch

Kationenaustausch

In Kunststofffläschchen von 50 ml Inhalt wurden je 20 bzw. $50 \pm 0,1$ mg des trockenen Harzes eingewogen. Zu der vorbereiteten wäßrigen Phase (Komplexbildner + NH_4ClO_4 , rad. Tracer, ca. 0,01M freie H^+ -Ionen, Ionenstärke 0,100) gab man mit einem Glasstab kleinste Tropfen konz. Ammoniak und stellte so den gewünschten pH-Wert ein. Je 20 ml der so vorbereiteten wäßrigen Phase pipettierte man in eines der Kunststofffläschchen. Ein Ansatz mit 12 Fläschchen wurde dann in einem eigens dafür konstruierten Wasserbad 12 Stunden (Ce-144) bzw. 48 Stunden (TU-Elemente) geschüttelt. Vor dem Füllen der Fläschchen und nach Beendigung des Schüttelns pipettierte man die Proben zur Radioaktivitätsmessung ab. Nach Beendigung der Gleichgewichtseinstellung wurde der pH-Wert der Lösung gemessen.

Anionenaustausch

Es wurde sehr ähnlich wie beim Kationenaustausch gearbeitet, lediglich hier in einem NH_4NO_3 -Medium statt NH_4ClO_4 , um Explosionen vorzubeugen.

5.4. Extraktionsversuche

Eine Stammlösung der wäßrigen Phase (NH_4ClO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{NTE}$, Am-241) stellte man durch Zusatz von NH_3 auf gewünschten pH-Wert und schüttelte 10 ml davon mit 10 ml organischer Phase in einem Kunststofffläschchen. Nach Phasentrennung erfolgte die Entnahme von je 50 λ aus beiden Schichten zur Aktivitätsmessung. Der pH-Wert mußte nach der Gleichgewichtseinstellung nachgemessen werden. Die Extraktionslösung bestand aus 20 Gew.% Aliquat 336S in Xylol und wurde vor Verwendung 3 mal mit demselben Volumen einer 0,01M H_3NTE -Lösung vom später zu verwendenden pH geschüttelt.

5.5. Potentiometrische Titration zur Bestimmung der Säuredissoziationskonstanten

35,0 ml Lösung der zu titrierenden Säure (freie Säure bzw. Dinatriumsalz) wurden in einem thermostatisierten Gefäß bei $25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$ unter Argonatmosphäre durch Zugabe von jeweils 20 λ -Portionen 1,0M NaOH aus einer Mikrobürette neutralisiert. Nach jeder Laugenzugabe wurde der pH-Wert der Lösung gemessen. Zur Auswertung dienten die Messungen zwischen 10 und 90 %iger Neutralisation der untersuchten Dissoziationsstufe.

6. Zusammenfassung

Durch eine Ionenaustauschmethode wurde die Chelatbildung der dreiwertigen Aktiniden Am, Cm und Cf mit Nitrilotriessigsäure und ihren Derivaten Nitrilodiessigmonopropionsäure sowie Nitrilidiessigmonobuttersäure und Nitrilodiessigmonovaleriansäure untersucht.

- 1.) Um sich von der Eignung der Ionenaustauschmethode zu vergewissern, wurden die schon bekannten Chelate des Ce(III) mit Nitrilotriessigsäure in die Untersuchung mit einbezogen. Die erhaltenen Stabilitätskonstanten stimmten mit den Literaturwerten der Ce(III)-Chelate genau überein.
- 2.) Für die Einstellung des Ionenaustauschgleichgewichtes im System Dowex 50 - 0,1M $(\text{NH}_4, \text{H})\text{ClO}_4$ ist bei Cer 12 Stunden und für die TU-Elemente 48 Stunden Kontaktzeit erforderlich.
- 3.) Der Verteilungskoeffizient q_0 der freien Metallkationen wird stark von der Ionenstärke der wäßrigen Phase beeinflusst. Mit steigender Ionenstärke fällt der Verteilungskoeffizient zunächst rapide ab, bei höheren Ionenstärken erreicht er einen konstanten Wert. Bei konstanter Ionenstärke ist q_0 von pH 2 bis pH 4 unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung.

$$\begin{aligned}\text{Ce(III)} \quad q_0 &= 4,30 \cdot 10^5 \\ \text{Am(III)} \quad q_0 &= 7,76 \cdot 10^5 \\ \text{Cm(III)} \quad q_0 &= 8,75 \cdot 10^5 \\ \text{Cf(III)} \quad q_0 &= 4,92 \cdot 10^5\end{aligned}$$

- 4.) Nitrilotriessigsäure bildet mit den vier Metallen nacheinander 1:1- und 1:2-Chelate (MeNTE , $\text{Me}(\text{NTE})_2^{3-}$). Ihre Summenstabilitätskonstanten betragen:

Ce(III)	lg β_1	: 10,74 \pm 0,01	lg β_2	: 18,26 \pm 0,07
Am(III)	lg β_1	: 11,61 \pm 0,01	lg β_2	: 20,20 \pm 0,02
Cm(III)	lg β_1	: 11,89 \pm 0,01	lg β_2	: 20,54 \pm 0,04
Cf(III)	lg β_1	: 12,03 \pm 0,03	lg β_2	: 21,22 \pm 0,02

5.) Wie die Nitrilotriessigsäure bildet auch die Nitrilodiessigmonopropionsäure mit den drei TU-Elementen nacheinander 1:1- und 1:2-Chelate, außerdem entstehen Hydrogenkomplexe der Zusammensetzung MeHNDEP^+ . Die Summenstabilitätskonstanten betragen:

Am(III)	$\lg K_{\text{HL}}$: 4,017	$\lg \beta_1$: 10,538 \pm 0,006	$\lg \beta_2$: 17,83 \pm 0,025
Cm(III)	$\lg K_{\text{HL}}$: 4,120	$\lg \beta_1$: 10,648 \pm 0,012	$\lg \beta_2$: 17,950 \pm 0,015
Cf(III)	$\lg K_{\text{HL}}$: 4,426	$\lg \beta_1$: 10,943 \pm 0,012	$\lg \beta_2$: 18,45 \pm 0,05

6.) Nitrilodiessigmonobuttersäure und Nitrilodiessigmonovaleriansäure ergeben mit dreiwertigem Americium nur noch Hydrogenkomplexe. Ihre Stabilitätskonstanten betragen:

H_3NDEB	$\lg K_{\text{HL}}$: 3,53
H_3NDEV	$\lg K_{\text{HL}}$: 3,47

7.) Die 1:2-Chelate der TU-Elemente lassen sich an einem Anionenaustauscher absorbieren und werden durch das quartäre Amin Aliquat extrahiert, was als endgültiger Beweis ihrer anionischen Natur gilt.

8.) Die Dissoziationskonstanten der benutzten Säuren betragen bei 25° C und der Ionenstärke 0,1:

H_3NTE	K_1	: 2,08 \cdot 10 ⁻²	K_2	: 2,14 \cdot 10 ⁻³	K_3	: 3,25 \cdot 10 ⁻¹⁰
H_3NDEP	K_1	: 6,20 \cdot 10 ⁻³	K_2	: 1,11 \cdot 10 ⁻⁴	K_3	: 2,50 \cdot 10 ⁻¹⁰
H_3NDEB	K_1	: 4,12 \cdot 10 ⁻³	K_2	: 3,16 \cdot 10 ⁻⁵	K_3	: 1,27 \cdot 10 ⁻¹⁰
H_3NDEV	K_1	: 3,73 \cdot 10 ⁻³	K_2	: 2,09 \cdot 10 ⁻⁵	K_3	: 8,43 \cdot 10 ⁻¹¹

9.) Der Aktivitätskoeffizient der Wasserstoffionen in ClO_4^- -Medium bei 25° C und Ionenstärke 0,1 beträgt 0,834.

7. Tabellen

Tabelle 7 Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Ionenstärke

Ce-144			Am-241			
Wäßrige Phase: 0,5 ml 0,1M HClO ₄ + 0,200 ml Ce-144 in 0,1M HClO ₄ + x ml 3,0M NaClO ₄ , mit H ₂ O auf 25,0 ml aufgefüllt			Wäßrige Phase: 2,5 ml 0,1M HClO ₄ + 0,100 ml Am-241 in 0,1M HClO ₄ + x ml 3,0M NaClO ₄ , mit H ₂ O auf 25,0 ml aufgefüllt			
Harz : Dowex 50-X4, NH ₄ ⁻ Form, 50 - 100 mesh (ungesiebt)			Harz : Dowex 50-X12, NH ₄ ⁻ Form, 50 - 100 mesh (ungesiebt)			
Ansatz : 20,0 ml wäßrige Phase + 20,0 mg Harz						
Kontaktzeit : Ce 12 Stunden, Am 48 Stunden (magnetisch gerührt)						
Temperatur : 25,0 ± 0,2° C						
No.	pH	μ	q ₀	pH	μ	q ₀
1	2,70	0,100	7,70 · 10 ⁵	1,97	0,10	5,65 · 10 ⁴
2	2,70	0,202	7,76 · 10 ⁴	1,97	0,20	4,36 · 10 ⁴
3	2,70	0,402	1,19 · 10 ⁴	1,97	0,30	2,89 · 10 ⁴
4	2,70	0,602	4,09 · 10 ³	1,97	0,40	1,34 · 10 ⁴
5	2,70	0,802	2,27 · 10 ³	1,97	0,60	4,88 · 10 ³
6	2,70	0,928	1,56 · 10 ³	1,97	0,80	2,67 · 10 ³
7	2,70	0,982	1,43 · 10 ³	1,97	1,00	8,78 · 10 ²
8				1,97	1,20	6,15 · 10 ²
9				1,97	1,60	2,55 · 10 ²
10				1,97	2,00	2,24 · 10 ²

Tabelle 8 Verteilungskoeffizienten von Ce(III), Am(III) und Cm(III) in Abhängigkeit vom pH-Wert (1. Harzsorte)

Wäßrige Phase: 0,200 ml Aktivität (in 0,1M HClO ₄) + 25,0 ml 0,1M HClO ₄ mit 0,1M NH ₄ ClO ₄ auf 250 ml aufgefüllt Harz : Ungesiebtes Dowex 50, NH ₄ -Form, 50 - 100 mesh Temperatur : 25,0 ± 0,2° C (Wasserbadthermostat) Ansatz : 20,0 ml wäßrige Phase + 20 bzw. 50 mg Harz Kontaktzeit : Ce 12 Stunden, TU-Elemente 48 Stunden, magnetisches Rühren								
Dowex 50 - X4			Dowex 50 - X12					
Ce-144			Am-241		verunreinigtes Cm-244		Cm-244	
No.	pH	q ₀	pH	q ₀	pH	q ₀	pH	q ₀
1	1,20	3,8·10 ⁵	1,90	1,45·10 ⁵	1,97	1,4·10 ³	2,06	5,76·10 ⁵
2	1,40	3,6·10 ⁵	1,97	1,81·10 ⁵	2,08	8,3·10 ³	2,18	7,52·10 ⁵
3	1,57	3,2·10 ⁵	2,05	1,74·10 ⁵	2,22	3,3·10 ³	2,28	8,07·10 ⁵
4	1,59	4,2·10 ⁵	2,08	2,45·10 ⁵	2,38	5,1·10 ³	2,38	7,66·10 ⁵
5	1,84	4,9·10 ⁵	2,19	2,74·10 ⁵	2,58	1,9·10 ⁴	2,54	6,17·10 ⁵
6	2,00	4,4·10 ⁵	2,35	3,34·10 ⁵	2,76	1,9·10 ⁴	2,68	7,38·10 ⁵
7	2,05	4,5·10 ⁵	2,44	3,83·10 ⁵	2,89	1,3·10 ⁴	2,86	8,12·10 ⁵
8	2,07	4,0·10 ⁵	2,56	4,28·10 ⁵	3,35	1,9·10 ⁴	3,01	5,90·10 ⁵
9	2,16	5,1·10 ⁵	2,64	4,52·10 ⁵	3,23	1,9·10 ⁴	3,07	8,36·10 ⁵
10	2,28	5,1·10 ⁵	2,72	4,71·10 ⁵			3,15	7,17·10 ⁵
11	2,32	4,6·10 ⁵	2,83	4,90·10 ⁵			3,21	7,38·10 ⁵
12	2,34	5,8·10 ⁵	2,92	4,72·10 ⁵			3,32	5,95·10 ⁵
13	2,34	5,7·10 ⁵	2,94	4,70·10 ⁵			3,54	6,68·10 ⁵
14	2,38	3,8·10 ⁵	3,15	4,61·10 ⁵				
15	2,46	6,0·10 ⁵	3,18	4,70·10 ⁵				
16	2,50	5,1·10 ⁵						
17	2,59	1,7·10 ⁵						
18	2,68	2,1·10 ⁵						
19	2,79	2,5·10 ⁵						
20	2,84	6,3·10 ⁵						
21	2,91	4,2·10 ⁵						
22	3,43	4,2·10 ⁵						
23	3,66	3,3·10 ⁵						
24	3,81	3,7·10 ⁵						
	1-24	4,3·10 ⁵	10-15	4,7·10 ⁵			1-13	7,10·10 ⁵

Tabelle 9 Verteilungskoeffizienten von Am(III), Cm(III) und Cf(III)
in Abhängigkeit vom pH-Wert (2. Harzsorte)

Wäßrige Phase: 0,20 ml Aktivität (in 0,1M HClO ₄) + 25,0 ml 0,1M HClO ₄ mit 0,1M NH ₄ ClO ₄ auf 250 ml aufgefüllt							
Harz : Gesiebtes Dowex 50, NH ₄ -Form, 50 - 100 mesh							
Temperatur : 25,0 ± 0,2° C (Wasserbadthermostat)							
Ansatz : 20,0 ml wäßrige Phase + 20 bzw. 50 mg Harz							
Kontaktzeit : 48 Stunden in einer Schüttelmaschine							
Dowex 50 - X12							
Am-241			Cm-244		Cf-252		
No.	pH	q ₀	pH	q ₀	pH	q ₀	
1	2,150	7,885·10 ⁵	2,110	7,979·10 ⁵	2,070	4,772·10 ⁵	
2	2,200	8,347·10 ⁵	2,170	7,205·10 ⁵	2,110	4,162·10 ⁵	
3	2,370	9,793·10 ⁵	2,230	9,428·10 ⁵	2,250	4,772·10 ⁵	
4	2,510	8,105·10 ⁵	2,320	7,878·10 ⁵	2,250	5,798·10 ⁵	
5	2,560	6,774·10 ⁵	2,335	10,261·10 ⁵	2,400	6,035·10 ⁵	
6	2,645	7,905·10 ⁵	2,440	11,637·10 ⁵	2,450	5,469·10 ⁵	
7	2,736	7,629·10 ⁵	2,490	9,614·10 ⁵	2,550	4,411·10 ⁵	
8	2,750	8,024·10 ⁵	2,540	9,915·10 ⁵	2,650	4,524·10 ⁵	
9	2,840	8,251·10 ⁵	2,620	8,390·10 ⁵	2,710	5,578·10 ⁵	
10	2,970	7,901·10 ⁵	2,700	9,687·10 ⁵	2,780	5,527·10 ⁵	
11	2,990	7,444·10 ⁵	2,770	7,653·10 ⁵	2,850	5,010·10 ⁵	
12	3,060	7,944·10 ⁵	2,850	6,854·10 ⁵	2,900	4,534·10 ⁵	
13	3,155	7,161·10 ⁵	2,900	6,799·10 ⁵	2,960	4,162·10 ⁵	
14	3,330	7,082·10 ⁵	2,970	7,330·10 ⁵	3,040	4,099·10 ⁵	
15	3,470	7,177·10 ⁵	3,140	10,667·10 ⁵			
16	3,650	6,710·10 ⁵					
1-16		(7,76±0,18)·10 ⁵	1-15		(8,75±0,4)·10 ⁵	1-14	(4,92±0,2)·10 ⁵

Tabelle 10 Berechnung der Stabilitätskonstanten des Cer(III)-
H₃NTE-Chelates

Wäßrige Phase: 20,0 ml $2,5 \cdot 10^{-2}$ M Na₂HNTe (μ = 0,1) + 20,0 ml 0,1M HClO₄ +
0,5 ml Ce-144 in 0,1M HClO₄ mit 0,1M NH₄ClO₄ auf 250 ml
aufgefüllt

Harz : Dowex 50 - X4, 50 - 100 mesh, NH₄-Form

Ansatz : 20,0 ml wäßrige Phase + 20 bzw. 50 mg Harz

Temperatur : 25,0 ± 0,2° C (Wasserbadthermostat)

Kontaktzeit : 12 Stunden

No.	pH	q ₀	q	NTE ³⁻ *)	B ₁	B ₂
1	3,03	$4,30 \cdot 10^5$	$2,145 \cdot 10^4$	$3,243 \cdot 10^{-10}$	$5,81 \cdot 10^{10}$	
2	3,15	$4,30 \cdot 10^5$	$1,662 \cdot 10^4$	$4,366 \cdot 10^{-10}$	$5,62 \cdot 10^{10}$	
3	3,16	$4,30 \cdot 10^5$	$1,680 \cdot 10^4$	$4,316 \cdot 10^{-10}$	$5,58 \cdot 10^{10}$	
4	3,37	$4,30 \cdot 10^5$	$1,026 \cdot 10^4$	$7,944 \cdot 10^{-10}$	$5,00 \cdot 10^{10}$	
5	3,67	$4,30 \cdot 10^5$	$4,852 \cdot 10^3$	$1,660 \cdot 10^{-9}$	$4,97 \cdot 10^{10}$	
6	3,68	$4,30 \cdot 10^5$	$4,099 \cdot 10^3$	$1,737 \cdot 10^{-9}$	$5,66 \cdot 10^{10}$	
7	3,91	$4,30 \cdot 10^5$	$2,139 \cdot 10^3$	$3,020 \cdot 10^{-9}$	$6,07 \cdot 10^{10}$	
8	4,06	$4,30 \cdot 10^5$	$1,502 \cdot 10^3$	$4,170 \cdot 10^{-9}$	$6,07 \cdot 10^{10}$	
9	4,08	$4,30 \cdot 10^5$	$1,752 \cdot 10^3$	$4,366 \cdot 10^{-9}$	$4,79 \cdot 10^{10}$	
10	4,26	$4,30 \cdot 10^5$	$9,660 \cdot 10^2$	$6,607 \cdot 10^{-9}$	$5,50 \cdot 10^{10}$	$1,32 \cdot 10^{18}$
11	4,30	$4,30 \cdot 10^5$	$7,568 \cdot 10^2$	$7,245 \cdot 10^{-9}$		$2,73 \cdot 10^{18}$
12	4,51	$4,30 \cdot 10^5$	$4,438 \cdot 10^2$	$1,203 \cdot 10^{-8}$		$1,83 \cdot 10^{18}$
13	4,67	$4,30 \cdot 10^5$	$2,622 \cdot 10^2$	$1,738 \cdot 10^{-8}$		$2,05 \cdot 10^{18}$
14	4,71	$4,30 \cdot 10^5$	$2,740 \cdot 10^2$	$1,905 \cdot 10^{-8}$		$1,25 \cdot 10^{18}$

*) Berechnet mit den von Schwarzenbach (28) angegebenen Dissoziationskonstanten

Tabelle 11 Berechnung der Stabilitätskonstanten der TU(III)-H₃NTE-Chelate

Wäßrige Phase: 20,0 ml $2,5 \cdot 10^{-2}$ M Na₂HNTE ($\mu = 0,1$) + 20,0 ml 0,1M HClO₄ + 0,2 ml Aktivität in 0,1M HClO₄ mit 0,1M NH₄ClO₄ auf 250 ml aufgefüllt

Harz : Dowex 50 - X12, 50 - 100 mesh, NH₄-Form

Ansatz : 20,0 ml wäßrige Phase + 20 bzw. 50 mg Harz

Kontaktzeit : 48 Stunden

Temperatur : $25,0 \pm 0,2^{\circ}$ C (Wasserbadthermostat)

Americium(III)

No.	pH	q ₀	q	NTE ³⁻	B ₁	B ₂
1	2,310	$7,760 \cdot 10^5$	$6,625 \cdot 10^4$	$2,449 \cdot 10^{-11}$	$4,335 \cdot 10^{11}$	-
2	2,490	$7,760 \cdot 10^5$	$3,205 \cdot 10^4$	$5,316 \cdot 10^{-11}$	$4,282 \cdot 10^{11}$	-
3	2,540	$4,170 \cdot 10^5$	$1,530 \cdot 10^4$	$6,516 \cdot 10^{-11}$	$3,925 \cdot 10^{11}$	-
4	2,645	$7,760 \cdot 10^5$	$1,744 \cdot 10^4$	$9,833 \cdot 10^{-11}$	$4,267 \cdot 10^{11}$	-
5	2,690	$4,740 \cdot 10^5$	$8,690 \cdot 10^3$	$1,165 \cdot 10^{-10}$	$4,410 \cdot 10^{11}$	-
6	2,830	$7,760 \cdot 10^5$	$8,887 \cdot 10^3$	$1,930 \cdot 10^{-10}$	$4,166 \cdot 10^{11}$	$2,215 \cdot 10^{20}$
7	2,830	$4,740 \cdot 10^5$	$5,440 \cdot 10^3$	$1,930 \cdot 10^{-10}$	$4,157 \cdot 10^{11}$	$2,165 \cdot 10^{20}$
8	2,990	$7,760 \cdot 10^5$	$5,190 \cdot 10^3$	$3,296 \cdot 10^{-10}$	$3,981 \cdot 10^{11}$	$1,395 \cdot 10^{20}$
9	2,990	$4,740 \cdot 10^5$	$3,300 \cdot 10^3$	$3,296 \cdot 10^{-10}$	$3,802 \cdot 10^{11}$	$8,533 \cdot 10^{19}$
10	3,140	$7,760 \cdot 10^5$	$3,145 \cdot 10^3$	$5,259 \cdot 10^{-10}$	$3,835 \cdot 10^{11}$	$1,191 \cdot 10^{20}$
11	3,150	$4,740 \cdot 10^5$	$1,920 \cdot 10^3$	$5,420 \cdot 10^{-10}$	$3,674 \cdot 10^{11}$	$9,052 \cdot 10^{19}$
12	3,250	$4,740 \cdot 10^5$	$1,360 \cdot 10^3$	$7,274 \cdot 10^{-10}$	$3,619 \cdot 10^{11}$	$1,006 \cdot 10^{20}$
13	3,275	$7,760 \cdot 10^5$	$1,844 \cdot 10^3$	$7,815 \cdot 10^{-10}$	$4,127 \cdot 10^{11}$	$1,696 \cdot 10^{20}$
14	3,395	$7,760 \cdot 10^5$	$1,174 \cdot 10^3$	$1,094 \cdot 10^{-9}$	$4,392 \cdot 10^{11}$	$1,819 \cdot 10^{20}$
15	3,420	$4,740 \cdot 10^5$	$7,720 \cdot 10^2$	$1,171 \cdot 10^{-9}$	$3,695 \cdot 10^{11}$	$1,293 \cdot 10^{20}$
16	3,510	$4,740 \cdot 10^5$	$5,000 \cdot 10^2$	$1,491 \cdot 10^{-9}$	$3,975 \cdot 10^{11}$	$1,545 \cdot 10^{20}$
17	3,550	$7,760 \cdot 10^5$	$6,634 \cdot 10^2$	$1,657 \cdot 10^{-9}$	$4,412 \cdot 10^{11}$	$1,813 \cdot 10^{20}$
18	3,660	$7,760 \cdot 10^5$	$4,259 \cdot 10^2$	$2,204 \cdot 10^{-9}$	$4,751 \cdot 10^{11}$	$1,912 \cdot 10^{20}$
19	3,660	$4,740 \cdot 10^5$	$3,190 \cdot 10^2$	$2,204 \cdot 10^{-9}$	$3,226 \cdot 10^{11}$	$1,221 \cdot 10^{20}$
20	3,810	$7,760 \cdot 10^5$	$2,370 \cdot 10^2$	$3,218 \cdot 10^{-9}$	$5,046 \cdot 10^{11}$	$1,903 \cdot 10^{20}$
21	3,900	$4,740 \cdot 10^5$	$1,230 \cdot 10^2$	$4,020 \cdot 10^{-9}$	$3,180 \cdot 10^{11}$	$1,377 \cdot 10^{20}$
22	3,955	$7,760 \cdot 10^5$	$1,290 \cdot 10^2$	$4,600 \cdot 10^{-9}$	$5,751 \cdot 10^{11}$	$1,963 \cdot 10^{20}$
Mittelwerte für B ₁ und B ₂ $(4,05 \pm 0,1) \cdot 10^{10}$ $(1,59 \pm 0,1) \cdot 10^{20}$						

Curium(III)						
No.	pH	q_0	q	NTE^{3-}	B_1	B_2
1	2,220	$8,750 \cdot 10^5$	$5,603 \cdot 10^4$	$1,621 \cdot 10^{-11}$	$8,958 \cdot 10^{11}$	-
2	2,280	$7,086 \cdot 10^5$	$3,588 \cdot 10^4$	$2,139 \cdot 10^{-11}$	$9,701 \cdot 10^{11}$	-
3	2,420	$7,086 \cdot 10^5$	$1,890 \cdot 10^4$	$3,964 \cdot 10^{-11}$	$9,067 \cdot 10^{11}$	-
4	2,440	$8,750 \cdot 10^5$	$2,538 \cdot 10^4$	$4,315 \cdot 10^{-11}$	$7,607 \cdot 10^{11}$	-
5	2,570	$7,086 \cdot 10^5$	$1,086 \cdot 10^4$	$7,345 \cdot 10^{-11}$	$8,490 \cdot 10^{11}$	-
6	2,650	$8,750 \cdot 10^5$	$1,107 \cdot 10^4$	$1,002 \cdot 10^{-10}$	$7,437 \cdot 10^{11}$	-
7	2,730	$7,086 \cdot 10^5$	$6,180 \cdot 10^3$	$1,351 \cdot 10^{-10}$	$7,942 \cdot 10^{11}$	$4,644 \cdot 10^{20}$
8	2,850	$7,086 \cdot 10^5$	$3,926 \cdot 10^3$	$2,068 \cdot 10^{-10}$	$7,956 \cdot 10^{11}$	$4,315 \cdot 10^{20}$
9	2,855	$8,750 \cdot 10^5$	$5,379 \cdot 10^3$	$2,104 \cdot 10^{-10}$	$6,949 \cdot 10^{11}$	$4,880 \cdot 10^{19}$
10	2,970	$7,086 \cdot 10^5$	$2,555 \cdot 10^3$	$3,090 \cdot 10^{-10}$	$7,863 \cdot 10^{11}$	$3,743 \cdot 10^{20}$
11	3,010	$8,750 \cdot 10^5$	$3,153 \cdot 10^3$	$3,515 \cdot 10^{-10}$	$6,638 \cdot 10^{11}$	$2,286 \cdot 10^{19}$
12	3,110	$7,086 \cdot 10^5$	$1,514 \cdot 10^3$	$4,802 \cdot 10^{-10}$	$8,047 \cdot 10^{11}$	$4,038 \cdot 10^{20}$
13	3,150	$8,750 \cdot 10^5$	$1,923 \cdot 10^3$	$5,420 \cdot 10^{-10}$	$6,481 \cdot 10^{11}$	$1,088 \cdot 10^{20}$
14	3,230	$7,086 \cdot 10^5$	$9,959 \cdot 10^2$	$6,865 \cdot 10^{-10}$	$7,949 \cdot 10^{11}$	$3,734 \cdot 10^{20}$
15	3,290	$8,750 \cdot 10^5$	$1,133 \cdot 10^3$	$8,157 \cdot 10^{-10}$	$6,602 \cdot 10^{11}$	$2,045 \cdot 10^{20}$
16	3,360	$7,086 \cdot 10^5$	$5,777 \cdot 10^2$	$9,929 \cdot 10^{-10}$	$8,870 \cdot 10^{11}$	$4,588 \cdot 10^{20}$
17	3,420	$7,086 \cdot 10^5$	$5,044 \cdot 10^2$	$1,171 \cdot 10^{-9}$	$7,892 \cdot 10^{11}$	$3,588 \cdot 10^{20}$
18	3,470	$8,750 \cdot 10^5$	$5,504 \cdot 10^2$	$1,340 \cdot 10^{-9}$	$7,164 \cdot 10^{11}$	$3,033 \cdot 10^{20}$
19	3,580	$7,086 \cdot 10^5$	$2,616 \cdot 10^2$	$1,793 \cdot 10^{-9}$	$8,832 \cdot 10^{11}$	$4,081 \cdot 10^{20}$
20	3,580	$8,750 \cdot 10^5$	$3,735 \cdot 10^2$	$1,793 \cdot 10^{-9}$	$6,790 \cdot 10^{11}$	$2,942 \cdot 10^{20}$
21	3,710	$8,750 \cdot 10^5$	$2,077 \cdot 10^2$	$2,504 \cdot 10^{-9}$	$8,065 \cdot 10^{11}$	$3,609 \cdot 10^{20}$
22	3,790	$7,086 \cdot 10^5$	$1,189 \cdot 10^2$	$3,062 \cdot 10^{-9}$	$8,751 \cdot 10^{11}$	$3,813 \cdot 10^{20}$
23	3,850	$8,750 \cdot 10^5$	$1,185 \cdot 10^2$	$3,554 \cdot 10^{-9}$	$8,339 \cdot 10^{11}$	$3,653 \cdot 10^{20}$
24	3,975	$8,750 \cdot 10^5$	$7,500 \cdot 10^1$	$4,829 \cdot 10^{-9}$	$7,261 \cdot 10^{11}$	$3,389 \cdot 10^{20}$
25	4,000	$7,086 \cdot 10^5$	$4,904 \cdot 10^1$	$5,132 \cdot 10^{-9}$	$1,020 \cdot 10^{12}$	$3,969 \cdot 10^{20}$
Mittelwerte für B_1 und B_2				$(7,79 \pm 0,2) \cdot 10^{11}$	$(3,50 \pm 0,3) \cdot 10^{20}$	

Californium(III)						
No.	pH	q_0	q	NTE^{3-}	B_1	B_2
1	2,450	$4,920 \cdot 10^5$	$8,849 \cdot 10^3$	$4,501 \cdot 10^{-11}$	$1,138 \cdot 10^{12}$	-
2	2,620	$4,920 \cdot 10^5$	$4,269 \cdot 10^3$	$8,932 \cdot 10^{-11}$	$1,129 \cdot 10^{12}$	$2,311 \cdot 10^{21}$
3	2,670	$4,920 \cdot 10^5$	$3,607 \cdot 10^3$	$1,081 \cdot 10^{-10}$	$1,071 \cdot 10^{12}$	$1,664 \cdot 10^{21}$
4	2,740	$4,920 \cdot 10^5$	$2,615 \cdot 10^3$	$1,401 \cdot 10^{-10}$	$1,101 \cdot 10^{12}$	$1,880 \cdot 10^{21}$
5	2,830	$4,920 \cdot 10^5$	$1,864 \cdot 10^3$	$1,930 \cdot 10^{-10}$	$1,039 \cdot 10^{12}$	$1,504 \cdot 10^{21}$
6	2,880	$4,920 \cdot 10^5$	$1,478 \cdot 10^3$	$2,291 \cdot 10^{-10}$	$1,064 \cdot 10^{12}$	$1,640 \cdot 10^{21}$
7	3,020	$4,920 \cdot 10^5$	$8,960 \cdot 10^2$	$3,628 \cdot 10^{-10}$	$9,022 \cdot 10^{11}$	$1,207 \cdot 10^{21}$
8	3,030	$4,920 \cdot 10^5$	$7,585 \cdot 10^2$	$3,745 \cdot 10^{-10}$	$1,101 \cdot 10^{12}$	$1,754 \cdot 10^{21}$
9	3,170	$4,920 \cdot 10^5$	$3,988 \cdot 10^2$	$3,754 \cdot 10^{-10}$	$1,177 \cdot 10^{12}$	$1,859 \cdot 10^{21}$
10	3,230	$4,920 \cdot 10^5$	$3,320 \cdot 10^2$	$6,865 \cdot 10^{-10}$	$1,006 \cdot 10^{12}$	$1,580 \cdot 10^{21}$
11	3,320	$4,920 \cdot 10^5$	$2,157 \cdot 10^2$	$8,879 \cdot 10^{-10}$	$1,079 \cdot 10^{12}$	$1,684 \cdot 10^{21}$
12	3,430	$4,920 \cdot 10^5$	$1,380 \cdot 10^2$	$1,203 \cdot 10^{-9}$	$9,441 \cdot 10^{11}$	$1,570 \cdot 10^{21}$
13	3,450	$4,920 \cdot 10^5$	$1,347 \cdot 10^2$	$1,270 \cdot 10^{-9}$	$7,446 \cdot 10^{11}$	$1,419 \cdot 10^{21}$
14	3,605	$4,920 \cdot 10^5$	$4,577 \cdot 10^1$	$1,913 \cdot 10^{-9}$	$2,410 \cdot 10^{12}$	$2,376 \cdot 10^{21}$
15	3,615	$4,920 \cdot 10^5$	$6,050 \cdot 10^1$	$1,963 \cdot 10^{-9}$	$8,488 \cdot 10^{11}$	$1,563 \cdot 10^{21}$
16	3,740	$4,920 \cdot 10^5$	$3,041 \cdot 10^1$	$2,107 \cdot 10^{-9}$	$1,460 \cdot 10^{12}$	$1,821 \cdot 10^{21}$
Mittelwerte für B_1 und B_2					$(1,07 \pm 0,09) \cdot 10^{12}$	$(1,68 \pm 0,08) \cdot 10^{21}$

Tabelle 12 Berechnung von β_1 und β_2 der TU- H_3 NDEP-Chelate aus Kationenaustauschern

Wäßrige Phase: 40,0 ml $2,5 \cdot 10^{-2}$ M Na_2HNDEP ($\mu = 0,1$) + 20,0 ml 0,1M $HClO_4$ + 0,2 ml Aktivität in 0,1M $HClO_4$ mit 0,1M $HClO_4$ auf 250 ml aufgefüllt Harz : Dowex 50 - X12, 50 - 100 mesh, NH_4 -Form Ansatz : 20,0 ml wäßrige Phase + 20 bzw. 50 mg Harz Kontaktzeit : 48 Stunden Temperatur : $25,0 \pm 0,2^\circ$ C (Wasserbadthermostat)						
Americium(III)						
No.	pH	q_0	q	NDEP ³⁻	β_1	β_2
1	2,610	$7,76 \cdot 10^5$	$3,106 \cdot 10^5$	$8,51 \cdot 10^{-12}$		
2	2,795	$7,76 \cdot 10^5$	$2,208 \cdot 10^5$	$2,26 \cdot 10^{-11}$		
3	2,980	$7,76 \cdot 10^5$	$1,362 \cdot 10^5$	$5,49 \cdot 10^{-11}$	$3,39 \cdot 10^{10}$	
4	3,180	$7,76 \cdot 10^5$	$7,340 \cdot 10^4$	$1,40 \cdot 10^{-10}$	$3,57 \cdot 10^{10}$	
5	3,380	$7,76 \cdot 10^5$	$3,960 \cdot 10^4$	$3,43 \cdot 10^{-10}$	$3,37 \cdot 10^{10}$	
6	3,565	$7,76 \cdot 10^5$	$2,059 \cdot 10^4$	$7,69 \cdot 10^{-10}$	$3,44 \cdot 10^{10}$	
7	3,750	$7,76 \cdot 10^5$	$1,123 \cdot 10^4$	$1,58 \cdot 10^{-9}$	$3,43 \cdot 10^{10}$	
8	3,945	$7,76 \cdot 10^5$	$5,680 \cdot 10^3$	$3,35 \cdot 10^{-9}$	$3,48 \cdot 10^{10}$	
9	4,150	$7,76 \cdot 10^5$	$2,753 \cdot 10^3$	$6,69 \cdot 10^{-9}$		$5,98 \cdot 10^{17}$
10	4,325	$7,76 \cdot 10^5$	$1,470 \cdot 10^3$	$1,15 \cdot 10^{-8}$		$7,83 \cdot 10^{17}$
11	4,525	$7,76 \cdot 10^5$	$7,080 \cdot 10^2$	$2,16 \cdot 10^{-8}$		$6,76 \cdot 10^{17}$
12	4,760	$7,76 \cdot 10^5$	$3,140 \cdot 10^2$	$4,07 \cdot 10^{-8}$		$6,26 \cdot 10^{17}$
Mittelwerte für β_1 und β_2				$(3,45 \pm 0,05) \cdot 10^{10}$	$(6,71 \pm 0,4) \cdot 10^{17}$	

Curium(III)						
No.	pH	q_0	q	NDEP ³⁻	B_1	B_2
1	2,615	$8,75 \cdot 10^5$	$3,353 \cdot 10^5$	$4,742 \cdot 10^{-12}$		
2	2,805	$8,75 \cdot 10^5$	$2,009 \cdot 10^5$	$2,322 \cdot 10^{-11}$	$4,32 \cdot 10^{10}$	
3	3,020	$8,75 \cdot 10^5$	$1,009 \cdot 10^5$	$6,644 \cdot 10^{-11}$	$4,45 \cdot 10^{10}$	
4	3,210	$8,75 \cdot 10^5$	$5,734 \cdot 10^4$	$1,610 \cdot 10^{-10}$	$5,00 \cdot 10^{10}$	
5	3,420	$8,75 \cdot 10^5$	$3,152 \cdot 10^4$	$4,083 \cdot 10^{-10}$	$4,18 \cdot 10^{10}$	
6	3,600	$8,75 \cdot 10^5$	$1,665 \cdot 10^4$	$8,696 \cdot 10^{-10}$	$4,34 \cdot 10^{10}$	
7	3,780	$8,75 \cdot 10^5$	$8,424 \cdot 10^3$	$1,776 \cdot 10^{-9}$		
8	3,948	$8,75 \cdot 10^5$	$4,788 \cdot 10^3$	$3,346 \cdot 10^{-9}$		$8,06 \cdot 10^{17}$
9	4,130	$8,75 \cdot 10^5$	$2,526 \cdot 10^3$	$6,258 \cdot 10^{-9}$		$9,42 \cdot 10^{17}$
10	4,315	$8,75 \cdot 10^5$	$1,320 \cdot 10^3$	$1,137 \cdot 10^{-8}$		$9,02 \cdot 10^{17}$
11	4,525	$8,75 \cdot 10^5$	$5,996 \cdot 10^2$	$2,127 \cdot 10^{-8}$		$9,81 \cdot 10^{17}$
12	4,770	$8,75 \cdot 10^5$	$2,312 \cdot 10^2$	$4,184 \cdot 10^{-8}$		$8,32 \cdot 10^{17}$
Mittelwerte für B_1 und B_2				$(4,45 \pm 0,13) \cdot 10^{10}$	$(8,93 \pm 0,3) \cdot 10^{17}$	
Californium(III)						
1	2,210	$4,92 \cdot 10^5$	$3,106 \cdot 10^5$	$1,083 \cdot 10^{-11}$		
2	2,450	$4,92 \cdot 10^5$	$1,796 \cdot 10^5$	$3,157 \cdot 10^{-11}$		
3	2,660	$4,92 \cdot 10^5$	$9,792 \cdot 10^4$	$7,138 \cdot 10^{-11}$	$8,60 \cdot 10^{10}$	
4	2,920	$4,92 \cdot 10^5$	$4,399 \cdot 10^4$	$1,719 \cdot 10^{-10}$	$9,80 \cdot 10^{10}$	
5	3,170	$4,92 \cdot 10^5$	$2,032 \cdot 10^4$	$3,612 \cdot 10^{-10}$	$8,78 \cdot 10^{10}$	
6	3,360	$4,92 \cdot 10^5$	$1,142 \cdot 10^4$	$6,065 \cdot 10^{-10}$	$7,85 \cdot 10^{10}$	
7	3,775	$4,92 \cdot 10^5$	$2,527 \cdot 10^3$	$1,733 \cdot 10^{-9}$	$8,80 \cdot 10^{10}$	
8	3,880	$4,92 \cdot 10^5$	$1,793 \cdot 10^3$	$2,236 \cdot 10^{-9}$	$8,88 \cdot 10^{10}$	
9	4,105	$4,92 \cdot 10^5$	$7,997 \cdot 10^2$	$3,828 \cdot 10^{-9}$		$2,43 \cdot 10^{18}$
10	4,325	$4,92 \cdot 10^5$	$3,112 \cdot 10^2$	$6,426 \cdot 10^{-9}$		$3,28 \cdot 10^{18}$
11	4,480	$4,92 \cdot 10^5$	$1,835 \cdot 10^2$	$9,230 \cdot 10^{-9}$		$2,66 \cdot 10^{18}$
Mittelwerte				$(8,78 \pm 0,25) \cdot 10^{10}$	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^{18}$	

Tabelle 13 Zahlenwerte zur grafischen Bestimmung von β_{HL} der TU- H_3 NDEP-Chelate aus den in Tabelle 6 angegebenen Messungen

No.	Americium(III)		Curium(III)		Californium(III)	
	H^+	$\frac{(\frac{q_0}{q} - 1)}{NDEP^{3-}}$	H^+	$\frac{(\frac{q_0}{q} - 1)}{NDEP^{3-}}$	H^+	$\frac{(\frac{q_0}{q} - 1)}{NDEP^{3-}}$
1	$2,95 \cdot 10^{-3}$	$17,60 \cdot 10^{10}$	$2,95 \cdot 10^{-3}$	$18,90 \cdot 10^{10}$	$7,41 \cdot 10^{-3}$	$63,27 \cdot 10^{10}$
2	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$11,11 \cdot 10^{10}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$14,07 \cdot 10^{10}$	$4,27 \cdot 10^{-3}$	$48,33 \cdot 10^{10}$
3	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$8,56 \cdot 10^{10}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$10,48 \cdot 10^{10}$	$2,63 \cdot 10^{-3}$	$36,21 \cdot 10^{10}$
4	$7,94 \cdot 10^{-4}$	$6,83 \cdot 10^{10}$	$7,41 \cdot 10^{-4}$	$8,88 \cdot 10^{10}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$24,90 \cdot 10^{10}$
5	$5,01 \cdot 10^{-4}$	$5,42 \cdot 10^{10}$	$4,57 \cdot 10^{-4}$	$6,57 \cdot 10^{10}$	$8,13 \cdot 10^{-4}$	$17,31 \cdot 10^{10}$
6	$3,24 \cdot 10^{-4}$	$4,77 \cdot 10^{10}$	$3,02 \cdot 10^{-4}$	$5,92 \cdot 10^{10}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	$13,36 \cdot 10^{10}$
7	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$4,31 \cdot 10^{10}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$5,79 \cdot 10^{10}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$10,90 \cdot 10^{10}$
8	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$4,03 \cdot 10^{10}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$5,43 \cdot 10^{10}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$10,54 \cdot 10^{10}$
9	$8,51 \cdot 10^{-5}$	$4,20 \cdot 10^{10}$	$0,891 \cdot 10^{-4}$	$5,51 \cdot 10^{10}$	$9,77 \cdot 10^{-5}$	$11,22 \cdot 10^{10}$
10	$5,75 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{10}$	$0,575 \cdot 10^{-4}$	$5,76 \cdot 10^{10}$	$5,62 \cdot 10^{-5}$	$13,27 \cdot 10^{10}$
11	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$5,05 \cdot 10^{10}$	$0,355 \cdot 10^{-4}$	$6,76 \cdot 10^{10}$	$3,98 \cdot 10^{-5}$	$14,18 \cdot 10^{10}$
12	$2,09 \cdot 10^{-5}$	$6,07 \cdot 10^{10}$	$0,204 \cdot 10^{-4}$	$9,04 \cdot 10^{10}$		

Tabelle 14 Zahlenwerte zur grafischen Bestimmung von β_{HL} der $Am(III)-H_3NDEB-$ und $Am(III)-H_3NDEV-$ Chelate

Wäßrige Phase: 16 ml $2,5 \cdot 10^{-3} M Na_2HNDEB$ bzw. Na_2HNDEV ($\mu = 0,1$) + 8,0 ml $0,1M HClO_4$ + 0,1 ml Am-241 in $0,1M HClO_4$ mit $0,1M NH_4ClO_4$ auf 100 ml aufgefüllt

Harz : Gesiebtes Dowex 50 - X , NH_4 -Form, 50 - 100 mesh

Temperatur : $25,0 \pm 0,2^\circ C$ (Wasserbadthermostat)

Ansatz : 10,0 ml wäßrige Phase + 10 mg Harz

Kontaktzeit : 48 Stunden in einer Schüttelmaschine

H_3NDEB				H_3NDEV		
No.	pH	q	HL^{2-}	pH	q	HL^{2-}
1	2,660	$5,799 \cdot 10^5$	$2,86 \cdot 10^{-5}$	2,615	$5,930 \cdot 10^5$	$1,62 \cdot 10^{-5}$
2	2,860	$4,802 \cdot 10^5$	$4,53 \cdot 10^{-5}$	2,800	$5,564 \cdot 10^5$	$2,88 \cdot 10^{-5}$
3	3,020	$4,294 \cdot 10^5$	$8,43 \cdot 10^{-5}$	3,010	$4,816 \cdot 10^5$	$5,32 \cdot 10^{-5}$
4	3,170	$3,468 \cdot 10^5$	$1,26 \cdot 10^{-4}$	3,015	$4,995 \cdot 10^5$	$5,44 \cdot 10^{-5}$
5	3,360	$2,991 \cdot 10^5$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	3,245	$4,303 \cdot 10^5$	$1,02 \cdot 10^{-4}$
6	3,510	$2,657 \cdot 10^5$	$2,89 \cdot 10^{-4}$	3,500	$3,274 \cdot 10^5$	$1,89 \cdot 10^{-4}$
7	3,655	$2,276 \cdot 10^5$	$4,14 \cdot 10^{-4}$	3,750	$2,504 \cdot 10^5$	$3,39 \cdot 10^{-4}$
8	3,805	$1,842 \cdot 10^5$	$5,58 \cdot 10^{-4}$	4,000	$1,992 \cdot 10^5$	$5,75 \cdot 10^{-4}$
9	3,960	$1,466 \cdot 10^5$	$7,55 \cdot 10^{-4}$	4,230	$1,503 \cdot 10^5$	$8,98 \cdot 10^{-4}$
10	4,130	$1,263 \cdot 10^5$	$1,03 \cdot 10^{-3}$			
11	4,350	$9,214 \cdot 10^4$	$1,47 \cdot 10^{-3}$			

Tabelle 15 Verteilungskoeffizienten des $Am(III)$ -Nitrilotriessigsäure-Chelates im System Dowex 1 - H_3NTE/H_2O

Wäßrige Phase: 20,0 ml $2,5 \cdot 10^{-2} M Na_2HNTE$ ($\mu = 0,1$) + 20,0 ml $0,1M NH_4NO_3$ + 0,5 ml Am-241 in $0,1M HNO_3$ mit $0,1M NH_4NO_3$ auf 250 ml aufgefüllt. Bei pH-Werten unter 2,6 wurden Einzelansätze in 25 ml Kölbchen mit gleichen Konzentrationen benutzt

Harz : Dowex 1 - X8, 50 - 100 mesh, NO_3^- -Form

Ansatz : 20,0 ml wäßrige Phase + 500 mg Harz

Kontaktzeit : 48 Stunden

Temperatur : $25,0 \pm 0,2^\circ C$ (Wasserbadthermostat)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	1,70	1,87	2,18	2,41	2,51	2,75	3,74	2,83	3,08	3,37
lgq	1,941	1,854	1,392	0,922	0,813	0,722	1,278	0,811	1,044	1,199

Tabelle 16 Extraktionsversuche

Wäßrige Phase : 10,0 ml 0,1M $(\text{NH}_4)_3\text{NTE}$ + 0,56 g NH_4NO_3 + Am-241 - Aktivität mit dest. H_2O auf 250 ml aufgefüllt Organische Phase: 50 g Aliquat mit Xylol auf 250 ml aufgefüllt Ansatz : Je 10,0 ml, Schüttelzeit 30 Minuten			
No.	pH (nach Extraktion)	% extrahiert	q
1	1,9	0,186	0,0019
2	2,1	0,56	0,0057
3	2,12	0,75	0,0072
4	2,34	4,741	0,049
5	2,385	3,65	0,0379
6	2,645	22,02	0,246
7	2,675	16,7	0,209
8	2,875	32,20	0,475
9	2,905	32,4	0,479
10	3,11	43,2	0,76
11	3,11	46,62	0,88
12	3,21	68,0	2,17
13	3,27	68,35	2,19
14	3,33	57,4	1,34
15	3,45	74,72	2,96
16	3,63	75,60	3,106
17	3,83	78,70	3,70
18	4,0	79,11	3,79
19	4,20	83,50	5,08
20	4,23	81,34	4,34
21	4,74	82,22	4,61
22	4,90	82,78	4,82
23	5,43	84,05	5,26

Tabelle 17 Berechnung der ersten zwei Dissoziationskonstanten von H_3NDEP , H_3NDEB und H_3NDEV (potentiometrische Titration)

Stammlösung: $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol der zu titrierenden Säure + 4,75 ml 1,0 M $NaClO_4$ mit CO_2 -freiem Wasser auf 50,0 ml aufgefüllt ($\mu = 0,1$)
 Ansatz : 35,0 ml der Stammlösung in Argonatmosphäre mit 1,0M NaOH $f = 0,9395$ titriert
 Temperatur : $25,0 \pm 0,2^\circ C$ (Wasserbadthermostat)
 pH-Messung : Beckman pH-Meter

H_3NDEP						
No.	μl NaOH	NaOH [Val]	pH	H	K_1	K_2
1	0	0	2,564	$3,273 \cdot 10^{-3}$	$6,202 \cdot 10^{-3}$	
2	20	$0,537 \cdot 10^{-3}$	2,620	$2,877 \cdot 10^{-3}$	$6,193 \cdot 10^{-3}$	
3	40	$1,073 \cdot 10^{-3}$	2,686	$2,471 \cdot 10^{-3}$	$6,014 \cdot 10^{-3}$	
4	60	$1,610 \cdot 10^{-3}$	2,757	$2,098 \cdot 10^{-3}$	$6,021 \cdot 10^{-3}$	
5	80	$2,147 \cdot 10^{-3}$	2,829	$1,778 \cdot 10^{-3}$	$6,491 \cdot 10^{-3}$	
6	100	$2,684 \cdot 10^{-3}$	2,909	$1,475 \cdot 10^{-3}$		
7	120	$3,221 \cdot 10^{-3}$	2,998	$1,205 \cdot 10^{-3}$		
8	140	$3,757 \cdot 10^{-3}$	3,092	$9,701 \cdot 10^{-4}$		
9	160	$4,294 \cdot 10^{-3}$	3,192	$7,706 \cdot 10^{-4}$		
10	180	$4,831 \cdot 10^{-3}$	3,317	$5,779 \cdot 10^{-4}$		
11	200	$5,368 \cdot 10^{-3}$	3,445	$4,304 \cdot 10^{-4}$		
12	220	$5,905 \cdot 10^{-3}$	3,582	$3,139 \cdot 10^{-4}$		$1,012 \cdot 10^{-4}$
13	240	$6,441 \cdot 10^{-3}$	3,728	$2,243 \cdot 10^{-4}$		$1,119 \cdot 10^{-4}$
14	260	$6,978 \cdot 10^{-3}$	3,884	$1,566 \cdot 10^{-4}$		$1,166 \cdot 10^{-4}$
15	280	$7,515 \cdot 10^{-3}$	4,055	$1,056 \cdot 10^{-4}$		$1,162 \cdot 10^{-4}$
16	300	$8,052 \cdot 10^{-3}$	4,257	$6,635 \cdot 10^{-5}$		$1,098 \cdot 10^{-4}$
Mittelwerte für K_1 und K_2				$(6,18 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$ $(1,11 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$		

H ₃ NDEB						
No.	μl NaOH	NaOH [Val]	pH	H	K ₁	K ₂
1	0	0	2,652	2,673·10 ⁻³		
2	20	0,537·10 ⁻³	2,695	2,421·10 ⁻³		
3	40	1,073·10 ⁻³	2,753	2,168·10 ⁻³	4,051·10 ⁻³	
4	60	1,610·10 ⁻³	2,821	1,812·10 ⁻³	3,930·10 ⁻³	
5	80	2,147·10 ⁻³	2,898	1,517·10 ⁻³	4,160·10 ⁻³	
6	100	2,684·10 ⁻³	2,992	1,222·10 ⁻³	4,363·10 ⁻³	
7	120	3,221·10 ⁻³	3,100	9,525·10 ⁻⁴		
8	140	3,757·10 ⁻³	3,233	7,012·10 ⁻⁴		
9	160	4,294·10 ⁻³	3,398	4,796·10 ⁻⁴		
10	180	4,831·10 ⁻³	3,595	3,047·10 ⁻⁴		
11	200	5,368·10 ⁻³	3,808	1,866·10 ⁻⁴		
12	220	5,905·10 ⁻³	4,012	1,166·10 ⁻⁴		2,991·10 ⁻⁵
13	240	6,441·10 ⁻³	4,208	7,428·10 ⁻⁵		3,228·10 ⁻⁵
14	260	6,978·10 ⁻³	4,393	4,851·10 ⁻⁵		3,304·10 ⁻⁵
15	280	7,515·10 ⁻³	4,584	3,126·10 ⁻⁵		3,243·10 ⁻⁵
16	300	8,052·10 ⁻³	4,798	1,910·10 ⁻⁵		3,046·10 ⁻⁵
Mittelwerte für K ₁ und K ₂				(4,12±0,09)·10 ⁻³	(3,16±0,01)·10 ⁻⁵	
H ₃ NDEV						
No.	μl NaOH	NaOH [Val]	pH	H	K ₁	K ₂
1	0	0	2,626	2,837·10 ⁻³	3,721·10 ⁻³	
2	20	0,537·10 ⁻³	2,688	2,460·10 ⁻³	3,680·10 ⁻³	
3	40	1,073·10 ⁻³	2,753	2,118·10 ⁻³	3,736·10 ⁻³	
4	60	1,610·10 ⁻³	2,826	1,790·10 ⁻³	3,804·10 ⁻³	
5	80	2,147·10 ⁻³	2,918	1,448·10 ⁻³	3,704·10 ⁻³	
6	100	2,684·10 ⁻³	3,012	1,166·10 ⁻³		
7	120	3,221·10 ⁻³	3,134	8,808·10 ⁻⁴		
8	140	3,757·10 ⁻³	3,290	6,150·10 ⁻⁴		
9	160	4,294·10 ⁻³	3,487	3,907·10 ⁻⁴		
10	180	4,831·10 ⁻³	3,726	2,254·10 ⁻⁴		
11	200	5,368·10 ⁻³	3,971	1,283·10 ⁻⁴		
12	220	5,905·10 ⁻³	4,192	7,706·10 ⁻⁵		
13	240	6,441·10 ⁻³	4,388	4,907·10 ⁻⁵		2,083·10 ⁻⁵
14	260	6,978·10 ⁻³	4,575	3,190·10 ⁻⁵		2,144·10 ⁻⁵
15	280	7,515·10 ⁻³	4,765	2,060·10 ⁻⁵		2,118·10 ⁻⁵
16	300	8,052·10 ⁻³	4,977	1,265·10 ⁻⁵		2,002·10 ⁻⁵
Mittelwerte für K ₁ und K ₂				(3,73±0,02)·10 ⁻³	(2,09±0,03)·10 ⁻⁵	

Tabelle 18 Zahlenwerte zur grafischen Bestimmung der ersten zwei Dissoziationskonstanten von H_3NTE durch potentiometrische Titration

Stammlösung: In einem 50 ml Kolben wurden $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol H_3NTE in doppelt destilliertem Wasser gelöst und durch Zugabe von 4,75 ml 1,0M $NaClO_4$ die Ionenstärke 0,1 erzielt ($H_3L_0 = 5 \cdot 10^{-3}$)
 Ansatz : 35,0 ml der Stammlösung wurden in Argonatmosphäre mit 1,0M $NaOH$, $f = 1,000$ titriert
 Temperatur : $25,0 \pm 0,2^\circ C$ (Wasserbadthermostat)

No.	μl	NaOH mVal/l (= B $\cdot 10^3$)	pH	$x^{1)}$	$y^{2)}$
1	0,0	0,0	2,354	$0,347 \cdot 10^{-3}$	$1,090 \cdot 10^1$
2	20,0	0,571	2,390	$0,487 \cdot 10^{-3}$	$1,714 \cdot 10^1$
3	40,0	1,143	2,425	$0,675 \cdot 10^{-3}$	$2,555 \cdot 10^1$
4	60,0	1,714	2,467	$0,786 \cdot 10^{-3}$	$3,392 \cdot 10^1$
5	80,0	2,286	2,506	$0,967 \cdot 10^{-3}$	$4,554 \cdot 10^1$
6	100,0	2,857	2,550	$1,113 \cdot 10^{-3}$	$5,870 \cdot 10^1$
7	120,0	3,428	2,597	$1,252 \cdot 10^{-3}$	$7,455 \cdot 10^1$
8	140,0	4,000	2,647	$1,398 \cdot 10^{-3}$	$9,400 \cdot 10^1$
9	160,0	4,571	2,703	$1,517 \cdot 10^{-3}$	$1,179 \cdot 10^2$
10	180,0	5,143	2,766	$1,614 \cdot 10^{-3}$	$1,486 \cdot 10^2$
11	200,0	5,714	2,836	$1,700 \cdot 10^{-3}$	$1,886 \cdot 10^2$
12	220,0	6,286	2,914	$1,787 \cdot 10^{-3}$	$2,425 \cdot 10^2$
13	240,0	6,857	3,009	$1,810 \cdot 10^{-3}$	$3,213 \cdot 10^2$
14	260,0	7,428	3,122	$1,813 \cdot 10^{-3}$	$4,416 \cdot 10^2$
15	290,0	8,286	3,363	$1,659 \cdot 10^{-3}$	$8,305 \cdot 10^2$
16	310,0	8,857	3,627	$1,363 \cdot 10^{-3}$	$1,600 \cdot 10^3$
17	330,0	9,428	4,280	$0,493 \cdot 10^{-3}$	$7,465 \cdot 10^3$

Dissoziationskonstanten aus dem Schnittpunkt der x,y-Geraden $k_1 = 2,08 \cdot 10^{-2}$ $k_2 = 2,14 \cdot 10^{-3}$

$$1) \quad x = \frac{[H_3L]_0 - ([B] + [H])}{2[H_3L]_0 - ([B] + [H])}$$

$$2) \quad y = \frac{[H_3L]_0 - ([B] + [H])}{[H] \cdot ([B] + [H])}$$

Tabelle 19 Berechnung der dritten Dissoziationskonstanten von H_3NTE , H_3NDEP , H_3NDEB und H_3NDEV (potentiometrische Titration)

Stammlösung: $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol der zu titrierenden Säure + 5,0 ml 0,1M NaOH
 (im Falle der H_3NTE waren es nur 4,944 ml $f = 0,9975$, für H_3NDEP 4,953 $f = 0,954$, für H_3NDEB 4,944 ml $f = 0,954$, für H_3NDEV 4,981 ml $f = 0,954$) + 3,875 ml 1,0M $NaClO_4$ und mit CO_2 -freiem Wasser auf 50,0 ml aufgefüllt ($\mu = 0,1$)

Ansatz : 35,0 ml der Stammlösung in Argonatmosphäre mit 1,0M NaOH
 (im Falle von H_3NTE $f = 1,000$ dagegen bei den restlichen Säuren $f = 0,9395$) titriert

Temperatur : $25,0 \pm 0,02^\circ C$ (Wasserbadthermostat)

pH-Messung : Beckman pH-Meter

H_3NTE						
No.	μl NaOH	NaOH [Val]	BOH ₃ [Val]	pH	H	K_3
1	60	$1,714 \cdot 10^{-3}$	$1,573 \cdot 10^{-3}$	9,287	$6,193 \cdot 10^{-10}$	$2,817 \cdot 10^{-10}$
2	80	$2,286 \cdot 10^{-3}$	$2,145 \cdot 10^{-3}$	9,485	$3,925 \cdot 10^{-10}$	$2,935 \cdot 10^{-10}$
3	100	$2,857 \cdot 10^{-3}$	$2,716 \cdot 10^{-3}$	9,670	$2,566 \cdot 10^{-10}$	$3,065 \cdot 10^{-10}$
4	120	$3,428 \cdot 10^{-3}$	$3,287 \cdot 10^{-3}$	9,862	$1,687 \cdot 10^{-10}$	$3,329 \cdot 10^{-10}$
5	140	$4,000 \cdot 10^{-3}$	$3,859 \cdot 10^{-3}$	10,071	$1,018 \cdot 10^{-10}$	$3,835 \cdot 10^{-10}$
Mittelwert						$3,25 \cdot 10^{-10}$
H_3NDEP						
1	60	$1,610 \cdot 10^{-3}$	$1,059 \cdot 10^{-3}$	9,172	$8,069 \cdot 10^{-10}$	$2,138 \cdot 10^{-10}$
2	80	$2,147 \cdot 10^{-3}$	$1,596 \cdot 10^{-3}$	9,373	$5,080 \cdot 10^{-10}$	$2,356 \cdot 10^{-10}$
3	100	$2,684 \cdot 10^{-3}$	$2,133 \cdot 10^{-3}$	9,547	$3,403 \cdot 10^{-10}$	$2,517 \cdot 10^{-10}$
4	120	$3,221 \cdot 10^{-3}$	$2,670 \cdot 10^{-3}$	9,710	$2,338 \cdot 10^{-10}$	$2,689 \cdot 10^{-10}$
5	140	$3,757 \cdot 10^{-3}$	$3,206 \cdot 10^{-3}$	9,873	$1,606 \cdot 10^{-10}$	$2,945 \cdot 10^{-10}$
Mittelwert						$2,50 \cdot 10^{-10}$

H ₃ NDEB						
No.	μl NaOH	NaOH [Val]	BOH ₃ [Val]	pH	H	K ₃
1	50	1,342·10 ⁻³	0,775·10 ⁻³	9,365	5,175·10 ⁻¹⁰	9,169·10 ⁻¹¹
2	70	1,879·10 ⁻³	1,312·10 ⁻³	9,579	3,162·10 ⁻¹⁰	10,962·10 ⁻¹¹
3	90	2,415·10 ⁻³	1,848·10 ⁻³	9,759	2,088·10 ⁻¹⁰	12,036·10 ⁻¹¹
4	110	2,952·10 ⁻³	2,385·10 ⁻³	9,923	1,432·10 ⁻¹⁰	13,001·10 ⁻¹¹
5	130	3,489·10 ⁻³	2,922·10 ⁻³	10,085	9,860·10 ⁻¹¹	14,206·10 ⁻¹¹
6	150	4,026·10 ⁻³	3,459·10 ⁻³	10,246	6,806·10 ⁻¹¹	16,817·10 ⁻¹¹
Mittelwert						1,27·10 ⁻¹⁰
H ₃ NDEV						
1	60	1,610·10 ⁻³	1,114·10 ⁻³	9,721	2,280·10 ⁻¹⁰	6,233·10 ⁻¹¹
2	80	2,147·10 ⁻³	1,651·10 ⁻³	9,897	1,520·10 ⁻¹⁰	7,240·10 ⁻¹¹
3	100	2,684·10 ⁻³	2,188·10 ⁻³	10,051	1,066·10 ⁻¹⁰	8,158·10 ⁻¹¹
4	120	3,221·10 ⁻³	2,725·10 ⁻³	10,195	7,653·10 ⁻¹¹	9,238·10 ⁻¹¹
5	140	3,757·10 ⁻³	3,261·10 ⁻³	10,339	5,494·10 ⁻¹¹	11,28 ·10 ⁻¹¹
Mittelwert						1,03·10 ⁻¹¹

Tabelle 20 Zahlenwerte zur Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten

Wäßrige Phase: x ml 0,1M HClO₄ werden in einen 25,0 ml Meßkolben einpipettiert und mit 0,1M NaClO₄ auf 25,0 ml aufgefüllt (μ = 0,1)

Temperatur : 25,0 ± 0,2° C (Wasserbadthermostat)

pH-Messung : Beckman pH-Meter

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Molarität der Lsg. an Säure	0,100	0,7336	0,0537	0,0101	0,0070	0,0050	0,0020	0,0010
pH	1,057	1,215	1,364	2,076	2,231	2,383	2,777	3,088
f _{H⁺}	0,877	0,8308	0,8587	0,8338	0,8357	0,8281	0,8342	0,8166
Mittelwert	0,834 ± 0,005							

8. Literaturverzeichnis

- 1) I. Grenthe Acta Chem. Scand. 16, 1659 (1962)
- 2) I. Grenthe Acta Chem. Scand. 17, 1814 (1963)
- 3) I.A. Lebedev et al. Radiokhimija 3, 455 (1961)
- 4) H. Dekstra und F. Verbeck Anal. Chem. Acta 31, 251 (1964)
- 5) V. Ermakov und J. Stary JINR 2224 (1965)
- 6) V.B. Dedov et al. Radiokhimija 3, 701 (1961)
- 7) J. Stary unveröffentlicht
- 8) A.I. Moskvina et al. Radiokhimija 4, 162 (1962)
- 9) P.G. Manning Can. J. Chem. 41, 2557 (1963)
- 10) P.G. Manning Can. J. Chem. 41, 2566 (1963)
- 11) J. Stary JINR 2000 (1965)
- 12) J. Stary JINR 2001 (1965)
- 13) J. Stary und R. Caletka Chem. Listy in Press
- 14) J. Stary Talanta 13, 421 (1966)
- 15) J. Fuger J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 332 (1958)
- 16) A.E. Klygin et al. Russ. J. Inorg. Chem. 4, 1279 (1959)
- 17) A.I. Moskvina et al. Radiokhimija 1, 141 (1959)
- 18) D.L. Kabanova et al. Anal. Chim Acta 22, 66 (1960)
- 19) I. Ischimori et al. Radiochim. Acta 1, 6 (1962)
- 20) Y.A. Zolotov et al. Russ. J. Inorg. Chem. 6, 539 (1961)
- 21) A.D. Gelman et al. Russ. J. Inorg. Chem. 4, 599 (1959)
- 22) J. Fuger J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 263 (1961)
- 23) R.D. Baybarz J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1831 (1965)
- 24) R.D. Baybarz J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1055 (1966)
- 25) B. Weaver und F.A. Kuppelmann ORNL-3559 (1964)
- 26) B. Weaver und F.A. Kuppelmann ORNL-3651 (1964)
- 27) B. Weaver und F.A. Kuppelmann ORNL-3739 (1964)
- 28) G. Schwarzenbach und R. Gut Helv. Chim. Acta 39, 1589 (1956)
- 29) W. Noddak und G. Oertel Z. Elektrochemie 61, 1216 (1957)
- 30) G. Anderegg Helv. Chim. Acta 43, 825 (1960)
- 31) J.P. Surls UCRL-3209 (1965)
- 32) Th. Moeller und R. Ferrus Inorg. Chem. 1, 49 (1962)
- 33) G. Schwarzenbach, A. Willi und R.O. Bach Helv. Chim. Acta 30, 1303 (1947)
- 34) V.L. Hughes und A.E. Martell J. Am. Chem. Soc. 78, 1319 (1956)
- 35) Ackermann und G. Schwarzenbach Helv. Chim Acta 32, 1543 (1949)

- 36) G. Schwarzenbach Helv. Chim. Acta 32, 1175 (1949)
- 37) S. Shabarek und A.E. Martell J. Am. Chem. Soc. 75, 2888 (1953)
- 38) S.H. Eberle und I. Bayat noch unveröffentlicht
- 39) G. Marcu Stud. Univ. Babes-Bol. Ser. Chem.
11, 15 (1966)
- 40) H.S. Harned und B.B. Owen The physical chem. of Electrolytic
Solutions 3rd ed., Reinhold Publishing
Comp., New York 1958