

KFK-672

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

Dezember 1967

Gesellschaft für Kernforschung m. B. H.

Zentralbibliothek

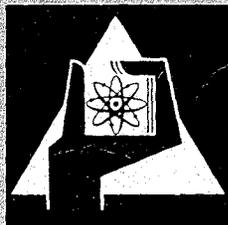
KFK 672

1. Dez. 1967

Institut für Radiochemie

Über Chelatbildung und Extraktion des dreiwertigen Actiniums,  
Americiums, Curiums und Californiums mit  
Acetylaceton und einigen seiner Derivate

H. Schreck



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

TA 3.641

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Dezember 1967

K F K 672

Institut für Radiochemie

ÜBER CHELATBILDUNG UND EXTRAKTION DES DREIWERDIGEN  
ACTINIUMS, AMERICIUMS, CURIUMS UND CALIFORNIUMS  
MIT ACETYLACETON UND EINIGEN SEINER DERIVATE

von

Heinrich Schreck

<b>Büroexemplar</b>	Nr.
Gesellschaft für Kernforschung m.b.H. Karlsruhe	2

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1. Problemstellung	1
1.2. Eigenschaften der verwendeten Chelatbildner	2
1.2.1. Die 1,3 -Diketone	2
1.2.2. $\beta$ -Isopropyltropolon	3
1.2.3. Zusammenstellung der physikalischen Daten	4
1.3. Elektronenstruktur und Komplexchemie der Actiniden	5
1.4. Theoretische Grundlagen der Chelatextraktion	6
1.4.1. Bezeichnung der Konstanten	6
1.4.2. Mathematische Beschreibung der Extraktionskurve eines Chelates vom Typ $ML_N$	8
1.4.3. Berechnung der Anionenkonzentration	10
2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	12
2.1. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Chelatextraktion	12
2.1.1. Der Einfluß des Zentralatoms	12
2.1.2. Der Einfluß des Chelatbildners	13
2.1.3. Der Einfluß der Ionenstärke	15
2.1.4. Der Einfluß verschiedener organischer Lösungsmittel	17
2.1.5. Der Einfluß der Temperatur	18
2.2. Vergleich und Auswertung der Extraktionskurven von Actinium(III), Americium(III), Curium(III) und Californium(III)	18
2.2.1. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe	18
2.2.2. Die Extraktion mit Acetylaceton, Benzoylaceton und Dibenzoylmethan	20
2.2.3. Die Extraktion mit Trifluoracetylaceton und Hexafluoracetylaceton	20
2.2.4. Die Extraktion mit 2-Furoyltrifluoraceton	21
2.2.5. Die Extraktion mit 2-Thenoyltrifluoraceton	22
2.2.6. Die Extraktion mit Benzoyltrifluoraceton	23
2.2.7. Die Extraktion mit 2-Naphthoyltrifluoraceton	24

	Seite
2.2.8. Die Extraktion mit $\beta$ -Isopropyltropolon	24
2.2.9. Zusammenfassung der Ergebnisse	25
2.2.10. Zur Extraktion von Plutonium(III) mit 2-Thenoyltrifluoraceton	26
2.3. Berechnung der Stabilitätskonstanten der Chelate des Typs $ML_N$	27
2.3.1. Allgemeines über die Bestimmung von Stabilitätskonstanten	27
2.3.2. Bestimmung der Stabilitätskonstanten $\beta_3$ und der Extraktionskonstanten $K_{ex}$ nach einer numerischen Methode	27
2.3.3. Die Bestimmung von $\beta_1$ , $\beta_2$ und $\beta_3$ nach einer grafischen Methode	29
2.4. Präparative Darstellung einiger Chelate	30
2.4.1. Literaturübersicht über die Chelate der 1,3 -Diketone mit den Seltenen Erden	30
2.4.2. Untersuchung der Acetylacetonate von Neodym, Praseodym, Samarium, Europium und Americium	30
2.4.3. Thermische Stabilität und Löslichkeit der Chelate des Europiums und Americiums mit 2-Thenoyltrifluoraceton und Benzoyl- trifluoraceton	32
2.5. Synergistische Effekte bei der Extraktion von Americium mit Benzoyltrifluoraceton und 2-Thenoyl- trifluoraceton in Gegenwart von Methyl-isobutyl- keton (Hexon)	33
2.5.1. Beschreibung des synergistischen Effektes	33
2.5.2. Ermittlung der Zusammensetzung der ge- bildeten Addukte und Berechnung ihrer Stabilitätskonstanten	34
2.6. Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten und der Verteilung der Chelatbildner zwischen Chloro- form und Wasser	35
2.6.1. Allgemeine Verfahren zur Bestimmung dieser Konstanten	35
2.6.2. Potentiometrische Messungen	36
2.6.2.1. Die Bestimmung des pK-Wertes von 2-Furoyltrifluoraceton	36
2.6.2.2. Die Bestimmung des pK-Wertes von Benzoyltrifluoraceton	37
2.6.3. Spektrofotometrische Messungen im UV- Bereich	37
2.6.3.1. Die Bestimmung des pK-Wertes von Benzoyltrifluoraceton	37

	Seite
2.6.3.2. Die Bestimmung der Verteilung von 2-Furoyltrifluoraceton, Benzoyl- trifluoraceton und 2-Naphthoyltri- fluoraceton	38
3. EXPERIMENTELLER TEIL	42
3.1. Die Verwendung von Radionukliden	42
3.2. Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien	42
3.2.1. Die Reinigung des Ac-227	42
3.2.2. Die Darstellung der Lösungen von Am-241 und Cm-244	42
3.2.3. Die Verwendung und Reinigung von Californium-252	43
3.2.4. Die verwendeten Chelatbildner und Lösungs- mittel	43
3.3. Die Meßeinrichtungen	43
3.3.1. Die pH-Messungen	43
3.3.2. Die Aufnahme von Absorptionsspektren	44
3.3.3. Die Radioaktivitätsmessungen	44
3.3.3.1. Die Messung von Actinium-227	44
3.3.3.2. Die Messung von Americium-241, Curium-244 und Californium-252	45
3.3.4. Thermogravimetrische Messungen	46
3.4. Allgemeine Arbeitsweise bei den Extraktionsversuchen	46
3.5. Die präparativen Versuche	47
4. ZUSAMMENFASSUNG	49
5. LITERATURZUSAMMENSTELLUNG	54
6. TABELLARISCHE ZUSAMMENSTELLUNG DER MESSPUNKTE DER WICHTIGSTEN EXTRAKTIONSKURVEN	57
7. ZUSAMMENSTELLUNG DER VERWENDETEN KURZBEZEICHNUNGEN	65
8. ZUSAMMENSTELLUNG DER ABBILDUNGEN	66



## 1. EINLEITUNG

### 1.1. Problemstellung

Das Reagenz Thenoyltrifluoracetone (HTTA) wurde 1950 von Reid und Calvin eingeführt (1) und erwies sich sehr schnell als ein ausgezeichnete Komplexbildner für die Lösungsmittel-extraktion von Metallen. Die Extraktion erfolgt hier bei wesentlich niedrigeren pH-Werten als bei den meisten der bis dahin verwendeten Chelatbildner wie z.B. 8-Hydroxychinolin, so daß die Hydrolyseeinflüsse am Metall auch nur von geringerem Einfluß sind. Weiterhin steigt die Extraktion eines Metalls innerhalb eines kleinen pH-Bereiches sehr stark an, so daß scharfe Trennungen zahlreicher Elemente voneinander möglich werden.

In den ersten Jahren wurden im wesentlichen Extraktionsuntersuchungen im Hinblick auf das spezielle Ziel der Abtrennung und Isolierung von Radioelementen durchgeführt, weswegen auch der größte Teil der Ergebnisse weitverstreut in Reports veröffentlicht wurde. Eine besondere Bedeutung erlangte HTTA bei der Gewinnung von Plutonium aus Reaktor-brennelementen (2).

Im Jahre 1960 veröffentlichten Poskanzer und Foremann (3) eine Zusammenfassung der Extraktionsdaten von 49 Metallen mit diesem Reagenz, die wohl als repräsentativ für den damaligen Stand der Kenntnis angesehen werden kann.

In den letzten Jahren wurde HTTA neben seiner ursprünglichen Anwendung zunehmend zur Bestimmung zahlreicher Eigenschaften der Elemente - insbesondere der Actiniden - verwendet; so wurde vor allem versucht, einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Lösungsmittel-extraktion zu erhalten, wobei in jüngster Zeit vor allem Untersuchungen über synergistische Effekte durchgeführt wurden. Weiterhin wurden die optischen, kristallografischen und thermischen Eigenschaften der dargestellten Chelate untersucht, sowie Probleme der Bindung im Chelat und der Koordinationszahlen der Metallatome behandelt.

Trotz dieser ausgedehnten Anwendung wurde bisher - von wenigen Ausnahmen abgesehen, bei denen Dioxan-Wasser-Gemische verwendet wurden -

nicht versucht, die Stabilitätskonstanten von TTA-Chelaten zu bestimmen, weil deren Löslichkeit in Wasser für eine potentiometrische Untersuchung zu gering ist. Vielmehr wurden Meßpunkte in beschränkten pH-Bereichen aufgenommen und die so erhaltenen Kurven verschiedener Metalle miteinander verglichen. Oftmals wurden dabei jedoch verschiedene Lösungsmittel, Temperaturen, Salzkonzentrationen und Salzarten in der wäßrigen Phase angewandt, so daß Vergleiche nur bedingt möglich sind.

Ziel dieser Arbeit waren Untersuchungen über die Extraktion der dreiwertigen Elemente Actinium, Americium, Curium und Californium mit verschiedenen 1.3 -Diketonen unter einheitlichen Bedingungen ( $25^{\circ}\text{C}$ ;  $\mu = 0,1 (\text{H,Na,NH}_4)\text{ClO}_4$ ;  $\text{CHCl}_3$  als Lösungsmittel). Es sollte dabei versucht werden, Gesetzmäßigkeiten zwischen der Substitution am Grundgerüst der 1.3 -Diketone und ihrem Extraktionsverhalten zu ermitteln, sowie an Hand der gemessenen Kurven die Zusammensetzung der extrahierten Spezies zu bestimmen. Weiterhin sollten - falls die experimentellen Daten dies zulassen - die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe berechnet werden.

## 1.2. Eigenschaften der verwendeten Chelatbildner

### 1.2.1. Die 1.3 -Diketone

Die 1.3 -Diketone liegen in zwei tautomeren Formen - der Keto- und der Enolform - vor. Der Anteil der beiden Formen wird im wesentlichen von der Beweglichkeit des Wasserstoffs am mittleren C-Atom, welche durch Substitution beeinflusst werden kann, von der Möglichkeit der Stabilisierung der Enolform durch Konjugation und Wasserstoffbrückenbindung, sowie vom Aggregatzustand und der Wahl des Lösungsmittels bestimmt. So ergeben sich zum Beispiel für Acetylaceton, der Stammverbindung der 1.3 -Diketone, folgende Anteile der Enolform (4):

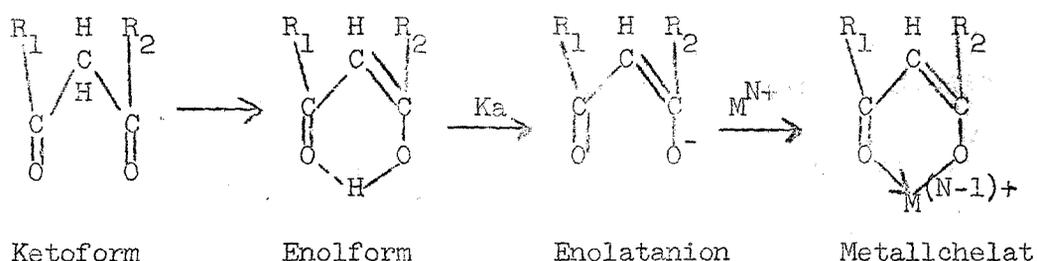
in flüssiger Form	76 %
gasförmig	93,7 %
in Wasser gelöst	15,5 %

Die Enolgehalte einiger Derivate des Acetylacetons (in Tetrachlor-

kohlenstoff) wurden vor kurzem von Burdett und Rogers (5) durch NMR-Messungen bestimmt:

Dibenzoylmethan	100 %
Trifluoracetylaceton	97 %
Hexafluoracetylaceton	100 %
2-Thenoyltrifluoraceton	100 %
Benzoyltrifluoraceton	100 %

Die Enolform ist eine schwache Säure und daher zur Salzbildung befähigt:

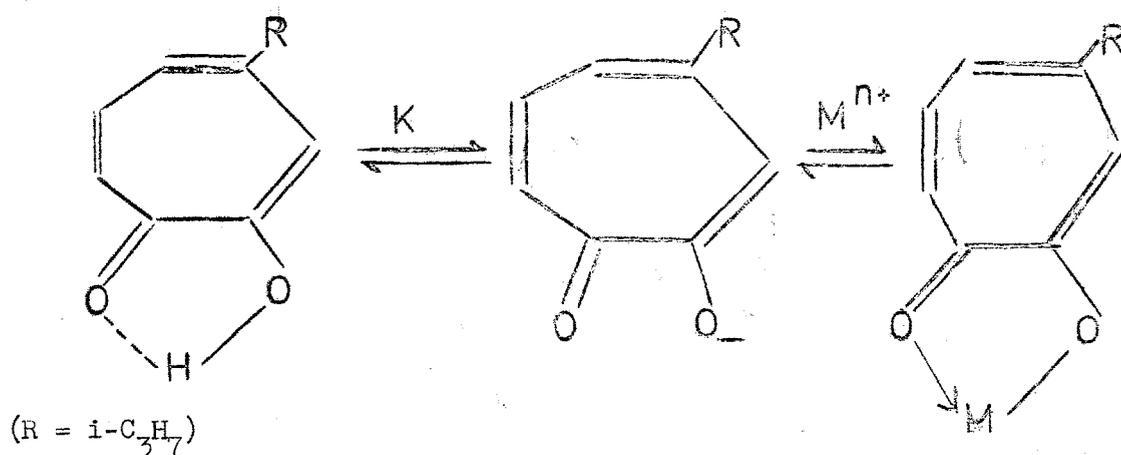


Hierbei werden im Gegensatz zu den einfachen Liganden zwei Koordinationsplätze am Metall besetzt und der entstandene Sechsring durch Mesomerie stabilisiert. So bildet Acetylaceton mit über fünfzig Metallen wohldefinierte Verbindungen, die sich durch besondere thermische Stabilität, hohe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und die Fähigkeit zur Sublimation auszeichnen.

Die Bildung der Chelate geht vom Anion des Chelatbildners aus. Da dies eine schwache Säure ist, hängt das Ausmaß der Chelatbildung stark vom pH-Wert des Reaktionsmediums ab. Die pH-Abhängigkeit der Extraktion und Fällung wird häufig für analytische Trennungen verwendet. Die unterschiedliche Sublimationsfähigkeit kann ebenfalls zur Trennung von Metallen im präparativem Gaschromatografen Verwendung finden (6).

### 1.2.2. $\beta$ -Isopropyltropolon

Neben den 1.3 -Diketonen wurden einige Vergleichsmessungen mit  $\beta$ -Isopropyltropolon durchgeführt, welches ebenso wie das bekannte Reagenz 8-Hydroxychinolin bei der Komplexbildung einen Fünfring bildet:



Über Extraktionen einiger Metalle mit dieser Substanz wurde erstmals 1962 von Dyrssen berichtet (7).

Aus der Chemie der Heterocyclen ist bekannt, daß der Fünfring gegen die Aufspreizung durch großvolumige Ringglieder weniger empfindlich ist als der Sechsring. So läßt sich auch in der Chelatchemie im allgemeinen erwarten, daß Tropolone stabilere Komplexe bilden als die 1.3 -Diketone, wie es beim Vergleich der Stabilitätskonstanten von Komplexen mit 1.3 -Diketonen und 8-Hydroxychinolin allgemein beobachtet werden kann.

### 1.2.3. Zusammenstellung der physikalischen Daten

Im folgenden sind die Kurzbezeichnungen und die physikalischen Daten aller verwendeten Chelatbildner angegeben:

Tabelle 1: In dieser Arbeit verwendete Chelatbildner

Name	Molekulargewicht	Kurzbezeichnung	
		der Molekel	des Anions
Acetylaceton	100	HAa	Aa
Benzoylaceton	162	HBAA	BAa
Dibenzoylmethan	224	HDBM	DBM
Trifluoracetylaceton	154	HTAa	TAa
Hexafluoracetylaceton	208	HHAA	HAa
2-Furoyltrifluoraceton	206	HFTA	FTA

Name	Molekulargewicht	Kurzbezeichnung der Molekel des Anions	
2-Thenoyltrifluoraceton	222	HTTA	TTA
Benzoyltrifluoraceton	216	HBTA	BTA
2-Naphthoyltrifluoraceton	266	HNNTA	NTA
$\beta$ -Isopropyltropolon	164	HIPT	IPT

Tabelle 2: Physikalische Daten der verwendeten Chelatbildner (n. F.J. Welcher "Organic Analytical Reagents" Vol. 1, D. van Nostrand Company, New York, 1953)

Name	Fp. °C	Sdp. °C	pK-Wert $\mu = 0,1; 25^{\circ}\text{C}$	$\lg \lambda \left( \frac{\text{CHCl}_3}{\text{H}_2\text{O}} \right)$ $\mu = 0,1; 25^{\circ}\text{C}$
HAa		135 - 37	8,82 (8)	1,37 (8)
HBAA	59 - 60		8,96 (10)	3,44 (10)
HDEM	77 - 78		9,35 (11)	5,20 (12) (30°C)
HTAa		105 - 07 (13) (14)	6,30 (1)	
HHAA		70 - 71 <sup>+</sup>	4,35 (15)	
HFTA	19 - 21	203 - 05 <sup>+</sup>	5,87 <sup>+</sup>	1,25 <sup>+</sup>
HTTA	42 - 43		6,23 (16)	1,84 (17)
HBTA	39 - 40	224	6,30 <sup>+</sup>	2,71 <sup>+</sup>
HNNTA	70 - 71		6,28 <sup>+</sup>	3,78 <sup>+</sup>
HIPT	52 - 53		7,04 (18)	3,37 (7)

<sup>+</sup> Eigene Messungen in dieser Arbeit

### 1.3. Elektronenstruktur und Komplexchemie der Actiniden

Im Periodensystem der Elemente beginnt mit der Ordnungszahl 90

- Thorium - der Aufbau einer 5f-also einer inneren Elektronenschale.

Es werden formal 14 Elektronen eingebaut, und die Reihe endet mit dem Element 103, Lawrencium. Kurtschakovium mit  $Z = 104$  besitzt Ähnlichkeit mit Hafnium, was durch einen sehr eindrucksvollen Versuch bestätigt werden konnte (19).

Bei den ersten Gliedern zeigen sich einige charakteristische Abweichungen vom regelmäßigen 5f-Aufbau, was deutlich in den Wertigkeiten der Actiniden zum Ausdruck kommt. So besitzt das Thorium und wahrscheinlich auch das Protactinium keine 5f-, sondern 6d-Elektronen; diese Metalle treten hauptsächlich als Th(IV) und Pa(V) auf. Es folgen bei den nächsten Elementen als Hauptwertigkeitsstufen: U(VI) und Np(V). Bei Plutonium können alle Stufen von Pu(III) bis Pu(VI) in Lösung nebeneinander in vergleichbaren Konzentrationen vorliegen. Mit steigender Ordnungszahl verliert das 5f-Niveau - verglichen mit dem 6d-Niveau - an Energie, so daß Americium, Curium und die Transcuriumelemente im wesentlichen nur noch dreiwertig auftreten. In dieser Wertigkeitsstufe besitzen die Actiniden im chemischen Verhalten sehr große Ähnlichkeit mit den Lanthaniden, nur ist die Abnahme des Bahnradius' bei den 5f-Orbitalen nicht so stark ausgeprägt wie bei den 4f-Orbitalen. Dies äußert sich in chemischer Hinsicht z.B. darin, daß die Neigung zur Komplexbildung bei den Actiniden ausgeprägter ist als bei den Lanthaniden. Während letztere fast rein ionische Bindungen eingehen, konnten Actinidenkomplexe mit Thioäthern, Alkylphosphinen und der Cyclopentadiengruppe, also  $\pi$ -bindenden Liganden, hergestellt werden. Dieser Unterschied ermöglicht auch die Trennung der beiden Gruppen voneinander.

#### 1.4. Theoretische Grundlagen der Chelatextraktion

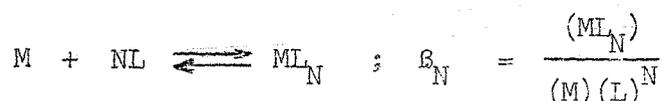
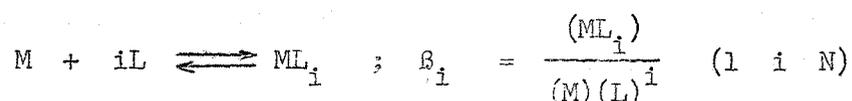
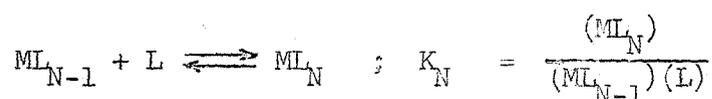
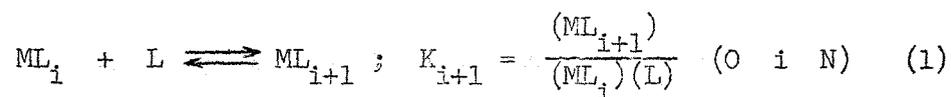
##### 1.4.1. Bezeichnung der Konstanten

Ein Metallion  $M^{N+}$  reagiert stufenweise mit den in der Lösung vorhandenen Anionen und neutralisiert damit schrittweise seine Ladung. Dies ist abhängig von der Konzentration und den sterischen Gegebenheiten der Anionen, sowie vom Ionenradius und der Koordinationszahl des Metalls. Die Konzentration aller Komplexe in der Lösung ist durch deren Stabilitätskonstanten und die Konzentrationen der freien Ionen eindeutig bestimmt.

Bei der Extraktion liegen diese Komplexe in einem Zwei-Phasen-System vor, wobei normalerweise Wasser und ein organisches Lösungsmittel eingesetzt werden. Aufgrund des niedrigen DK-Wertes lösen sich in der organischen Phase im wesentlichen die neutralen Komplexe, während alle geladenen Spezies in der wäßrigen Phase verbleiben.

Diese Bedingungen gestatten es, mathematische Funktionen für verschiedene Spezialfälle abzuleiten (9) und bei Übereinstimmung der theoretisch berechneten Kurven mit den experimentellen Daten die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe zu bestimmen und deren Stabilitätskonstanten zu berechnen.

Zur Benennung der Gleichgewichtsparameter werden die in dem Tabellenwerk: "Stability Constants" von J. Bjerrum, G. Schwarzenbach und L.G. Sillén (The Chemical Society, London 1957) angegebenen Beziehungen verwendet. (Die Ladungszeichen der Ionen werden weggelassen, runde Klammern bedeuten Konzentrationen; mit o wird die organische Phase gekennzeichnet, die wäßrige Phase wird nicht indiziert).



Hierbei bedeuten:

- L = Ligandenanion
- M = Metallion
- $K_i$  = sukzessive Stabilitätskonstante
- $\beta_i$  = Summenstabilitätskonstante
- N = maximale Ligandenzahl

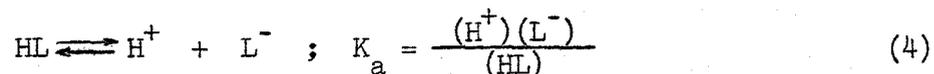
Der Verteilungsquotient eines Metalles ist definiert:

$$q = \frac{\text{Summe der Konz. aller metallhaltig. Spezies i.d. org. Phase}}{\text{Summe der Konz. aller metallhaltig. Spezies i.d. wäsr. Phase}} \quad (2)$$

Mit  $\lambda_N$  bezeichnet man die Verteilung des Neutralkomplexes  $ML_N$  zwischen beiden Phasen:

$$\lambda_N = \frac{(ML_N)_o}{(ML_N)} \quad (3)$$

Für die in das Chelatbildungsgleichgewicht eingehende Konzentration des Ligandenanions ( $L^-$ ) gilt:



1.4.2. Mathematische Beschreibung der Extraktionskurve eines Chelates vom Typ  $ML_N$

Für den Fall, daß die Liganden am Metallion nur aus Anionen des Chelatbildners bestehen und ohne Hydrolyseeinflüsse die Komplexbildung stufenweise bis zum Typ  $ML_N$  fortschreitet, läßt sich folgende mathematische Beziehung ableiten:

Für die Konzentration des Metalles in beiden Phasen gilt entsprechend obiger Voraussetzungen:

$$(M) = \sum_{n=0}^{n=N} (ML_n)$$

$$(M)_o = (ML_N)_o$$

Daraus ergibt sich nach (2):

$$q = \frac{(ML_N)_o}{\sum_{n=0}^{n=N} (ML_n)}$$

Mit (1), (3) und (4) erhält man als endgültiges Ergebnis das Polynom:

$$q = \frac{\lambda_{NN} \beta_N (L^-)^N}{\sum_{n=0}^N \beta_n (L^-)^n}$$

Zur grafischen Darstellung verwendet man den logarithmischen Ausdruck dieser Funktion:

$$\lg q = \lg(\lambda_{NN} \beta_N) + N \cdot \lg (L^-) - \lg (1 + \beta_1 (L^-) + \beta_2 (L^-)^2 + \dots + \beta_N (L^-)^N)$$

Trägt man die Versuchsdaten in der Form

$$\lg q = f (-\lg L^-)$$

auf, so gelten für die beiden dabei auftretenden Hilfsgeraden folgende Grenzbedingungen:

- I) Ist die Anionenkonzentration ( $L^-$ ) sehr klein, dann kann das Subtraktionsglied vernachlässigt werden, und man erhält die lineare Beziehung:

$$\lg q = \lg (\lambda_{NN} \beta_N) + N \cdot \lg (L^-)$$

Die Steigung  $N$  der Hilfsgeraden bei geringen Anionenkonzentrationen, d.h. bei kleinen pH-Werten, gibt das Verhältnis der Zahl der Liganden pro Metall im extrahierten Komplex an.

- II) Ist ( $L^-$ ) groß, d.h.  $ML_N$  vorherrschend, so gilt:

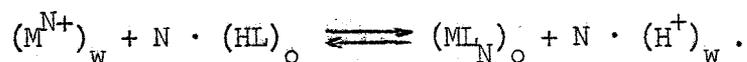
$$q = \frac{\lambda_{NN} \beta_N (L^-)^N}{\beta_N (L^-)^N} = \lambda_N$$

Der Ordinatenwert bei hoher Ligandenkonzentration ist also gleich dem Verteilungsquotienten  $\lambda_N$  des Metallchelates.

Im mittleren Bereich ist die Steigung der Kurve jeweils proportional der mittleren Ligandenzahl pro Metallatom. Hier treten nacheinander die intermediären Komplexe auf.

Die Bildung eines Chelates vom Typ  $ML_N$  in einem Zwei-Phasen-System ( $o =$

organische Phase; w = wäßrige Phase) läßt sich durch folgende Reaktion beschreiben:



Mit 
$$\frac{(ML_N)_o}{(M^{N+})_w} = q$$

erhält man die Definition der Extraktionskonstanten

$$K_{ex} = q \cdot \frac{(H^+)_w^N}{(HL)_o^N}$$

$K_{ex}$  ist für ein bestimmtes System eine Konstante, die nur von der Temperatur, dem Lösungsmittel und der Ionenstärke abhängt.

Eine sehr anschauliche Darstellung der Extraktionsergebnisse erhält man, wenn der prozentuelle Anteil des extrahierten Metalls  $E\%$  an der gesamten Metallkonzentration gegen den pH-Wert aufgetragen wird. Dabei gilt für den Fall der Volumengleichheit beider Phasen:

$$E\% = \frac{100q}{q + 1}$$

#### 1.4.3. Berechnung der Anionenkonzentration

Bei der Extraktion wird der pH-Wert der wäßrigen Phase gemessen; die Anionenkonzentration ( $L^-$ ) des Chelatbildners läßt sich daraus folgendermaßen bestimmen:

Für die Verteilung des undissoziierten Chelatbildners zwischen den zwei Phasen gilt:

$$\lambda = \frac{(HL)_o}{(HL)_w}$$

Mit der Definition der Dissoziationskonstanten (4) gelangt man unter der Bedingung der Volumengleichheit der beiden Phasen zu folgendem Ausdruck:

$$\begin{aligned}
 (\text{HL})_{\text{gesamt}} &= (\text{HL})_0 + (\text{HL}) + (\text{L}^-) \\
 &= \frac{(\text{L}^-)(\text{H}^+)}{K} \lambda + \frac{(\text{L}^-)(\text{H}^+)}{K} + (\text{L}^-) \\
 &= (\text{L}^-) \left[ \frac{(\text{H}^+)}{K} \lambda + \frac{(\text{H}^+)}{K} + 1 \right] \\
 (\text{L}^-) &= \frac{(\text{HL})_0}{1 + \frac{(\text{H}^+)(\lambda + 1)}{K}}
 \end{aligned}$$

Zur Berechnung der Anionenkonzentrationen nach diesem Ausdruck wurde ein Rechenprogramm - Extra 1 - für die IEM 7074 des Kernforschungszentrums in Fortran II entwickelt. Abbildung 1 <sup>+)</sup>  zeigt einen Ausschnitt der ausgedruckten Liste. Das Programm selbst wird aus Platzgründen hier nicht angeführt, auf Wunsch kann es aber vom Autor erhalten werden.

Auf ähnlichem Weg gelangt man auch zu folgender Beziehung zwischen  $(\text{L}^-)$  und  $(\text{H}^+)$ :

$$\text{pA} = -\lg(\text{L}^-) = \text{pK} - \text{pH} - \lg (\text{HL})_{\text{gesamt}} + \lg \left( 1 + \lambda + \frac{(\text{H}^+)}{K} \right)$$

Bei den meisten der hier verwendeten Chelatbildner ist  $K_a \leq 10^{-6}$  und  $(\text{H}^+)$  erreicht bei der Extraktion maximal  $10^{-5}$ , so daß in Anbetracht der großen  $\lambda$ -Werte das letzte Glied als konstant angesehen werden kann und folgende Vereinfachung möglich ist:

$$-\lg L = \text{const.} - \text{pH}$$

Diese lineare Beziehung erlaubt es, die Steigung direkt aus den gegen den pH-Wert aufgetragenen Kurven zu bestimmen.

Die Ermittlung der unbekanntenen pK- und  $\lambda$ -Werte der Chelatbildner wird in Abschnitt 2.6. beschrieben.

<sup>+)</sup>  Die Abbildungen sind aus drucktechnischen Gründen am Ende der Arbeit zusammengestellt.

## 2. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 2.1. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten der Chelatextraktion

#### 2.1.1. Der Einfluß des Zentralatoms

Die Beziehungen zwischen der Stabilität einer Komplexverbindung und den Eigenschaften ihres Metallions wurden ausführlich untersucht (20,21,22,23). Dyrssen (16) konnte zeigen, daß die Freie Energie der Komplexbildung folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$-\Delta G = \text{const.} \frac{Z}{r}$$

Z = Ladung des Metallions

r = Ionenradius (Å)

Diese Beziehung ist leicht zu überprüfen, indem man z.B. bei der Extraktion die  $\text{pH}_{1/2}$ -Werte einer homologen Reihe von Elementen mit dem gleichen Komplexbildner gegen  $1/r$  aufträgt. Unter dem  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert versteht man dabei den pH-Wert, bei dem 50 %ige Extraktion in die organische Phase erreicht wird.

Genow und Kassabow (24) konnten bei der Extraktion der Seltenen Erden mit HTTA nachweisen, daß diese Beziehung nur in erster Näherung gilt, und daß weiterhin die Struktur der Elektronenhülle einen Einfluß ausübt. Dies bewirkt, daß der Trennfaktor zwischen zwei benachbarten Seltenen Erden mit wachsender Massenzahl kleiner wird entsprechend dem immer geringeren Einfluß der zusätzlichen 4f-Elektronen.

Zur Abschätzung der zu erwartenden Ergebnisse seien hier die Ionenradien der dreiwertigen Actiniden und zum Vergleich auch die der dreiwertigen Lanthaniden angegeben (25).

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Elementen Actinium, Americium, Curium und Californium ist also entsprechend der Abnahme des Ionenradius eine in dieser Reihenfolge sich ständig verbessernde Extrahierbarkeit zu erwarten.

Tabelle 3: Ionenradien der Lanthaniden und Actiniden im dreiwertigen Zustand

Zahl der 4f- oder 5f- Elektronen	Lanthaniden- element	Radius (Å°)	Actiniden- element	Radius (Å°)
0	La	1,061	Ac	1,11
1	Ce	1,034	(Th)	(1,08)
2	Pr	1,013	(Pa)	(1,05)
3	Nd	0,995	U	1,03
4	Pm	(0,979)	Np	1,01
5	Sm	0,964	Pu	1,00
6	Eu	0,950	Am	0,99
7	Gd	0,938	Cm	0,98
8	Tb	0,923	Bk	0,97
9	Dy	0,908	Cf	0,96
10	Ho	0,894		
11	Er	0,881		
12	Tm	0,869		
13	Yb	0,858		
14	Lu	0,848		

Die Werte in Klammer sind experimentell noch nicht gesichert.

### 2.1.2. Der Einfluß des Chelatbildners

In der homologen Reihe der 1.3 -Diketone erniedrigt der Ersatz einer  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch eine elektronenanziehende Gruppe den pK-Wert und erhöht die Wasserlöslichkeit. Dies ist deutlich bei der Einführung einer  $\text{CF}_3$ -Gruppe zu erkennen:

Substanz	pK-Wert	lg $\lambda$ (Benzol/ $\text{H}_2\text{O}$ )
HAa	8,82	0,76 (26)
HTAa	6,30	0,18 (27)

Wählt man statt der  $\text{CH}_3$ -Gruppe einen aromatischen Rest, so wird zwar der pK-Wert nur wenig beeinflusst, aber  $\lambda$  steigt aufgrund des verstärkten hydrophoben Charakters stark an:

Substanz	pK-Wert	$\lg \lambda$ ( $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) $\mu = 0,1$
HAA	8,82	1,37
HBAa	8,96	3,44
HDBM	9,35	5,40
HFTA	5,87	1,25
HTTA	6,23	1,84
HBTA	6,30	2,71
HNTA	6,28	3,78

Wie die obige Zusammenstellung zeigt, entstehen durch eine Kombination dieser beiden Einflüsse Komplexbildner, von denen man erwarten kann, daß ihre Chelate schon bei geringen pH-Werten gebildet werden und eine genügend hohe Löslichkeit in der organischen Phase besitzen.

Es erscheint zweckmäßig, die Chelatextraktion in zwei Stufen aufzuteilen (der Einfachheit halber wird nur die Bildung des Chelates vom Typ  $\text{ML}_N$  betrachtet).

a) Die Bildung des Chelates in der wäßrigen Phase

Diese wird bestimmt durch seine Stabilitätskonstante  $\beta_N$  und (bei konstanter Metallionenkonzentration) durch die Konzentration der Ligandenanionen ( $\text{L}^-$ ):

$$\beta_N = \frac{(\text{ML}_N)}{(\text{M}^{N+}) (\text{L}^-)^N}$$

b) Die Extraktion des Komplexes in die organische Phase

Das Maß der Extraktion in die organische Phase hängt von der Löslichkeit des Komplexes in den beiden Medien ab. Diese wiederum besitzt einen engen Zusammenhang mit dem Verteilungskoeffizienten des Chelatbildners.

Die Verbindungen mit stärker polarem Charakter werden somit weniger vollständig in die organische Phase übergeführt.

Die Auswirkung dieser voneinander abhängigen und miteinander konkurrierenden Einflüsse soll am Beispiel der Extraktion von Californium mit 0,5 m Chelatbildner gezeigt werden:

Tabelle 4: Extraktion von Californium mit 0,5m Chelatbildner/ $\text{CHCl}_3$   
( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

	pK-Wert	( $\text{L}^-$ ) bei pH 3	lg q bei pH 3	lg $\lambda$	lg $\lambda_N$
HFTA	5,87	$6,8 \cdot 10^{-5}$	-0,45	1,25	-
HTTA	6,23	$4,2 \cdot 10^{-6}$	-0,15	1,84	2,10
HBTA	6,30	$9,5 \cdot 10^{-8}$	-0,90	2,71	2,24
HNTA	6,28	$4,4 \cdot 10^{-8}$	-0,75	3,78	2,42

HTTA scheint hier deswegen die beste Extraktion zu bringen, weil einerseits sein Verteilungskoeffizient  $\lambda$  klein genug ist, um in der wässrigen Phase genügend Ligandenanionen zur Chelatbildung zu liefern, andererseits gehen die gebildeten Chelate noch nahezu vollständig in die organische Phase über. Der Zusammenhang zwischen  $\lambda$  und  $\lambda_N$  ist ebenfalls zu erkennen. Es erscheint einleuchtend, daß die Unterschiede in der Löslichkeit der Chelate geringer sind als bei den reinen Chelatbildnern, wenn sie auch die gleiche Tendenz aufweisen, da die individuellen Eigenschaften der Chelatbildner im Komplex schwächer zum Ausdruck kommen.

### 2.1.3. Der Einfluß der Ionenstärke

Während einer Extraktion ändert sich die Ionenstärke der Lösung und damit auch der Aktivitätskoeffizient der Ionen laufend. Um konstante - wenn auch unbekannte - Aktivitätskoeffizienten zu erhalten, versetzt man die Lösung mit einem Überschuß eines Inertsalzes. Allgemein verwendet man hierzu  $\text{NaClO}_4$  bzw.  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , da das  $\text{ClO}_4^-$ -Ion unter allen Anionen die geringste Tendenz zur Komplexbildung aufweist. Der größte

Teil der Versuche wurde bei der Ionenstärke  $\mu = 0,1$  durchgeführt; jedoch wurde auch untersucht, welche Änderungen eintreten, wenn die Ionenstärke erhöht wird. Abbildung 2 zeigt den Anstieg des Verteilungskoeffizienten mit der Ionenstärke. Die Zunahme ist zunächst sehr stark und strebt oberhalb  $\mu = 1,0$  asymptotisch einen Grenzwert an.

Abbildung 3 zeigt die Extraktion von Americium mit HBTA, HTAa und HHAA bei zwei Ionenstärken ( $\mu = 0,1$  und  $1,0$ ). Der  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert ist bei der höheren Ionenstärke generell um etwa  $0,3$  Einheiten geringer, und  $\lambda_N$  erhöht sich beträchtlich.

Die letztere Erscheinung ist durch die von der höheren Ionenkonzentration hervorgerufenen Verminderung des "freien" Wassers bedingt und wird oft zum "Aussalzen" organischer Substanzen benutzt. So fand Zebroski (28), daß der Verteilungskoeffizient  $\lambda$  von HTTA zwischen Benzol und Wasser von 49 auf 447 ansteigt, wenn die Ionenstärke von  $0,6$  auf  $6,1$  vergrößert wird. Die Verschiebung des  $\text{pH}_{1/2}$ -wertes wird im wesentlichen durch die größere Dissoziation des Chelatbildners hervorgerufen, wie sich theoretisch zeigen läßt (29):

Die Dissoziationskonstante einer schwachen Säure ist definiert:

$$K_a = \frac{(\text{H}^+)(\text{L}^-)}{(\text{HL})} \cdot \frac{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{L}^-}}{f_{\text{HL}}}$$

$$\lg K_a = \text{pH} + \lg \frac{(\text{HL})}{(\text{L}^-)} + \lg \frac{f_{\text{HL}}}{f_{\text{H}^+} \cdot f_{\text{L}^-}}$$

Setzt man für die einzelnen Aktivitätskoeffizienten die Gleichung nach Debye und Hückel ein:

$$-\ln f_i = \frac{Z_i^2 \cdot \alpha \sqrt{\mu}}{1 + \beta a_i \sqrt{\mu}}$$

$Z$  = Wertigkeit eines Ions  $i$

$a$  = sein Abstand in der Ionenwolke vom Nachbarion

$\alpha$  und  $\beta$  = Konstanten für Temperatur und Lösungsmittel,

so erhält man am Ende den Ausdruck:

$$pK = pH + \lg \frac{(HL)}{(L^-)} - 2 \alpha (Z-1) \sqrt{\mu}$$

Der pK-Wert wird also mit wachsender Ionenstärke der Lösung geringer. Die Erhöhung der (H<sup>+</sup>)-Konzentration mit steigender Ionenstärke konnte Brönsted (30) mittels der spezifisch durch (H<sup>+</sup>) katalysierten Zersetzung des Diazoessigesters nachweisen.

Für den Verteilungskoeffizienten  $\lambda$  zwischen Chloroform und Wasser und die Dissoziationskonstante des HETA bei  $\mu = 0,1$  und  $1,0$  wurden folgende Werte gefunden:

Ionenstärke	$\lambda$	pK
$\mu = 0,1$	519	6,30
$\mu = 1,0$	698	6,22

#### 2.1.4. Der Einfluß verschiedener organischer Lösungsmittel

Von Starý wurden folgende Werte für die Löslichkeit von HBAA in verschiedenen Lösungsmitteln angegeben (31):

Tabelle 5: Löslichkeit von HBAA ( $\mu = 0,1$ ; 20°C)

Lösungsmittel	lg $\lambda$	Löslichkeit (Mol/l)
CHCl <sub>3</sub>	3,60	3,9
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,14	2,5
CCl <sub>4</sub>	2,82	1,9
0,1n NaClO <sub>4</sub>	----	$2 \cdot 10^{-3}$

Die in dieser Aufstellung zutage tretende Abnahme der Löslichkeit mit sinkender Polarität des organischen Lösungsmittels wurde auch bei der

Extraktion von Americium mit 0,1m HTTA gefunden (Abb. 4). Dies äußert sich sowohl beim  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert als auch - noch ausgeprägter - im  $\lambda_N$ -Wert. Bei n-Octan ist der  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert geringer als bei  $\text{CCl}_4$ , während die  $\lambda_N$ -Werte die normale Abstufung aufweisen. Die damit ebenfalls zusammenhängende Erniedrigung des  $\lambda$ -wertes bei n-Octan führt zu einem wesentlich höheren Angebot an Anionen in der wäßrigen Phase, wodurch die anfänglich bessere Extraktion erklärt werden kann.

Ganz eindeutig fällt die Kurve mit Hexon (Methyl-isobutyl-keton) heraus. Der gegenüber  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{CHCl}_3$  kleinere  $\lambda_N$ -Wert scheint aufgrund der guten Löslichkeit von Hexon in Wasser verständlich, während der wesentlich geringere  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert auf einen unmittelbaren Einfluß des Lösungsmittels auf die Zusammensetzung des extrahierten Komplexes hinweist. Eine nähere Untersuchung dieses Problems erfolgt in Abschnitt 2.5.

#### 2.1.5. Der Einfluß der Temperatur

Zwischen  $15^\circ$  und  $50^\circ\text{C}$  wurden Extraktionen bei konstantem pH-Wert vorgenommen. Abbildung 5 zeigt einen leichten Anstieg des Verteilungskoeffizienten in diesem Temperaturbereich um 0,3 Einheiten. Diese Erscheinung kann durch steigende Dissoziation des Chelatbildners (HBTA) mit der Temperatur erklärt werden. So wurde bei Phenol (32) festgestellt, daß sich pro  $1^\circ\text{C}$  Temperaturerhöhung der pK-Wert um 0,012 Einheiten vermindert. Jedoch können auch thermodynamische Einflüsse diese Änderung der Extraktion bewirken.

### 2.2. Vergleich und Auswertung der Extraktionskurven von Actinium(III), Americium(III), Curium(III) und Californium(III)

#### 2.2.1. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe

Wie in Abschnitt 1.4. ausgeführt wurde, läßt sich - bei Auftragung der experimentellen Ergebnisse in der Form  $\lg q = f(-\lg(L^-))$  (hier gilt  $-\lg(L^-) \cong \text{pH}$ ) - die Zusammensetzung der extrahierten Spezies anhand der Steigung N der Kurve bestimmen.

Zeigt eine Kurve über einen größeren Abschnitt die konstante Steigung  $N$ , so bedeutet dies, daß das Metall in der wäßrigen Phase fast ausschließlich als hydratisiertes  $M^{N+}$  und in der organischen Phase als Chelat  $ML_N$  vorliegt. Die Steigung wird dann geringer, wenn die Konzentration an freiem  $M^{N+}$  kleiner wird.

Dies kann erstens dadurch eintreten, daß die Ligandenanionen im Wasser in größerem Maße mit dem Metall Komplexe des Typs  $ML^{(N-1)}$ ,  $ML_2^{(N-2)}$ , ... bilden, und zweitens dadurch, daß die Säureanionen  $A^-$  sich ebenfalls an der Komplexbildung beteiligen, wobei Komplexe des Typs  $MA^{(N-1)}$ ,  $MA_2^{(N-2)}$ , ... entstehen.

So bestimmte Sekine (33) die Stabilität von verschiedenen  $MCl^{2+}$ - und  $MCl_2^{1+}$ -Komplexen aufgrund der Abnahme der Extraktion mit HTTA bei steigender  $Cl^-$ -Konzentration in der wäßrigen Phase:

$$AmCl^{2+} \quad \beta_1 = 0,70$$

$$AmCl_2^{1+} \quad \beta_2 = 0,21$$

Eine Extraktion gemischter Halogen-TTA-Komplexe wurde dabei nicht beobachtet. Inwieweit das  $ClO_4^-$ -Anion an der Komplexbildung beteiligt ist, läßt sich nur schwer feststellen. Bei der Extraktion von Aluminium und Indium mit HIPT bestimmte Dyrssen (7) die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe zu  $Al(IPT)_2ClO_4$  und  $In(IPT)_2ClO_4$ . Aufgrund der dabei angewandten hohen Metallionenkonzentration ( $10^{-3} m$ ) und dazu vergleichsweise niedriger Chelatbildnerkonzentration ( $10^{-8} m$ ) wurde dabei im wesentlichen die Bildung von Komplexen des Typs  $ML_2^{1+}$  angenommen, die dann als  $ML_2ClO_4$  extrahiert wurden. Der Autor selbst schlägt allerdings eine nochmalige Untersuchung dieser Systeme unter Verwendung von Tracermengen an Metall vor ( $\leq 10^{-10} m$ ), da dann die Anionenkonzentration des Chelatbildners stets wesentlich größer ist als die Metallionenkonzentration, so daß sich wohl keine gemischten  $ClO_4^-$ -IPT-Komplexe bilden werden.

Sind die Steigungen  $N$  der Extraktionskurven nicht konstant oder sind die Werte von  $N \leq 3$ , so wird dies dem Einfluß des  $OH^-$ -Ions und der Bildung intermediärer Spezies zugeschrieben. Eine nähere Betrachtung folgt bei den einzelnen Spezialfällen.

(Wenn nicht besonders erwähnt, handelt es sich im folgenden stets um

Extraktionen mit 0,5m Chelatbildner in  $\text{CHCl}_3$  bei der Ionenstärke 0,1 und  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ).

### 2.2.2. Die Extraktion mit Acetylaceton, Benzoylaceton und Dibenzoyl- methan

Abbildung 6 zeigt die Extraktionskurven von Americium mit diesen Komplexbildnern. Mit HAA gelangt man nur zu einer geringen Extraktion des Metalls, während bei HBAA und HDEM hohe q-Werte bei hohen pH-Werten erreicht werden. Eine konstante Steigung ist nicht zu erkennen, was auf eine ständige Veränderung der Zusammensetzung des extrahierten Komplexes mit steigendem pH-Wert schließen läßt. Besonders bei HDEM müßte  $\lambda_N$  wesentlich größer sein, wenn ein Komplex der Zusammensetzung  $\text{Am}(\text{DEM})_3$  extrahiert würde. Abbildung 7 zeigt die Extraktion von  $\text{Ac}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  mit HAA. Wie mit allen in dieser Arbeit verwendeten Chelatbildnern ist auch hier praktisch kaum eine Unterscheidung zwischen den Extraktionswerten von Americium und Curium möglich, während Actinium wesentlich schlechter extrahiert wird. Versuche mit reinem HAA als organische Phase und Extraktionsmittel nach einem Vorschlag von Brown (34) ergaben für  $\text{Am}^{3+}$  einen  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert von 5,25 und ein  $\lg \lambda_N$  von 0,1.

### 2.2.3. Die Extraktion mit Trifluoracetylaceton und Hexafluoracetyl- aceton

Unter Verwendung von HTAA und HHAA (Abb. 8 und 9) gelangt man bei  $\text{Am}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  zu q-Werten von etwa 20, während  $\text{Ac}^{3+}$  nur von HHAA stärker extrahiert wird. Die  $\text{pH}_{1/2}$ -Werte für  $\text{Am}^{3+}$  sind entsprechend den pK-Werten der beiden Chelatbildner sehr verschieden:

4,8 (mit HTAA); 3,4 (mit HHAA).

Bei beiden Kurven ist über einen größeren Bereich eine konstante Steigung von  $N = 1,5$  zu beobachten, besonders wenn man die in Abbildung 2 gezeichneten Kurven bei der Ionenstärke  $\mu = 1,0$  betrachtet. Dies bedeutet, daß über einen größeren pH-Bereich ein Komplex mit konstanter Zusammensetzung extrahiert wird, wobei das Verhältnis Ligand:Metall=1,5:1 be-

trägt. Charakteristisch ist, daß bei  $\mu = 0,1$  dieser Bereich wesentlich kleiner ist und die Kurve früher ihre konstante Steigung verliert.

Es sei noch vermerkt, daß im System  $\text{CHCl}_3/\text{HHAA}/\text{H}_2\text{O}$  nach einigen Stunden an der Trennschicht der beiden Phasen weiße Kristalle auftreten, bei denen es sich nach Schultz und Larsen (35) um das Dihydrat des HHAA handelt.

#### 2.2.4. Die Extraktion mit 2-Furoyltrifluoraceton

Bei der Extraktion mit HF<sub>3</sub>TA (Abb. 10, 11, 12 und 13) war es in keinem Falle möglich, die  $\lambda_N$ -Werte zu bestimmen, da die Gesamtaktivität der entnommenen Proben oberhalb pH 4,1 jeweils abrupt abnahm. Diese Abnahme war besonders stark in der wäßrigen Phase ausgeprägt, was zu ständig steigenden q-Werten führte. Sie wird durch Hydrolyse der gebildeten Komplexe und Adsorption der hydrolysierten Metallspezies (Radiokolloide) an der Wand des Zentrifugenglases erklärt. Bei der Extraktion von Yttrium ( $10^{-3}\text{m}$ ) mit HF<sub>3</sub>TA tritt bei  $\text{pH} > 4$  eine feste Schicht zwischen den beiden Phasen auf, worin sich ein Großteil der Metallaktivität befindet <sup>+)</sup> . Um dies zu verhindern, wurden die Extraktionen auch in Plastikfläschchen und in Quarzgefäßen untersucht, allerdings ohne bessere Ergebnisse.

Da bei Verwendung von HBTA, HTTA und HNTA die Extraktion durch die Beschaffenheit der Gefäße nicht beeinflusst wird, muß man schließen, daß die Chelate mit HF<sub>3</sub>TA besonders anfällig gegen Hydrolyse sind. Auch die Zugabe von Yttrium ( $10^{-5}\text{m}$ ) als Träger für Americium führte zu keinen besseren Resultaten.

Bei Actinium, Americium und Curium liegt die Steigung zwischen 2 und 2,5, während Californium die Steigung 3 aufweist; hier wird also der reine Komplex  $\text{Cf}(\text{FTA})_3$  extrahiert. Mit 4,7, 3,45, 3,40 und 3,15 haben die  $\text{pH}_{1/2}$ -Werte die normale Abstufung in der Reihenfolge  $\text{Ac}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$  und  $\text{Cf}^{3+}$ .

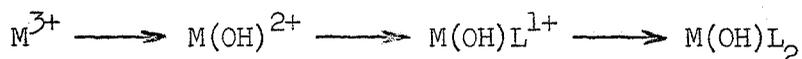
<sup>+)</sup>  C. Keller, H. Schweizer: Private Mitteilung

### 2.2.5. Die Extraktion mit 2-Thenoyltrifluoraceton

Diese Kurven (Abb. 14, 15 und 16) zeigen bei Americium, Curium und Californium die Steigung  $N = 3$  und regelmäßige Änderung in den  $\text{pH}_{1/2}$ -Werten (3,35, 3,35 und 3,05) und den  $\lg \lambda_N$ -Werten (1,69, 1,70 und 2,10). Die Kurve von Americium mit 0,1m Chelatbildner (Abb. 17) zeigt einen identischen Verlauf. Der  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert von 4,05 stimmt mit dem aufgrund der Extraktion mit 0,5m HTTA zu erwartenden Wert überein. Abbildung 18 zeigt eine Auftragung der Extraktionswerte in diesem System gegen die Anionenkonzentration des Liganden; die Meßpunkte für die Extraktion mit 0,1m und 0,5m Chelatbildner liegen im gleichen Streubereich, womit gezeigt ist, daß keine Reaktion des Chelatbildners in der organischen Phase stattfindet, z.B. die Bildung von  $\text{ML}_N \cdot \text{HL}$ . Weiterhin wird damit auch bestätigt, was die Steigung  $N = 3$  schon zeigt: Es treten in diesem pH-Bereich bei der Extraktion des Komplexes  $\text{ML}_N$  keine Hydrolyseeinflüsse auf.

Ein Sonderfall liegt bei der Extraktion von Actinium vor (Abb. 19). Hier beträgt die Steigung über einen weiten Bereich genau 2. Dieselbe Erscheinung wurde schon bei der Extraktion von Actinium und Americium mit Oxin (36) (37) und von Americium mit HTTA in  $\text{Cl}^-$ -haltiger Lösung festgestellt (38).

In (37) wurde gezeigt, daß bei der stufenweisen Bildung eines Komplexes gemäß



anfänglich die Steigung  $N = 3$  auftreten müßte, um dann mit steigendem pH-Wert ständig abzunehmen. Liegt dagegen über einen größeren Bereich die Steigung  $N = 2$  vor, so muß das Metall in der wäßrigen Phase überwiegend als  $\text{M}(\text{OH})^{2+}$ -Ion vorliegen. Da dies im System  $\text{Ac}^{3+}/\text{TTA}$  der Fall ist, kann man die Extraktion des Komplexes  $\text{Ac}(\text{OH})(\text{TTA})_2$  annehmen. Allerdings ist nicht mit letzter Sicherheit auszuschließen, daß auch ein  $\text{ClO}_4^-$ -haltiger Komplex extrahiert wird.

2.2.6. Die Extraktion mit Benzoyltrifluoraceton

Die Kurven mit Americium, Curium und Californium (Abb. 20, 21 und 22) besitzen die Steigung  $N = 3$ , nur bei Actinium (Abb. 23) geht die Steigung oberhalb pH 5 von 3 auf 2 über. Dies bedeutet, daß bei niedrigen pH-Werten bei  $Ac^{3+}$  das Chelat  $Ac(BTA)_3$  und bei höheren pH-Werten  $Ac(OH)(BTA)_2$  extrahiert wird. Auch hier wurde bei Americium eine Extraktionskurve mit 0,1m Chelatbildner aufgenommen (Abb. 24) und - wie auch schon bei HTTA - festgestellt, daß bei Auftragung gegen die Anionenkonzentration die Meßpunkte für  $c_0 = 0,1$  und  $0,5$  im gleichen Streubereich liegen.

Die Extraktion von Americium und Curium bei der Ionenstärke  $\mu = 1,0$  brachte bei der gleichen Kurvenform etwa um 0,3 Einheiten geringere  $pH_{1/2}$ -Werte und höhere  $\lambda_N$ -Werte (Abb. 25 und 26).

Tabelle 6: Extraktion mit HBTA/ $CHCl_3$  ( $25^\circ C$ )

Element		$c_0 = 0,5m$		$c_0 = 0,1m$
		$\mu = 0,1$	$\mu = 1,0$	$\mu = 0,1$
Ac	$pH_{1/2}$	4,93		
	$lg\lambda_N$	1,82		
Am	$pH_{1/2}$	3,72	3,40	4,40
	$lg\lambda_N$	1,99	2,50	2,06
Cm	$pH_{1/2}$	3,70	3,35	
	$lg\lambda_N$	2,02	2,50	
Cf	$pH_{1/2}$	3,30		
	$lg\lambda_N$	2,24		

### 2.2.7. Die Extraktion mit 2-Naphthoyltrifluoraceton

Bei allen vier Elementen zeigen hier die Kurven eindeutig die Steigung  $N = 3$  (Abb. 27, 28, 29 und 30). Auch Actinium wird hier vollständig als  $\text{Ac}(\text{NTA})_3$  extrahiert. Bei den Kurven mit  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{Cm}^{3+}$  und  $\text{Cf}^{3+}$  ist bemerkenswert, daß die Steigung bis zu hohen  $q$ -Werten exakt bestehen bleibt. Hydratisierte Komplexe vom Typ  $\text{M}(\text{NTA})_2^{2+}$  und  $\text{M}(\text{NTA})_2^{1+}$  liegen in der wäßrigen Phase also praktisch nicht vor. Für die Extraktion der Komplexe  $\text{Ac}(\text{NTA})_3$ ,  $\text{Am}(\text{NTA})_3$ ,  $\text{Cm}(\text{NTA})_3$  und  $\text{Cf}(\text{NTA})_3$  wurden folgende  $\lg\lambda_N$  und  $\text{pH}_{1/2}$ -Werte gefunden:

Element	$\lg\lambda_N$	$\text{pH}_{1/2}$
Actinium	2,00	4,90
Americium	2,26	3,65
Curium	2,30	3,65
Californium	2,42	3,25

### 2.2.8. Die Extraktion mit $\beta$ -Isopropyltropolon

Abbildung 31 zeigt das Ergebnis der Extraktion von Americium mit 0,1 und 0,05m HIPT. Unter Zugrundelegung der für die 1.3.-Diketone geltenden Gesetzmäßigkeiten ( $\text{pK} = 7,04$  und  $\lg\lambda = 3,37$ ) müßte der  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert für die Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit 0,1m Chelatbildner weit größer als 4,5 sein, der  $\lg\lambda_N$ -Wert müßte etwa bei 2,2 liegen. Es wurde aber ein  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert von 3,75 und ein  $\lg\lambda_N$  von 1,77 gefunden. Chelatbildner, die Fünfringe bilden, extrahieren also bei niedrigeren pH-Werten als solche, die Sechsringe bilden, allerdings scheinen sie auch hydrolysenanfälliger zu sein. Dies wird durch den Wert der Steigung  $N = 2,3$ , dem zu niedrigen  $\lg\lambda_N$ -Wert und der Tatsache unterstrichen, daß die Extraktion mit 0,05m HIPT nicht mehr ganz den  $\lg\lambda_N$ -Wert von 1,77 erreicht.

Auch bei der Extraktion von Curium (Abb. 32) wurde nur eine Steigung von 2,2 festgestellt.

Dyrssen (7) führte die Untersuchung mit 0,1m HIPT und Americium eben-

falls durch, wobei er Yttrium und Lanthan ( $10^{-5}m$ ) als Träger für Americium zusetzte. Unter gleichen Bedingungen wurde ebenfalls eine Extraktionskurve aufgenommen; Abbildung 33 zeigt das Ergebnis zusammen mit den Werten von Dyrssen. Man erhält eindeutig die Steigung  $N = 3$  und einen  $pH_{1/2}$ -Wert von 3,4.  $Lg\lambda_N$  erreicht den unerwartet hohen Wert von 2,74. Durch die Trägerzugabe wird in diesem Falle die Hydrolyse weitgehend verhindert und der reine Komplex  $Am(IPT)_3$  wird extrahiert.

Diese stabilisierende Wirkung durch Trägerzugabe konnte bei den Extraktionskurven mit HFTA nicht erreicht werden. Auch im Falle der Kurven mit Steigung 3 (z.B. Am + HBTA) ergab sich keine Veränderung.

#### 2.2.9. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Reihenfolge, in der die Elemente mit steigendem pH-Wert nacheinander extrahiert werden, ist bei allen Chelatbildnern die gleiche. Die Abbildungen 34 und 35 zeigen diese Abstufung bei der Verwendung von HBTA und HTTA als Extraktionsmittel. Entsprechend den Erwartungen nach Abschnitt 2.1.1. wird Californium hierbei stets am besten extrahiert, dann folgen Curium und Americium, die sehr dicht beieinander liegen, während Actinium erst in sehr schwach saurem Bereich nahezu vollständig extrahiert wird. Die sehr ähnlichen Eigenschaften von Americium und Curium sind bei allen Extraktions- und Ionenaustauschversuchen festzustellen und gestalten die Trennung dieser Elemente sehr schwierig. Die Trennung  $Am^{3+}/Cm^{3+}$  wird allgemein als die schwierigste Trennung zweier Elemente überhaupt angesehen.

Der Vergleich der Chelatbildner untereinander anhand der Extraktionskurven des gleichen Elementes wird in den Abbildungen 36, 37, 38 und 39 durchgeführt. Man erhält bei der Auftragung der extrahierten Menge des Metalls in Prozent gegen den pH-Wert ( $E\%/pH$ ) anschauliche Kurven, die deutlich die verschiedenen Extraktionseigenschaften der Chelatbildner widerspiegeln. Für Curium wurden keine Kurven aufgezeichnet, da sie mit denen von Americium nahezu übereinstimmen. Die Extraktionskurven für Americium wurden getrennt für zwei pH-Bereiche aufgetragen, um die Werte für alle verwendeten Chelatbildner anschaulich darstellen zu können. In Abbildung 37 wurde eine hypothetische Kurve für die Extraktion des  $Am^{3+}$

mit 0,5m HIPT eingezeichnet, die aus den Werten der Extraktion mit 0,1m HIPT berechnet wurde. Man erkennt, daß HIPT - bezogen auf den  $\text{pH}_{1/2}$ -Wert - das weitaus beste Extraktionsmittel ist, gefolgt von HTTA, HHAA, HFTA, HNTA, HBTA, HTAA, HDBM und HBAA. Allerdings erreicht man mit HHAA und HTAA nur etwa 90 %ige Extraktion, während dieser Wert bei Verwendung von HAA nur 20 % beträgt.

#### 2.2.10. Zur Extraktion von Plutonium(III) mit 2-Thenoyltrifluoracetone

$\text{Pu}^{4+}$ , welches als Chelat in einer organischen Phase enthalten ist, läßt sich durch Zugabe eines Reduktionsmittels wie Hydrazin zu  $\text{Pu}^{3+}$  reduzieren und infolge des wesentlich kleineren Verteilungskoeffizienten für  $\text{Pu}^{3+}$  in die saure, wäßrige Phase zurückextrahieren.  $\text{Pu}^{3+}$  besitzt fast den gleichen Ionenradius wie  $\text{Am}^{3+}$ , so daß die Extraktionskurven beider Elemente nahe beieinander liegen müßten. Jedoch wird in diesem pH-Bereich (pH 2-5) das dreiwertige Plutonium rasch durch Luft-sauerstoff oxydiert, denn die Extraktion von Plutonium, welches elektrolytisch zu  $\text{Pu}^{3+}$  reduziert worden war, mit 0,5m HTTA/ $\text{CHCl}_3$  in Gegenwart von 0,5m Hydrazin führte selbst bei pH 2 noch zu einem Verteilungskoeffizienten von 10, während aus Analogieschlüssen für  $\text{Pu}^{3+}$  etwa  $10^{-4}$  zu erwarten wäre.

Heisig und Hicks <sup>+)</sup>  sowie später Irving und Edgington (72) verwendeten zur Reduktion einen Jones-Reduktor und bewahrten das  $\text{Pu}^{3+}$  in einer sauren  $10^{-3}$ m Eisen(II)sulfamat-Lösung auf. Jedoch konnten diese Autoren keine übereinstimmenden Ergebnisse erzielen. Darüber hinaus schränkt die hohe Konzentration an Fremdionen die Vergleichsmöglichkeit mit anderen Extraktionsdaten weitgehend ein. Aus diesen Gründen wurden keine weiteren Extraktionsversuche mit  $\text{Pu}^{3+}$  durchgeführt.

<sup>+)</sup>  D.L. Heisig, T.E. Hicks; U.S.A.E.C. Report UCRL-1664 (1952)

## 2.3. Die Berechnung der Stabilitätskonstanten der Chelate des Typs



### 2.3.1. Allgemeines über die Bestimmung von Stabilitätskonstanten

Die am häufigsten angewandte und genaueste Bestimmung erfolgt durch potentiometrische Titration einer wäßrigen Lösung des Chelatbildners und des Metalls. Diese Methode wurde von Bjerrum (39) ausführlich erörtert. Sie wurde auch auf solche wasserhaltigen Lösungsmittel erweitert, in denen man bei entsprechenden Korrekturen pH-Messungen durchführen kann (15). Folgende weitere Methoden sind zur Bestimmung geeignet: Ionenaustausch (40), optische Messungen (41), polarografische Messungen (42), Messungen der Oxydationspotentiale (43) und Löslichkeitsuntersuchungen (44).

Die Verwendung von Extraktionsdaten wurde erstmals von Rydberg (45) (46) im System Thorium/Acetylaceton angewandt. Später folgten die Systeme U(IV) und Pu(IV) mit HAA (47)(48). Die Stabilitätskonstanten sämtlicher dabei auftretender Komplexe konnten grafisch bestimmt werden.

### 2.3.2. Bestimmung der Stabilitätskonstanten $\beta_3$ und der Extraktionskonstanten $K_{ex}$ nach einer numerischen Methode

Mit den hier untersuchten Chelatbildnern wurden in der Literatur bisher im wesentlichen nur Extraktionen beschrieben, ohne daß dabei auch die Stabilitätskonstanten der gebildeten Chelate berechnet wurden. In Abbildung 40 wird gezeigt, wie das Auftreten der verschiedenen Spezies  $ML^{2+}$ ,  $ML_2^{1+}$  und  $ML_3$  die Form der Extraktionskurve ändert (Hypothetische Daten:  $\beta_1 = 10^5$ ;  $\beta_2 = 10^{10}$ ;  $\beta_3 = 10^{15}$ ;  $\lambda_N = 10^3$ ). Beim Vergleich erkennt man, daß die Extraktionskurven der hier untersuchten Systeme, bei denen ein 1:3-Chelat gebildet wird, alle ähnlich der Kurve I verlaufen, bei der nur die Bildung des Komplexes  $ML_3$  berücksichtigt wurde.

Es wurde deshalb eine vereinfachte Berechnung vorgenommen. Im Bereich der Kurvensteigung  $N = 3$  kann man statt der allgemeinen Extraktionsgleichung

$$q = \frac{\lambda_N \cdot \beta_3 \cdot L^3}{1 + \beta_1 L + \beta_2 L^2 + \beta_3 L^3}$$

folgende Vereinfachung vornehmen ( $\beta_1 L + \beta_2 L^2 \ll \beta_3 L^3$ ):

$$q = \frac{\lambda_N \beta_3 L^3}{1 + \beta_3 L^3}$$

$$q + q \beta_3 L^3 = \lambda_N \beta_3 L^3$$

$$q \beta_3 L^3 - \lambda_N \beta_3 L^3 = -q$$

$$\beta_3 = \frac{-q}{L^3 (q - \lambda_N)}$$

Für  $\lambda_N$  wird der aus der Extraktionskurve durch Mittelung erhaltene Wert eingesetzt;  $\beta_3$  wird positiv, da  $q$  stets kleiner als  $\lambda_N$  ist.

Aus der folgenden Tabelle ist deutlich zu erkennen, daß nur dann ein Chelat vom Typ  $ML_N$  extrahiert wird, wenn entweder das Ionenpotential des Zentralatoms groß genug ist, oder wenn es sich um sehr starke Komplexbildner handelt.

Tabelle 7: Zusammenstellung aller extrahierten Chelate vom Typ  $ML_N$

HFTA	HTTA	HBTA	HNTA	HIPT
		(Ac(BTA) <sub>3</sub> )	Ac(NTA) <sub>3</sub>	
	Am(TTA) <sub>3</sub>	Am(BTA) <sub>3</sub>	Am(NTA) <sub>3</sub>	Am(IPT) <sub>3</sub>
	Gm(TTA) <sub>3</sub>	Gm(BTA) <sub>3</sub>	Gm(NTA) <sub>3</sub>	
Cf(FTA) <sub>3</sub>	Cf(TTA) <sub>3</sub>	Cf(BTA) <sub>3</sub>	Cf(NTA) <sub>3</sub>	

Die Stabilitätskonstanten  $\beta_3$  und die Extraktionskonstanten  $K_{ex}$  (Abschnitt 1.4.2.) für diese Chelate wurden auf einer Combitron-Rechenmaschine berechnet. Alle diese Werte sind in Tabelle 23 zusammengestellt.

Wie aus den Werten der Tabelle 23 ersichtlich ist, sind die Chelate des Curiums erwartungsgemäß geringfügig stärker als die des Americiums, dagegen ist  $\beta_3$  für  $\text{Ac}(\text{NTA})_3$  um Größenordnungen kleiner als  $\beta_3$  für  $\text{Am}(\text{NTA})_3$  bzw.  $\text{Cm}(\text{NTA})_3$ . Die Chelate des Californiums sind immer deutlich stabiler als die entsprechenden Curiumverbindungen. 1,3-Isopropyltropolon ist der weitaus stärkste aller hier verwendeten Chelatbildner.

Die in zwei Fällen durchgeführte Berechnung von  $\beta_3$  für 0,1m bzw. 0,5m Chelatbildner ( $\text{Am} + \text{HTTA}$ ;  $\text{Am} + \text{HBTA}$ ) ergab übereinstimmende Ergebnisse. Bei höherer Ionenstärke wird  $K_{\text{ex}}$  entsprechend dem geringeren  $\text{pH}_{1/2^-}$  Wert größer, und die Stabilitätskonstante steigt etwas an.

### 2.3.3. Die Bestimmung von $\beta_1$ , $\beta_2$ und $\beta_3$ nach einer grafischen Methode

Am Beispiel der Extraktion von Americium mit 0,5m HTTA wurde versucht, die Stabilitätskonstanten auch grafisch zu bestimmen. Hierbei wurde die "limiting value" Methode verwendet (9). Man formt dafür die allgemeine Extraktionsgleichung (siehe Abschnitt 1.4.2.) um:

$$q^{-1}(\text{L}^-)^N = f^{-1} + f^{-1}\beta_1(\text{L}^-) + f^{-1}\beta_2(\text{L}^-)^2 + \dots + f^{-1}\beta_N(\text{L}^-)^N = F_0$$

$$F_1 = \frac{F_0 - f^{-1}}{(\text{L}^-)} = f^{-1}\beta_1 + f^{-1}\beta_2(\text{L}^-) + \dots$$

$$F_2 = \frac{F_1 - f^{-1}\beta_1}{(\text{L}^-)} = f^{-1}\beta_2 + f^{-1}\beta_3(\text{L}^-) + \dots$$

$$f = \beta_N \lambda_N$$

Die Werte von  $F_0$ ,  $F_1$ , ... werden gegen  $(\text{L}^-)$  aufgetragen und bei bekanntem  $\lambda_N$  die  $\beta_n$  aus den Ordinatenabschnitten und den Steigungen der Kurven für  $\lim_{(\text{L}^-) \rightarrow 0} F$  ermittelt.

Wie die Abbildungen (41)(42)(43) zeigen, ist die Streuung der Punkte sehr groß, so daß nur die Größenordnung der dadurch erhaltenen Stabilitätskonstanten richtig sein kann; daher wurde auf eine Auswertung weiterer Kurven nach dieser Methode verzichtet.

Tabelle 8: Grafisch ermittelte Stabilitätskonstanten der Komplexe des Americiums mit HTTA ( $\mu = 0,1$ ;  $25^{\circ}\text{C}$ )

sukzessive Stabilitätskonstanten	Summenstabilitäts- konstanten
$\lg K_1 = 3,4$	$\lg \beta_1 = 3,4$
$\lg K_2 = 5,1$	$\lg \beta_2 = 8,5$
$\lg K_3 = 5,0$	$\lg \beta_3 = 13,5$

$\lg \beta_3$  wurde numerisch zu  $13,31 \pm 0,13$  ermittelt.

#### 2.4. Präparative Darstellung einiger Chelate

##### 2.4.1. Literaturübersicht über die Chelate der 1,3 -Diketone mit den Seltenen Erden

Urbain (49) stellte 1886 die ersten Acetylacetonate von einigen Seltenen Erden dar. Seine Methode wurde durch Stites (50) verbessert, indem für die Fällung ein pH-Wert verwendet wurde, der knapp unter dem für die Hydroxidfällung des betreffenden Elementes lag. Sacconi (51) stellte die ersten Chelate von La, Pr und Nd mit HBAA und HDBM dar, während Keenan (52) die ersten Verbindungen mit HTTA in reiner Form isolierte.

Neben Untersuchungen der reinen Verbindungen vom Typ  $ML_N$  (53) gewannen in letzter Zeit Untersuchungen über Komplexe, bei denen noch ein weiterer Ligand, z.B. organische Basen, S-O und P-O Donatoren, eingebaut ist, steigende Bedeutung (54)(55)(56). So besitzt der Komplex  $(EuB_4)^- (HP)^+$  (B = Benzoylacetone, P = Piperidin) in alkoholischer Lösung Lasereigenschaften (57).

##### 2.4.2. Untersuchung der Acetylacetonate von Neodym, Praseodym, Samarium, Europium und Americium

Zur Einarbeitung in die Arbeitstechnik wurden zunächst einige Acetylacetonate der Seltenen Erden dargestellt und untersucht, bevor die

Darstellung der entsprechenden Verbindung mit Americium unter den wesentlich schwierigeren Bedingungen durchgeführt wurde. Die Darstellungsmethode ist im Kapitel 3.5. beschrieben. Die Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse der Analysen dieser Substanzen:

Tabelle 9: Analyse der Acetylacetonate einiger Seltener Erden und des Americiums

Komplex	Metallgehalt in %		C-Gehalt in %		H-Gehalt in %	
	theoret.	gef.	theoret.	gef.	theoret.	gef.
$\text{Pr}(\text{Aa})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	28,7					
$\text{Pr}(\text{Aa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29,8					
$\text{Pr}(\text{Aa})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30,9	31,4 ++)				
$\text{Pr}(\text{Aa})_3$	32,2	32,2 +++)				
$\text{Nd}(\text{Aa})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	29,1	29,0 +)	36,1	35,5 +++)	5,46	5,50 +++)
$\text{Nd}(\text{Aa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30,2		38,4		5,24	
$\text{Nd}(\text{Aa})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	31,4		40,0		5,01	
$\text{Nd}(\text{Aa})_3$	32,6	32,3 +++)	41,5		4,76	
$\text{Sm}(\text{Aa})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	29,9					
$\text{Sm}(\text{Aa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31,1					
$\text{Sm}(\text{Aa})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	32,2	32,6 ++)				
$\text{Sm}(\text{Aa})_3$	33,6	33,2 +++)				
$\text{Eu}(\text{Aa})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30,2	30,4 +)	35,8	35,4 +++)	5,36	5,30 +++)
$\text{Eu}(\text{Aa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31,4		37,1		5,15	
$\text{Eu}(\text{Aa})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	32,5		38,5		4,93	
$\text{Eu}(\text{Aa})_3$	33,9		40,1		4,68	
$\text{Am}(\text{Aa})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	40,7					
$\text{Am}(\text{Aa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42,0					
$\text{Am}(\text{Aa})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	43,2	43,0 +++)				
$\text{Am}(\text{Aa})_3$	44,8					

+ ) Trocknung an der Luft

++ ) Trocknung über Silicagel

+++ ) Trocknung über  $\text{P}_2\text{O}_5$

Aus der Tabelle ist zu erkennen, daß die Acetylacetonate nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol bei Trocknung an der Luft als Trihydrat, bei Trocknung über Silicagel als Monohydrat und über  $P_2O_5$  als kristallwasserfreie Verbindungen vorliegen. Beim Americium-Acetylacetonat führt die Trocknung über  $P_2O_5$  nur zum Monohydrat.

2.4.3. Thermische Stabilität und Löslichkeit der Chelate des Europiums und Americiums mit 2-Thenoyltrifluoraceton und Benzoyltrifluoraceton

$Am(TTA)_3 \cdot aq$  und  $Am(BTA)_3 \cdot aq$  wurden auf der Thermowaage im  $O_2$ -Strom untersucht. Der thermische Abbau führt zwischen 200 und  $400^\circ C$  ohne erkennbare Zwischenstufen zu  $AmO_2$  (Tabelle 10).

Tabelle 10: Analyse der Chelate des Americiums und Europiums mit HTTA und HBTA (Trocknung an der Luft)

Komplex	Metallgehalt % (theoret.)	Metallgehalt % (gef.)
$Am(BTA)_3 \cdot 3H_2O$	25,6	25,7
$Am(BTA)_3 \cdot 2H_2O$	26,1	
$Am(BTA)_3 \cdot H_2O$	26,7	
$Am(BTA)_3$	27,2	
$Eu(BTA)_3 \cdot 3H_2O$	17,8	17,9
$Eu(BTA)_3 \cdot 2H_2O$	18,2	
$Eu(BTA)_3 \cdot H_2O$	18,6	
$Eu(BTA)_3$	19,1	
$Am(TTA)_3 \cdot 3H_2O$	25,2	25,4
$Am(TTA)_3 \cdot 2H_2O$	25,6	
$Am(TTA)_3 \cdot H_2O$	26,1	
$Am(TTA)_3$	26,6	
$Eu(TTA)_3 \cdot 3H_2O$	17,5	17,5
$Eu(TTA)_3 \cdot 2H_2O$	17,8	
$Eu(TTA)_3 \cdot H_2O$	18,2	
$Eu(TTA)_3$	18,6	

Aufgrund dieser Analysenergebnisse kann man ebenfalls wie bei den Acetylacetonaten annehmen, daß bei Umkristallisation aus Alkohol und Trocknung an der Luft die Komplexe mit drei Kristallwassern vorliegen.

Von den Chelaten  $\text{Eu}(\text{BTA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurde die Löslichkeit in Benzol und n-Octan untersucht (Tabelle 11).

Tabelle 11: Löslichkeiten von  $\text{Eu}(\text{BTA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in Benzol und n-Octan in Mol/l bei 25°C

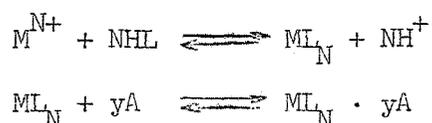
Lösungsmittel	$\text{Eu}(\text{BTA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Benzol	$3,5 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$
n-Octan	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-5}$

Die schon bei den Extraktionsergebnissen festgestellte größere Löslichkeit der Chelate mit HBTA tritt auch hier in Erscheinung.

## 2.5. Synergistische Effekte bei der Extraktion von Americium mit Benzoyltrifluoraceton und 2-Thenoyltrifluoraceton in Gegenwart von Methyl-isobutylketon (Hexon)

### 2.5.1. Beschreibung des synergistischen Effektes

In Abschnitt 2.1.4. wurde der Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Extraktion untersucht und festgestellt, daß bei der Extraktion in Hexon eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Zusammensetzung des Komplexes zu erwarten ist. Folgendes Reaktionsschema kann man dafür aufstellen:



Diese als "synergistischer" Effekt bezeichnete Erscheinung wird vielfach zur Verbesserung von Extraktionen verwendet und ihre Gesetzmäßigkeiten wurden und werden von vielen Autoren intensiv untersucht. Eine

Zusammenstellung findet sich in (58). Untersuchungen unter Verwendung der in dieser Arbeit benutzten 1.3 -Diketone wurden in jüngster Zeit unter anderem von Newman (59) und Shigematsu (60) durchgeführt. Das Phänomen des "Antisnergismus" wurde zum Beispiel von Healy (61) und Wang (62) behandelt. Man bezeichnet damit die Erscheinung, daß der synergistische Zuwachs der Extraktion bei großen Konzentrationen an Adduktbildner wieder geringer wird.

Sekine und Dyrssen (63) haben vor kurzem über grundlegende Zusammenhänge berichtet und konnten eine ganze Anzahl von Addukt-Stabilitätskonstanten ermitteln.

#### 2.5.2. Ermittlung der Zusammensetzung der gebildeten Addukte und Berechnung ihrer Stabilitätskonstanten

Zunächst wurde die Zusammensetzung der Komplexe bei hohen Hexonkonzentrationen untersucht. Wie Abbildung 44 zeigt, erhält man bei einer Auftragung  $\lg q = f c_{\text{Hexon}}$  bei konstantem pH sowohl für das System  $\text{Am}^{3+}/\text{HFTA}/\text{Hexon}$  als auch für  $\text{Am}^{3+}/\text{HTTA}/\text{Hexon}$  eine Gerade mit der Steigung  $N = 2$ . Ähnliche Überlegungen wie in Abschnitt 1.4.2. ergeben, daß damit der Einbau von 2 Hexonmolekeln in den extrahierten Komplex angezeigt wird.

Eine eingehendere Untersuchung, die die Berechnung der beiden Adduktstabilitätskonstanten  $\beta_1'$  und  $\beta_2'$  ermöglicht, ist in Abbildung 45 dargestellt. Hierbei wurde  $\lg c_{\text{Hexon}}$  - die eingesetzte Hexonkonzentration - gegen  $\lg (q/q_0)$  aufgetragen.  $q_0$  ist der Extraktionswert ohne Hexon bei dem jeweiligen pH-Wert. Die Adduktstabilitätskonstanten werden nun folgendermaßen definiert:

$$\beta_1' = \frac{(\text{ML}_3 \cdot \text{A})}{(\text{ML}_3)(\text{A})} ; \quad \beta_2' = \frac{(\text{ML}_3 \cdot \text{A}_2)}{(\text{ML}_3)(\text{A})^2}$$

Mit Hilfe der oben erwähnten grafischen Darstellung lassen sich nach der "curve fitting" Methode von Sillén (64) die Stabilitätskonstanten  $\beta_1'$  und  $\beta_2'$  bestimmen. Zu diesem Zweck wird die experimentelle Kurve mit einer "normalisierten" Kurvenschar verglichen, die unter der Verwendung der Hilfsvariablen  $v$  mit  $Y = \lg (1 + pv + v^2)$  gegen  $X = \lg v$  konstruiert

wird. Aus dieser Schar versucht man nun die Kurve herauszufinden, die mit den experimentellen Werten am besten übereinstimmt und kann, da deren Parameter bekannt sind, die Stabilitätskonstanten bestimmen (Tabelle 12).

Tabelle 12: Adduktbildung von  $\text{Am}(\text{TTA})_3$  und  $\text{Am}(\text{BTA})_3$  mit Hexon in  $\text{CHCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  und  $\mu = 1,0$

Zusammensetzung	$\lg \beta'_1$	$\lg \beta'_2$
$\text{Am}(\text{TTA})_3 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5$	1,18	1,56
$\text{Am}(\text{BTA})_3 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5$	1,31	1,68
$\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5$	1,16	1,52

Zum Vergleich wurden die Werte für  $\text{Eu}(\text{TTA})_3$  aus (59) mit aufgetragen.

Die Adduktstabilitätskonstanten für  $\text{Am}(\text{TTA})_3$  und  $\text{Eu}(\text{TTA})_3$  sind fast identisch, während sie für  $\text{Am}(\text{BTA})_3$  deutlich größer sind als für  $\text{Am}(\text{TTA})_3$ .

## 2.6. Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten und der Verteilung der Chelatbildner zwischen Chloroform und Wasser

### 2.6.1. Allgemeine Verfahren zur Bestimmung dieser Konstanten

Die zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten jeweils angewandte Methode hängt von der Löslichkeit der Substanz in Wasser ab. Bei Konzentrationen  $\geq 10^{-3}$  molar läßt sich der pK-Wert durch Titration mit Lauge oder Rücktitration mit Säure bestimmen. Ist die Löslichkeit der Substanz geringer, so kann sie in einem Gemisch aus Wasser und Dioxan bestimmt werden, was speziell für die 1,3 -Diketone erstmals in (15) angewandt wurde. Eine weitere Methode benutzt die Abhängigkeit der Löslichkeit der Substanz bei verschiedenen pH-Werten (65). Die Konzentration kann dabei optisch oder gravimetrisch bestimmt werden. Schließlich kann der pK-Wert bis zu ganz geringen Konzentrationen bestimmt werden, wenn das Anion und das neutrale Molekül deutliche Unter-

schiede im Absorptionsspektrum aufweisen.

Zur Bestimmung der Verteilung einer Substanz zwischen zwei Phasen wird nach Einstellung des Gleichgewichtes die Konzentration in einer oder besser in beiden Phasen festgestellt, was z.B. gravimetrisch (12,66), titrimetrisch (67,68) oder durch Messung einer konzentrationsabhängigen Extinktionsbande möglich ist.

### 2.6.2. Potentiometrische Messungen

#### 2.6.2.1. Die Bestimmung des pK-Wertes von 2-Furoyltrifluoraceton

Die bisher einzige Bestimmung des pK-Wertes von HFTA wurde von van Uitert (15) in einem Dioxan-Wasser-Gemisch durchgeführt. Er erhielt den Wert 5,4 bei 20°C. In der gleichen Arbeit wurde allerdings für HTTA ein Wert von 5,7 ermittelt, der deutlich von dem heute schon mehrfach bestimmten Wert von 6,23 (16,1) abweicht, so daß eine Überprüfung des pK-Wertes von HFTA sinnvoll erschien. Diese erfolgte über eine potentiometrische Titration, wobei die in Tabelle 13 aufgeführten Daten erhalten wurden (Abb. 46).

Tabelle 13: Titration von 50 ml 0,01m HFTA-Lösung mit 0,1n NaOH bei der Ionenstärke 0,1 und  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Titrant 0,1n NaOH in ml	Gemessener pH-Wert	Stöchiometr. Konz.		$\lg \frac{(\text{HL})}{(\text{L}^-)}$	pK-Wert
		$(\text{L}^-) \cdot 10^5$	$(\text{HL}) \cdot 10^5$		
0,00	3,30	0	1000		
1,86	5,62	370	630	0,23	5,85
2,06	5,68	410	590	0,16	5,84
2,26	5,77	450	550	0,09	5,86
2,46	5,85	490	510	0,02	5,87
2,66	5,90	530	470	-0,05	5,85
2,68	6,02	568	432	-0,12	5,90
3,05	6,08	606	394	-0,19	5,89
5,00	8,50	1000	0		

Ergebnis:  $\text{pK}_{\text{HFTA}} = 5,87 \pm 0,03$

Die stöchiometrischen Konzentrationen in Tabelle 13, Spalte 3 und 4 sind berechnet unter der Annahme, daß jede zugegebene Menge Alkali mit seinem Säureäquivalent reagiert. Weiterhin wurden Korrekturen für das sich ändernde Volumen vorgenommen.

#### 2.6.2.2. Die Bestimmung des pK-Wertes von Benzoyltrifluoraceton

Dieser Wert wurde ebenfalls von van Uitert zu 6,00 (15) bzw. zu 6,35 (69) bestimmt. Reid und Calvin (1) erhielten durch direkte Titration einen Wert von 6,3. Bei einer direkten Titration wurde festgestellt, daß die Löslichkeit des HBTA in Wasser nicht ausreicht, um einen exakten Wert zu ermitteln, daher wurde eine optische Bestimmung durchgeführt.

#### 2.6.3. Spektralfotometrische Messungen im UV-Bereich

##### 2.6.3.1. Die Bestimmung des pK-Wertes von Benzoyltrifluoraceton

Abbildung 47 zeigt das Absorptionsspektrum einer  $5 \cdot 10^{-5}$  m HBTA-Lösung bei drei verschiedenen pH-Werten. Bei zwei Banden  $\lambda_{UV} = 248$  m $\mu$  und 323 m $\mu$  ist eine Bestimmung der Dissoziationskonstanten möglich. Sie wurde bei 323 m $\mu$  durchgeführt, da hier die Unterschiede in der Extinktion der beiden Spezies am größten sind. Die Tabellen 14 und 15 zeigen die Ergebnisse der Messungen bei zwei Ionenstärken:

Tabelle 14: Die Bestimmung des pK-Wertes von HBTA bei  $\mu = 0,1$

$$c_{HBTA} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m}; \lambda_{UV} = 323 \text{ m}\mu; 25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$$

$$E_{BTA}^{-} = 0,525 \text{ (pH 8,7)}; E_{HBTA} = 0,000 \text{ (pH 3,0)}$$

$$pK = \text{pH} + \lg \frac{E_A - E}{E}$$

pH	E	$E_A - E$	$\lg \frac{E_A - E}{E}$	pK
6,17	0,215	0,310	0,16	6,33
6,34	0,275	0,250	-0,04	6,30

pH	E	$E_A - E$	$\lg \frac{E_A - E}{E}$	pK
6,38	0,280	0,245	-0,06	6,32
6,50	0,315	0,210	-0,18	6,31
6,58	0,345	0,180	-0,28	6,30
6,67	0,375	0,150	-0,40	6,27
6,84	0,388	0,137	-0,55	6,29

Ergebnis:  $pK_{HBTA} = 6,30 \pm 0,03$

Tabelle 15: Die Bestimmung des pK-Wertes von HBTA bei  $\mu = 1,0$

$$c_{HBTA} = 8,10^{-5} \text{ m}; \lambda_{UV} = 323 \text{ m}\mu; 25 \pm 0,5 \text{ C}$$

$$E_{BTA}^- = 1,01 \text{ (pH 8,7)}; E_{HBTA} = 0,03 \text{ (pH 3,0)}$$

$$pK = pH + \lg \frac{E_A - E}{E - E_M}$$

pH	E	$\lg \frac{E_A - E}{E - E_M}$	pK
6,03	0,41	0,20	6,23
6,09	0,44	0,13	6,24
6,18	0,50	0,04	6,22
6,28	0,54	-0,04	6,24
6,38	0,62	-0,18	6,20
6,55	0,70	-0,33	6,22

Ergebnis:  $pK_{HBTA} = 6,22 \pm 0,02; \mu = 1,0$

### 2.6.3.3. Die Bestimmung der Verteilung von 2-Furoyltrifluoraceton, Benzoyltrifluoraceton und 2-Naphthoyltrifluoraceton

Zur Messung dieser Werte wurde jeweils eine bestimmte Menge an Chelatbildner in Chloroform eingewogen, diese Phase 12 Stunden lang mit dem gleichen Volumen Wasser ( $\mu = 0,1, \text{ pH} = 3$ ) gerührt und danach die

Extinktion der wäßrigen Phase gemessen. Daraus konnte über Eichkurven die Konzentration des Chelatbildners in der wäßrigen Phase und damit  $\lambda = \frac{c_o}{c_w}$  bestimmt werden.

Abbildung 49 zeigt die Eichkurven für die drei Substanzen. Die lineare Beziehung zwischen der Konzentration und der Extinktion sowie die Tatsache, daß die Geraden dem Nullpunkt des Systems zustreben, zeigen, daß das Lambert-Beer'sche Gesetz erfüllt ist. Abbildung 50 zeigt die UV-Spektren der hier untersuchten Substanzen im undissoziierten Zustand. HNTA mit  $\epsilon = 37\ 900$  und HBTA mit  $\epsilon = 11\ 750$  besitzen die höchsten Extinktionsbanden bei  $\lambda = 248-249\ \mu$ , während HFTA bei  $\lambda = 281\ \mu$  einen  $\epsilon$ -Wert von  $13\ 900$  besitzt. HTTA weist eine Bande bei  $\lambda = 293\ \mu$  auf und einen  $\epsilon$ -Wert von  $7\ 625$  (27). In den Tabellen 17 bis 20 sind die Meßwerte und die Ergebnisse dieser Verteilungsbestimmungen angegeben.

Tabelle 17: Die Verteilung von HBTA zwischen  $\text{CHCl}_3$  und  $0,1\text{n NaClO}_4$   
 $c_o = 3 \cdot 10^{-2}\text{m}$ ;  $\lambda_{\text{UV}} = 248\ \mu$ ;  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$

Extinktion	Konzentration	$\lambda$
0,66	$5,45 \cdot 10^{-5}$	550
0,76	$6,22 \cdot 10^{-5}$	483
0,70	$5,75 \cdot 10^{-5}$	513
0,76	$6,22 \cdot 10^{-5}$	483
0,69	$5,30 \cdot 10^{-5}$	526
0,77	$6,30 \cdot 10^{-5}$	476

Ergebnis:  $\lambda_{\text{HBTA}} = 519 \pm 34$   
 $\lg \lambda_{\text{HBTA}} = 2,71 \pm 0,03$

Tabelle 18: Die Verteilung von HBTA zwischen  $\text{CHCl}_3$  und 1,0n  $\text{NaClO}_4$   
 $c_0 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ;  $\lambda_{\text{UV}} = 248 \text{ m}\mu$ ;  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$

Extinktion	Konzentration	$\lambda$
0,49	$4,15 \cdot 10^{-5}$	723
0,53	$4,45 \cdot 10^{-5}$	675
0,48	$4,08 \cdot 10^{-5}$	736
0,53	$4,45 \cdot 10^{-5}$	675
0,52	$4,40 \cdot 10^{-5}$	682
0,49	$4,15 \cdot 10^{-5}$	723
0,52	$4,40 \cdot 10^{-5}$	682

Ergebnis:  $\lambda_{\text{HBTA}} = 698 \pm 25$  ( $\mu = 1,0$ )  
 $\lg \lambda_{\text{HBTA}} = 2,84 \pm 0,02$  ( $\mu = 1,0$ )

Tabelle 19: Die Verteilung von HFTA zwischen  $\text{CHCl}_3$  und 0,1n  $\text{NaClO}_4$   
 $c_0 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ;  $\lambda_{\text{UV}} = 281 \text{ m}\mu$ ;  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$

Extinktion	Konzentration	$\lambda$
0,34	$2,25 \cdot 10^{-3}$	17,8
0,34	$2,25 \cdot 10^{-3}$	17,8
0,34	$2,25 \cdot 10^{-3}$	17,8
0,34	$2,25 \cdot 10^{-3}$	17,8
0,33	$2,20 \cdot 10^{-3}$	18,2

Ergebnis:  $\lambda_{\text{HFTA}} = 17,8 \pm 0,06$   
 $\lg \lambda_{\text{HFTA}} = 1,25 \pm 0,01$

Zur Extinktionsmessung mußten hier die wäßrigen Lösungen auf 1:100 verdünnt werden.

Tabelle 20: Die Verteilung von HNTA zwischen  $\text{CHCl}_3$  und  $0,1\text{n NaClO}_4$   
 $c_0 = 1 \cdot 10^{-1}\text{m}$ ;  $\lambda_{\text{UV}} = 249 \text{ m}\mu$ ;  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$

Extinktion	Konzentration	$\lambda$
0,645	$1,72 \cdot 10^{-5}$	5820
0,738	$1,96 \cdot 10^{-5}$	5100
0,465	$1,44 \cdot 10^{-5}$	6950
0,640	$1,70 \cdot 10^{-5}$	5890
0,570	$1,50 \cdot 10^{-5}$	6670

Ergebnis:  $\lambda_{\text{HNTA}} = 6090 \pm 930$   
 $\lg \lambda_{\text{HNTA}} = 3,78 \pm 0,07$

### 3. EXPERIMENTELLER TEIL

#### 3.1. Die Verwendung von Radionukliden

Die bei den Extraktionsversuchen eingesetzten schweren Elemente sind sämtlich radioaktiv; da sie aber nur in Spuren Mengen ("Tracer"-Konzentration) verwendet wurden, genügten einfache Strahlenschutzmaßnahmen, um Kontaminationen und Inkorporationen zu vermeiden. Die Arbeiten konnten in normalen chemischen Abzügen durchgeführt werden. Beim Umgang mit Milligrammengen, entweder zur Bereitung von hochkonzentrierten Vorratslösungen oder zur präparativen Darstellung von Chelaten, wurde in einer Glove-Box gearbeitet, die über ein Filter an das Labor-entlüftungssystem angeschlossen war und in der ein geringer Unterdruck herrschte. Beim Arbeiten mit Americium und Actinium mußte die Glove-Box mit einem Bleiblech zum Schutz gegen Gammastrahlung versehen werden.

#### 3.2. Darstellung und Reinigung der Ausgangsmaterialien

##### 3.2.1. Die Reinigung des Ac-227

Um das Ac-227 von seinen Folgeprodukten trägerfrei und ohne Verwendung von später störenden oder schlecht entfernbaren organischen Komplexbildnern abzutrennen, wurde folgende Methode verwendet (36):

Eine 6n salpetersaure Lösung von Ac-227, wurde zweimal durch eine Anionenaustauschersäule (Dowex 1-X8/200-400 mesh, l = 10 cm,  $\phi = 0,5$  cm) gegeben, um Th-227 zu entfernen. Das Eluat wurde eingedampft, mit 2n HCl aufgenommen und nach Zusatz von wenig  $\text{Bi}^{3+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  ein Niederschlag erzeugt und dieser abzentrifugiert. Die Lösung wurde wieder eingedampft und der Rückstand mit konzentrierter HCl/Äther aufgenommen. Nach Zugabe von  $\text{BaCl}_2$ -Lösung wurde  $(\text{Ba,Ra})\text{Cl}_2$  ausgefällt, die Mutterlauge eingedampft und das so von allen Folgeprodukten befreite Ac-227 mit 0,1n  $\text{HClO}_4$  als Vorratslösung aufgenommen.

##### 3.2.2. Die Darstellung der Lösungen von Am-241 und Cm-244

Beide Elemente waren von der USAEC als  $\text{AmO}_2$  und  $\text{CmO}_2$  geliefert worden. Zur Entfernung eventuell komplexbildender organischer Zusätze wurden

sie in einer Glove-Box mit  $\text{HClO}_4$  abgeraucht und gegläht. Die Dioxide wurden in  $\text{HClO}_4$  gelöst.

### 3.2.3. Die Verwendung und Reinigung von Californium 252 +)

Da nur wenige  $\mu\text{Ci } ^{252}\text{Cf}$  zur Verfügung standen, mußte das Nuklid nach jedem Extraktionszyklus aufgearbeitet werden. Es wurde mit 0,1n HCl aus der organischen Phase rückextrahiert und diese Lösung zusammen mit der ursprünglichen wäßrigen Phase eingedampft, mit  $\text{HClO}_4$  abgeraucht und mit 0,1n  $\text{HClO}_4$  aufgenommen. Wegen der geringen Aktivitätsmenge konnten nur 4 Extraktionskurven aufgenommen werden.

### 3.2.4. Die verwendeten Chelatbildner und Lösungsmittel

Sämtliche Substanzen besaßen p.a.-Qualität, so daß in den meisten Fällen keine weitere Reinigung notwendig war.  $\text{CHCl}_3$  wurde durch mehrfaches Ausschütteln mit Wasser vom Alkohol befreit. Acetylaceton wurde vor Gebrauch mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und destilliert. Auch HTAa, HHAA und HFTA wurden vor Gebrauch destilliert.

HTAa, HHAA, HBTA, HNTA wurde von der Firma Ega Chemie HDEM, HBAA und HIPT von der Firma Flucka bezogen, während HFTA von den DOJIN Pharmaceutical Laboratories, Kumamoto, Japan geliefert wurde.

## 3.3. Die Meßeinrichtungen

### 3.3.1. Die pH-Messungen

Zur pH-Messung diente ein Knick-pH-Meter mit einer Glas-Kalomel-Elektrodenkette (Einstabmeßkette der Firma Schott und Gen.), das mit Puffern nach NBS geeicht wurde. Die pH-Messungen der wäßrigen Phase mußten vor und nach der Extraktion erfolgen, da während der Extraktion stets eine Verschiebung eintritt. Abbildung 51 zeigt dies am Beispiel der Extraktion von Americium mit 0,1m HTTA. Die Verschiebung ist

+ ) Herrn Dr. Kooi, Euratom, danken wir für die Überlassung des Cf-252

nahezu unabhängig davon, ob das Metall von der wäßrigen in die organische Phase extrahiert wird (Hinextraktion), oder ob das Metall ursprünglich als Chelat in der organischen Phase vorlag (Rückextraktion). Angegeben wird stets der pH-Wert am Ende der Extraktion.

### 3.3.2. Die Aufnahme von Absorptionsspektren

Für spektralfotometrische Untersuchungen stand ein Cary Recording Spectrofotometer Modell 14 zur Verfügung. Für die Messungen im UV-Bereich wurden 1 cm Quarzküvetten verwendet.

### 3.3.3. Die Radioaktivitätsmessungen

Für  $\alpha$ -Messungen stand ein Zählgerät mit Probenwechsler und ZnS-Szintillationsdetektor der Firma Friesecke und Höpfner zur Verfügung.  $\gamma$ -Messungen erfolgten mit NaJ(Tl)-Szintillationsdetektoren und Zählgeräten der gleichen Firma.

#### 3.3.3.1. Die Messung des Actinium-227

Ac-227 zerfällt mit einer Halbwertszeit von 21,7 a durch  $\beta^-$ -Zerfall (98,8 %) und  $\alpha$ -Zerfall (1,2 %). Die niedrige  $\beta^-_{\max}$ -Energie von 45 keV und  $\gamma$ -Energien von 0,013 - 0,19 MeV sowie der geringe Anteil des  $\alpha$ -Zerfalls erschweren die Direktmessung der Ac-Aktivität. Offene Präparate mit ausreichend dünner Oberflächenbelegung sind aus den Extraktionslösungen nur schwierig herzustellen und verursachen Fehler und Kontaminationen durch das entweichende Rn-219.

Hagemann verwendete bei seinen HTTA-Extraktionen des Actiniums (70) die  $\alpha$ -Messung der Folgeprodukte des Ac-227 nach 5-6 Monaten und ließ die Kontamination der Geräte jeweils abklingen. Cabell (71) führte Absolutmessungen durch Bestimmung des Anwachsens der  $\alpha$ -Aktivität einer anfangs reinen Probe durch.

Unter den Folgeprodukten emittieren Ra-223 und vor allem Pb-211 energiereiche  $\gamma$ -Quanten. Dabei hat Ra-223 - abgesehen von Th-227

(18,2 d) - mit 11,6 d die längste HWZ in der Reihe der stark  $\alpha$ -radioaktiven Folgeprodukte des Ac-227 und ist deren Mutter, so daß alle gut meßbaren Ra-Töchter mit ihm im radioaktiven Gleichgewicht stehen.

Aus der  $\gamma$ -Aktivität des Ra-223 und der ihm folgenden Nuklide kann also auf die Aktivität des Ac-227 zurückgeschlossen werden, wenn sich das radioaktive Gleichgewicht zwischen Ac-227 und Ra-223 eingestellt hat.

Abbildung 52 zeigt das Anwachsen der Th-227- und Ra-223 Aktivität aus einer ursprünglich von allen Folgeprodukten befreiten Ac-227 Lösung. Das Gleichgewicht hat sich nach 100 Tagen zu 97,6 % nach 150 Tagen zu 99,7 % eingestellt.

Für die Bestimmung wurden jeweils 2 ml beider Phasen in verschlossenen Kunststofffläschchen 140 Tage lang gelagert und dann im NaJ(Tl)-Szintillationszähler ihre  $\gamma$ -Aktivität gemessen. Vor dem Einlagern wurde das  $\text{CHCl}_3$  abgedampft und durch 0,1n HCl ersetzt.

### 3.3.3.2. Die Messung des Americium-241, Curium-244 und Californium-252

Am-241 kann sowohl durch  $\alpha$ - wie durch  $\gamma$ -Messung bestimmt werden. Abbildung 53 zeigt eine Meßkurve, bei der die Verteilungskoeffizienten teils durch  $\alpha$ -Messung teils durch  $\gamma$ -Zählung bestimmt wurden. Die Punkte liegen im gleichen Streubereich.

Für die  $\gamma$ -Zählung wurden von beiden Phasen Proben von je 1 ml entnommen und deren Aktivität im NaJ(Tl)-Szintillationszähler gemessen. Dabei wurde die Aktivität der organischen Phase mit den Faktor 1,15 multipliziert, um die stärkere Absorption der niederenergetischen  $\gamma$ -Quanten in  $\text{CHCl}_3$  zu kompensieren.

Die Bestimmung der  $\alpha$ -Aktivität (Am, Cm und Cf) geschah auf folgende Weise:

Von jeder Phase wurden 0,5 ml auf Edelstahlschälchen gegeben, die Flüssigkeit unter der IR-Lampe eingedampft und die Schälchen dann im Spiegelbrenner geglüht. So entstehen rückstandsfreie Zählpräparate, da das in diesem Falle als Inertsalz zugegebene  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  sich beim Verglühen vollständig zersetzt.

### 3.3.4. Thermogravimetrische Messungen

Für diese Untersuchungen stand eine Thermowaage der Firma Mettler zur Verfügung. Die Meßeinheit ist in eine große Glove-Box eingebaut, um Untersuchungen mit Milligrammengen radioaktiver Elemente möglich zu machen. Sie ist verbunden mit einer automatischen Registriereinrichtung.

### 3.4. Allgemeine Arbeitsweise bei den Extraktionsversuchen

Der Chelatbildner wurde in Chloroform aufgelöst und diese Lösung dann mit der gleichen Menge Wasser ( $\mu = 0,1$ ) durch Rühren mit einem Magnetrührer ins Gleichgewicht gebracht. Dadurch konnten größere pH-Änderungen während der Extraktion vermieden werden. Nach dem Abtrennen wurde die wäßrige Phase mit Aktivität versetzt, durch Tüpfeln mit  $\text{HClO}_4$  oder  $\text{NH}_4\text{OH}$  der gewünschte pH-Wert eingestellt und 10 ml davon in ein Zentrifugengläschen gegeben. Auf diese Weise wurde nacheinander jeder gewünschte pH-Wert eingestellt.

Die Zentrifugengläschen waren eigens angefertigt und besaßen einen Schliff, damit sie mit einem Glasstopfen verschlossen werden konnten. Nach der pH-Einstellung wurden zu den wäßrigen Phasen je 10 ml der organischen Phase **zupipettiert und ein Magnetrührstäbchen geeigneter Größe zugegeben**. Ein Thermostatisiergefäß war auf einem Rührmotor mit einem großen Magneten aufgestellt, in welches kreisförmig in bestimmtem Abstand zur Mittelachse 5 Zentrifugengläschen aufgestellt werden konnten. Bei laufendem Motor sorgten die Taumel- und Drehbewegungen der Magnetrührstäbchen für eine sehr gute Mischung der beiden Phasen. Die Temperatur konnte auf  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$  konstant gehalten werden. Diese Anordnung ermöglicht es auch leicht, Extraktionen bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen. Nach 2 Stunden wurden die Gläschen entnommen, zentrifugiert und in der spezifisch **leichteren wäßrigen Phase der pH-Wert gemessen, welcher als der pH-Wert der Extraktion angenommen wurde**. Waren die Phasen vor Beginn schon miteinander ins Gleichgewicht gebracht, so unterschied er sich nicht sehr stark von dem Anfangswert. Zur Messung der q-Werte wurden beiden Phasen Proben entnommen, wobei sehr vorsichtig und sauber gearbeitet werden mußte, um Vermischungen und Kontaminationen der beiden Lösungen untereinander zu vermeiden. Die q-Werte wurden teils durch Hinextraktion, teils durch Rückextraktion ermittelt; ein Unterschied konnte dabei nicht fest-

gestellt werden.

Abbildung 54 zeigt die Kinetik der Extraktion bei dieser Arbeitsweise. Die Hinextraktion erreicht demnach in sehr kurzer Zeit ihren Gleichgewichtswert, während die Rückextraktion dafür etwa 30 Minuten benötigt. Es erscheint verständlich, daß die Zerstörung eines Chelates in der organischen Phase mehr Zeit in Anspruch nimmt, als seine Bildung aus Ligandenanionen und dem hydratisierten Kation. Die Kinetik ist zudem noch abhängig von der Art des Chelatbildners, insofern nämlich gut wasserlösliche Substanzen wie HTTA wesentlich schneller den Gleichgewichtswert erreichen als weniger lösliche wie z.B. HNTA.

### 3.5. Die präparativen Versuche

Zur Darstellung der Acetylacetonate wurden die wäßrigen Lösungen der Metallchloride (0,7 g in 25 ml) mit einem geringen Überschuß an HAa versetzt und unter kräftigem Rühren in der Lösung durch tropfenweise Zugabe von Ammoniak ein pH von 6-6,3 eingestellt und 24 h lang eingehalten, wobei er ständig mit einer Glaselektrode überprüft wurde. Auf diese Weise konnte die Fällung von Metallhydroxiden oder basischen Chelaten verhindert werden.

Der feinkristalline Niederschlag wurde abfiltriert, aus Äthanol umkristallisiert und an der Luft, über Silicagel oder über  $P_2O_5$  getrocknet. Die Verbindung mit Americium wurde in einer Glove-Box dargestellt, hierzu standen etwa 100 mg  $AmO_2$  zur Verfügung.

Die Chelate mit HTTA und HBTA wurden auf folgende Weise erhalten: Ein geringer Unterschluß des Chelatbildners wurde mit einer stöchiometrischen Menge Ammoniak versetzt und das gebildete Ammoniumsalz in Alkohol gelöst. Dazu wurde unter Erwärmen eine Lösung des Metalles, die durch Ammoniumacetat auf pH 4,5 eingestellt war, vorsichtig tropfenweise hinzugegeben. Im Gegensatz zum HAa erfolgt hier die Bildung des Chelates ziemlich rasch. Der ausgefallenen voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert, aus Alkohol umkristallisiert und an der Luft getrocknet. Für die Darstellung der Chelate des Americiums in der Glove-Box standen jeweils etwa 70 mg  $AmO_2$  zur Verfügung.

Der Metallgehalt der Chelate wurde durch Verglühen der Komplexe und Wägen der Oxide bestimmt. In einigen Fällen wurden jedoch die Oxide in Salzsäure gelöst und der Metallgehalt komplexometrisch bestimmt. Dabei wurde eine 0,1m Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylendiamin-tetraessigsäure (Titriplex III) vorgelegt, deren Überschuß mit 0,1m  $ZnSO_4$ -Lösung zurücktitriert wurde. Als Indikator diente eine 0,1 %ige alkoholische Lösung von 1-(2-Pyridyl-azo-)-2-naphthol <sup>+</sup>). Bei einigen Acetylacetonaten wurde der Gehalt an C und H durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Bei den fluorhaltigen Chelaten ist dies mit den hier vorhandenen C- und H-Bestimmungsapparaten z.Z. nicht möglich. Deshalb konnte in diesen Fällen nur der Metallgehalt angegeben werden.

<sup>+</sup>) "Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex", E. Merck, Darmstadt, Seite 26

#### 4. ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Komplexbildung und das Extraktionsverhalten der dreiwertigen Elemente Actinium, Americium, Curium und Californium mit folgenden Chelatbildnern wurden untersucht: Acetylaceton (HAA), Trifluoracetylaceton (HTAA), Hexafluoracetylaceton (HHAa), 2-Furoyltrifluoraceton (HFTA), 2-Thenoyltrifluoraceton (HTTA), Benzoyltrifluoraceton (HBTA), Naphthoyltrifluoraceton (HNNTA) und  $\beta$ -Isopropyltropolon (HIPT).
2. Der Verteilungskoeffizient  $\lambda_N$  des Chelates ist eng verbunden mit dem des Chelatbildners und steigt in der Reihe  $Ac^{3+}$ - $Am^{3+}$ - $Cm^{3+}$ - $Cf^{3+}$  - also mit sinkendem Ionenradius - an. Die  $pH_{1/2}$ -Werte nehmen in dieser Reihenfolge ab, sie sind eng verknüpft mit der Dissoziationskonstanten des Chelatbildners (Tabelle 21).
3. HTTA, HBTA, HNNTA und HIPT extrahieren  $Am^{3+}$ ,  $Cm^{3+}$  und  $Cf^{3+}$  als reine 1:3-Chelate, während in den anderen Systemen Abweichungen von der 1:3-Stöchiometrie auftreten (Tabelle 22).
4. Die Summenstabilitätskonstanten  $\beta_3$  sowie die Extraktionskonstanten  $K_{ex}$  der 1:3-Chelate wurden nach einem vereinfachten numerischen Verfahren berechnet. Die  $\beta_3$ -Werte steigen in den Reihen  $Ac^{3+}$ - $Am^{3+}$ - $Cm^{3+}$ - $Cf^{3+}$  bzw. HTTA-HBTA-HNNTA-HIPT an. Die Chelate mit HIPT, die einen Fünfring bilden, sind erwartungsgemäß beträchtlich stabiler als die Chelate der 1:3-Diketone, die Sechsringstruktur aufweisen.

Unter Verwendung der grafischen "limiting value"-Methode wurden die Konstanten  $\beta_1$  und  $\beta_2$  von Americium mit HTTA berechnet zu  $\lg \beta_1 = 3,4$  und  $\lg \beta_2 = 8,5$ . Wegen der stark streuenden Meßpunkte, die zu großen Fehlerbreiten in den zu ermittelnden Konstanten  $\beta_1$  und  $\beta_2$  führen ( $\Delta \lg \beta_1 \sim 1$ ), wurde auf eine Berechnung bei den übrigen 1:3-Chelaten verzichtet.

5. Die Acetylacetonate von Neodym, Praseodym, Samarium, Europium und Americium, sowie die BTA- und TTA-Chelate von Europium und Americium konnten präparativ in reiner Form dargestellt werden. Der thermische Abbau führt ohne erkennbare Zwischenstufen direkt zu den Metalloxiden.

6. Hexon (Methyl-isobutyl-keton) (A) bildet mit  $\text{Am}(\text{BTA})_3$  und  $\text{Am}(\text{TTA})_3$  in Abhängigkeit von der Hexonkonzentration Adduktchelate. Die Adduktstabilitätskonstanten  $\beta_1^i$  und  $\beta_2^i$  wurden nach einem grafischen Verfahren bestimmt zu:  $\text{Am}(\text{TTA})_3 \cdot \text{yA}$ ;  $\lg \beta_1^i = 1,18$ ;  $\lg \beta_2^i = 1,56$   
 $\text{Am}(\text{BTA})_3 \cdot \text{yA}$ ;  $\lg \beta_1^i = 1,31$ ;  $\lg \beta_2^i = 1,68$ .
7. Der pK-Wert von HBTA und HNTA, sowie die Verteilungskoeffizienten dieser Substanzen zwischen Chloroform und Wasser wurden spektralfotometrisch, der pK-Wert von HFPA potentiometrisch ermittelt (Tabelle 24).
8. Zur Berechnung der Anionenkonzentration der Chelatbildner wurde ein Rechenprogramm für die IBM 7074 in Fortran II entwickelt.

Tabelle 21: Die  $pH_{1/2}$ - und  $\lambda_N$ -Werte aller untersuchten Systeme  
(0,5 m Lösung des Chelatbildners in  $CHCl_3$ ;  $\mu = 0,1$ ;  
25°C)

	Actinium		Americium		Curium		Californium	
	$pH_{1/2}$	$\lg \lambda_N$	$pH_{1/2}$	$\lg \lambda_N$	$pH_{1/2}$	$\lg \lambda_N$	$pH_{1/2}$	$\lg \lambda_N$
HTAa	-	-0,4	4,8	1,2	4,8	1,2		
			4,5 <sup>+</sup>	1,3 <sup>+</sup>				
HHAa	4,25	0,85	3,4	1,25	3,4	1,25		
			3,1 <sup>+</sup>	1,3 <sup>+</sup>				
HFTA	4,7	-	3,45	-	3,4	-	3,15	-
HTTA	4,25	1,52	3,35	1,69	3,35	1,7	3,05	2,1
			4,05 <sup>++</sup>	1,77 <sup>++</sup>				
HBTA	4,93	1,82	3,72	1,99	3,7	2,02	3,3	2,24
			3,4 <sup>+</sup>	2,5 <sup>+</sup>	3,35 <sup>+</sup>	2,5 <sup>+</sup>		
			4,4 <sup>++</sup>	2,06 <sup>++</sup>				
HNTA	4,9	2,0	3,65	2,26	3,65	2,30	3,25	2,42
HBAa			6,45	1,77				
HDEM			6,15	2,05				
HIPT (ohne Träger)			3,75 <sup>++</sup>	1,77 <sup>++</sup>	3,7 <sup>++</sup>	1,77 <sup>++</sup>		
HIPT (mit Träger)			3,4 <sup>++</sup>	2,74 <sup>++</sup>				

<sup>+</sup> Ionenstärke  $\mu = 1,0$

<sup>++</sup> 0,1 m Lösung des Chelatbildners

Tabelle 22: Durchschnittliche Zusammensetzung der extrahierten Komplexe (Y = OH<sup>-</sup>)

Actinium	Americium	Curium	Californium
AcY <sub>1,5</sub> (TAa) <sub>1,5</sub>	AmY <sub>1,5</sub> (TAa) <sub>1,5</sub>	CmY <sub>1,5</sub> (TAa) <sub>1,5</sub>	
AcY <sub>1,5</sub> (HAa) <sub>1,5</sub>	AmY <sub>1,5</sub> (HAa) <sub>1,5</sub>	CmY <sub>1,5</sub> (HAa) <sub>1,5</sub>	
AcY(FTA) <sub>2</sub>	AmY <sub>0,5</sub> (FTA) <sub>2,5</sub>	CmY <sub>0,7</sub> (FTA) <sub>2,3</sub>	Cf(FTA) <sub>3</sub>
AcY(TTA) <sub>2</sub>	Am(TTA) <sub>3</sub>	Cm(TTA) <sub>3</sub>	Cf(TTA) <sub>3</sub>
AcY(BTA) <sub>2</sub> und Ac(BTA) <sub>3</sub>	Am(BTA) <sub>3</sub>	Cm(BTA) <sub>3</sub>	Cf(BTA) <sub>3</sub>
Ac(NTA) <sub>3</sub>	Am(NTA) <sub>3</sub>	Cm(NTA) <sub>3</sub>	Cf(NTA) <sub>3</sub>
	Am(IPT) <sub>3</sub> (mit Träger)		

Tabelle 23:  $\beta_3$ - und  $K_{ex}$ -Werte der 1:3-Chelate  
( $\text{CHCl}_3$ ;  $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

	HTTA	HBTA	HNTA	HIPT
Ac	$\lg K_{ex}$		$-13,59 \pm 0,47$	
	$\lg \beta_3$		$14,63 \pm 0,50$	
Am	$\lg K_{ex}$	$-9,13 \pm 0,14^{++}$	$-10,31 \pm 0,25^{++}$ $-10,25 \pm 0,16$ $-9,37 \pm 0,18^+$	$-9,8 \pm 0,1$ $7,14 \pm 0,14$
	$\lg \beta_3$	$13,20 \pm 0,15^{++}$ $13,31 \pm 0,13$	$14,66 \pm 0,22^{++}$ $14,84 \pm 0,15$ $15,27 \pm 0,25^+$	$18,31 \pm 0,1$ $21,37 \pm 0,22$
	$\lg K_{ex}$	$-9,15 \pm 0,15$	$-9,99 \pm 0,17$ $-9,14 \pm 0,2^+$	$-9,74 \pm 0,28$
	$\lg \beta_3$	$13,40 \pm 0,18$	$15,15 \pm 0,16$ $15,85 \pm 0,22^+$	$18,17 \pm 0,31$
Cf	$\lg K_{ex}$	$-8,31 \pm 0,12$	$-8,77 \pm 0,17$	$-8,94 \pm 0,2$
	$\lg \beta_3$	$14,94 \pm 0,13$	$16,06 \pm 0,15$	$18,83 \pm 0,22$

Tabelle 24: pK- und  $\lambda$ -Werte ( $\frac{\text{CHCl}_3}{\text{H}_2\text{O}}$ ) ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

	pK-Wert	$\lg \lambda$ -Werte
HFTA	$5,87 \pm 0,03$	$1,25 \pm 0,01$
HBTA	$6,30 \pm 0,03$ $6,22 \pm 0,02^+$	$2,71 \pm 0,03$ $2,84 \pm 0,02^+$
HNTA	$6,28 \pm 0,04$	$3,78 \pm 0,07$

+ Ionenstärke  $\mu = 1,0$

++ Konzentration des Chelatbildners =  $0,1 \text{ m}$

5. LITERATURZUSAMMENSTELLUNG

1. J.C. Reid, M. Calvin J. Am. Chem. Soc. 72, 2948 (1950)
2. H.W. Crandall Report TID-2504 (1953)
3. A.M. Poskanzer, B.M. Foremann J. Inorg. Nucl. Chem. 16, 323 (1960)
4. H.A. Staab "Einführung in die theoretische organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim (1964) S. 646
5. J.L. Burdett, M.T. Rogers J. Am. Chem. Soc. 86, 2105 (1964)
6. K.J. Eisentraut, R.E. Sievers J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1931 (1967)
7. D. Dyrssen "Extraction of Metal Ions with  $\beta$ -Isopropyltropolone", Trans. Roy. Inst. Technol. Nr. 188, Stockholm (1962)
8. J. Rydberg Svensk. Kem. Tidskr. 65, 37 (1953)
9. J. Starý "The Solvent Extraction of Metal Chelates" Pergamon, London (1964)
10. A.P. Zozulya, N.N. Mezentseva Zhur. analit. Khim. 14, 17 (1959)  
ref. nach (9)
11. V. Moucka, J. Starý Coll. Czech. Chem. Comm. 26, 763 (1961)  
ref. nach (9)
12. G.K. Schweitzer, J.L. Mottern Anal. Chim. Acta 26, 120 (1962)
13. A.L. Henne J. Am. Chem. Soc. 69, 1819 (1947)
14. G. Ng. D. E. Goldberg J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 707 (1967)
15. L.G. van Uitert Thesis, Penn. State College (1951)
16. D. Dyrssen Svensk. Kem. Tidskr. 68, 212 (1956)
17. T. Sekine, D. Dyrssen J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1727 (1964)
18. D. Dyrssen J. Inorg. Nucl. Chem. 16, 367 (1961)
19. J. Zvara, Yu. Churbukov, R. Caletka, T.S. Zwararowa, M.R. Shalayesky, B.V. Shilov Dubna, Report D-2710, (1966)
20. D.P. Mellor, L. Maley Nature 161, 436 (1948)
21. H. Irving, R.J.P. Williams J. Chem. Soc. 3192 (1952)
22. H. Irving J. Chem. Soc. 3494 (1954)
23. C.M. Callahan Anal. Chim. Acta 16, 101 (1957)
24. L. Genow, G. Kassabow Monatsh. 98, 2 (1967)
25. G.T. Seaborg "Man Made Transuranium Elements" Prentice Hall, London (1963) S. 93
26. N.P. Rudenko, J. Starý Trud. Kom. analit. Khim. 9, 28 (1958)  
ref. nach (9)
27. E.M. Larsen, G. Terry J. Am. Chem. Soc. 75, 1560 (1953)
28. E. Zebroski J. Am. Chem. Soc. 73, 5646 (1951)

29. A.A. Frost, R.G. Pearson "Kinetics and Mechanism"  
Wiley u. Sons, London (1960)
30. J.N. Brønsted, C.E. Tector J.Phys.Chem. 28, 579 (1924)  
ref. nach (27)
31. J. Starý, N.P. Rudenko Nauch. Doklady Vyshey Skholy,  
Khim.i.Khim. Tekhnol 1, 624 (1958)  
ref. nach (9)
32. A. Albert, E.P. Serjeant "Ionization Constants", Methuen,  
London (1962)
33. T. Sekine Acta Chem.Scand. 19, 1435 (1965)
34. W.B. Brown J.Inorg.Nucl.Chem. 13, 119 (1960)
35. B.G. Schultz, E.M. Larsen J.Am.Chem.Soc. 71, 3250 (1949)
36. C. Keller, K. Mosdzelewski Radiochim. Acta 7, 185 (1967)
37. C. Keller, S.H. Eberle, Radiochim. Acta 5, 185 (1966)  
K. Mosdzelewski
38. J. Fajer Report BNL-782 (S. 63)
39. J. Bjerrum "Metal Ammine Formation in Aqueous  
Solution", P. Haase u. Sohn,  
Kopenhagen (1941)
40. J. Schubert J.Phys.Colloid Chem. 52, 340 (1948)
41. R.T. Foley, R.C. Anderson J.Am.Chem.Soc. 70, 1195 (1948)
42. J. Lingane Chem.Rev. 29,1 (1941)
43. H.L. Riley, V. Gallafent J.Chem.Soc. 2029 (1931)
44. R.M. Keefer J.Am.Chem.Soc. 62, 2951 (1940)
45. J. Rydberg Acta Chem.Scand. 4, 1503 (1950)
46. J. Rydberg Arkiv Kemi 5, 413 (1953)
47. J. Rydberg Arkiv Kemi 9, 81 (1955)
48. J. Rydberg Arkiv Kemi 9, 109 (1955)
49. G. Urbain Compt.rend. 15, 347 (1896)  
ref. nach (50)
50. J.G. Stites, C.N.Mc Carthy, J.Am.Chem.Soc. 70, 3142 (1948)  
L.L. Quill
51. L. Sacconi, R. Erkoli Gazz.chim.ital. 79, 731 (1949)
52. T.K. Keenan, J.F. Suttle J.Am.Chem.Soc. 76, 2148 (1954)
53. D. Purushotham, V.R. Rao, Anal.Chim.Acta 33, 182 (1965)  
D.S.V. Rao
54. L.J. Kononenko, M.A. Tishenko, Russ.J.Inorg.Chem. 10, 1341 (1965)  
R.A. Vitkin, N.S. Poluektov
55. L.R. Melbury, N.J. Rose J.Am.Chem.Soc. 86, 5117 (1964)  
E. Abramson, J.C. Caris
56. R.G. Charles, E.P. Riedel J.Inorg.Nucl.Chem. 29, 715 (1967)
57. S.M. Lee, L.J. Nugent J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 2304 (1964)

58. T. Sekine, D. Dyrssen J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1728 (1964)
59. L. Newmann, P. Klotz J.Inorg.Nucl.Chem. 5, 461 (1966)
60. T. Shigematsu, M. Tabushi, Bull.Chem.Soc. Japan 39, 165 (1966)  
M. Matusi, T. Honjyo
61. T.V. Healy, D.F. Peppard, J.Inorg.Nucl.Chem. 24, 1429 (1962)  
G.W. Mason
62. S.M. Wang, W.R. Walker, N.C. Li J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 875 (1966)
63. T. Sekine, D. Dyrssen J.Inorg.Nucl.Chem. 29, 1457 (1967)
64. L.G. Sillen Acta Chem.Scand. 10, 186 (1956)
65. F. Umland, H. Puchelt Anal.Chim.Acta 16, 334 (1957)
66. E. Larsen J.Am.Chem.Soc. 75, 1560 (1953)
67. D. Dyrssen Acta Chem.Scand. 8, 1394 (1954)
68. M. Oosting Anal.Chim.Acta 21, 397 (1959)
69. L.G. van Uitert, W.C. Fernelius, AEC-Report NYO-626, March 1 (1951)  
B.E. Douglas
70. F. Hagemann J.Am.Chem.Soc. 72, 768 (1950)
71. M.J. Cabell Canad.J.Chem. 37, 1094 (1959)
72. H. Irving, D.N. Edgington J.Inorg.Nucl.Chem. 21, 169 (1961)

6. TABELLARISCHE ZUSAMMENSTELLUNG DER MESSPUNKTE DER WICHTIGSTEN  
EXTRAKTIONSKURVEN

1. Actinium

a) Ac + 0,5 m FTA

$-\lg(H^+)(\lg q)$ ; 3,37 (-2,22); 3,50 (-2,03); 3,63 (-1,94);  
3,74 (-1,37); 3,81 (-1,63); 3,98 (-1,07); 4,20 (-0,66);  
4,45 (-0,19); 4,56 (-0,21); 4,77 (0,18); 5,36 (0,66);  
5,37 (0,93); 5,51 (0,90); 5,92 (1,01); 6,08 (1,12).

b) Ac + 0,5 m TTA

$-\lg(H^+)(\lg q)$ ; 3,27 (-1,87); 3,38 (-1,59); 3,50 (-1,58);  
3,55 (-1,37); 3,62 (-1,12); 3,66 (-1,20); 3,70 (-0,97);  
3,71 (-1,04); 3,73 (-1,00); 3,75 (-1,07); 3,79 (-0,96);  
3,80 (-1,03); 3,81 (-0,79); 3,85 (-0,75); 3,90 (-0,67);  
3,98 (-0,35); 4,12 (-0,20); 4,30 (0,21); 4,41 (0,38);  
4,42 (0,57); 4,62 (0,83); 4,64 (0,76); 4,70 (1,08);  
4,88 (0,92); 4,89 (1,12); 4,91 (1,05); 5,05 (1,22);  
5,25 (1,30); 5,32 (1,44); 5,40 (1,62); 5,44 (1,32);  
5,46 (1,46); 5,50 (1,52); 5,62 (1,60); 5,70 (1,48);  
5,98 (1,63); 6,07 (1,42); 6,26 (1,71).

c) Ac + 0,5 m BTA

$-\lg(H^+)(\lg q)$ ; 4,32 (-1,64); 4,40 (-1,74); 4,42 (-1,32);  
4,53 (-1,18); 4,56 (-0,98); 4,70 (-0,67); 4,74 (-0,43);  
4,75 (-0,74); 4,77 (-0,37); 4,84 (-0,17); 4,91 (-0,06);  
5,06 (0,47); 5,11 (0,48); 5,12 (0,32); 5,16 (0,38);  
5,18 (0,25); 5,20 (0,47); 5,24 (0,88); 5,25 (0,66);  
5,25 (0,60); 5,26 (0,71); 5,27 (1,00); 5,30 (0,65);  
5,32 (0,89); 5,34 (0,93); 5,36 (0,88); 5,36 (0,83);  
5,40 (0,78); 5,44 (1,04); 5,50 (1,38); 5,55 (1,10);  
5,66 (1,19); 5,68 (1,24); 5,73 (1,67); 5,75 (1,54);  
5,86 (1,73); 6,07 (1,68); 6,09 (2,00); 6,25 (1,90);  
6,26 (1,68); 6,33 (1,85); 6,45 (1,98); 6,50 (1,81);  
6,68 (1,70); 6,71 (1,90); 6,73 (1,63).

d) Ac + 0,5 m NTA

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 4,30 (-1,44); 4,38 (-1,75); 5,57 (-1,25);  
4,58 (-0,96); 4,69 (-0,68); 4,71 (-0,42); 4,80 (-0,17);  
4,87 (-0,44); 4,88 (0,06); 4,97 (0,35); 5,10 (0,76);  
5,12 (0,66); 5,15 (0,46); 5,25 (1,07); 5,31 (1,18);  
5,34 (1,19); 5,42 (1,19); 5,47 (1,48); 5,55 (1,27);  
5,61 (1,49); 5,68 (1,67); 5,72 (1,70); 5,81 (1,72);  
5,90 (1,95); 5,95 (1,89); 5,96 (2,07); 6,07 (1,90);  
6,11 (2,18); 6,20 (1,97); 6,25 (1,93); 6,27 (1,89);  
6,32 (1,88); 6,38 (2,09); 6,55 (1,90); 6,60 (1,93);  
6,62 (2,10).

## 2. Americium

a) Am + 0,5 m FTA

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 2,40 (-2,86); 2,57 (-2,15); 2,67 (-1,87);  
2,75 (-1,95); 2,79 (-1,50); 2,84 (-1,54); 2,87 (-1,54);  
3,01 (-1,25); 3,06 (-1,09); 3,20 (-0,92); 3,12 (-0,54);  
3,18 (-0,38); 3,34 (-0,35); 3,32 (-0,31); 3,44 (0,23);  
3,49 (-0,13); 3,54 (0,17); 3,67 (0,65); 3,79 (1,04);  
3,83 (0,86); 3,83 (0,85); 4,04 (1,48); 4,05 (1,27);  
4,06 (1,58); 4,12 (1,51); 4,15 (1,51); 4,21 (1,81);  
4,27 (1,68); 4,58 (1,63).

b) Am + 0,1 m TTA

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 3,30 (-1,89); 3,48 (-1,82); 3,49 (-1,60);  
3,60 (-1,3); 3,60 (-1,12); 3,77 (-1,07); 3,81 (-0,74);  
3,91 (-0,43); 3,99 (-0,30); 4,05 (-0,08); 4,10 (0,12);  
4,17 (0,48); 4,22 (0,48); 4,24 (0,42); 4,28 (0,69);  
4,37 (0,95); 4,41 (0,57); 4,48 (1,26); 4,49 (0,87);  
4,51 (1,10); 4,55 (1,43); 4,62 (1,18); 4,62 (1,34);  
4,69 (1,45); 4,75 (1,44); 4,83 (1,48); 4,83 (1,66);  
4,90 (1,84); 4,96 (1,48); 4,99 (1,84); 5,05 (1,72);  
5,10 (1,67); 5,13 (1,87); 5,20 (1,92); 5,28 (1,68);  
5,35 (1,83); 5,44 (1,55); 5,52 (1,97); 5,64 (1,72);  
5,78 (1,65); 5,84 (1,83); 5,90 (1,65); 6,21 (1,80).

c) Am + 0,5 m TTA

$-1g(H^+)(1g q)$ ; 2,84 (-1,48); 2,86 (-1,09); 2,92 (-0,95);  
3,06 (-0,50) ; 3,10 (-0,50); 3,17 (-0,47); 3,22 (-0,49);  
3,30 (-0,46) ; 3,38 ( 0,17); 3,44 ( 0,13); 3,50 ( 0,20);  
3,53 ( 0,47) ; 3,57 ( 0,62); 3,60 ( 0,52); 3,65 ( 0,95);  
3,67 ( 0,89) ; 3,79 ( 1,37); 3,79 ( 0,91); 3,83 ( 1,28);  
3,84 ( 1,00) ; 3,95 ( 1,42); 4,01 ( 1,51); 4,04 ( 1,41);  
4,06 ( 1,69) ; 4,13 ( 1,71); 4,17 ( 1,78); 4,21 ( 1,54);  
4,24 ( 1,54) ; 4,31 ( 1,73); 4,40 ( 1,75); 4,45 ( 1,79);  
4,47 ( 1,67) ; 4,56 ( 1,70); 4,63 ( 1,54); 4,68 ( 1,72);  
4,74 ( 1,67) ; 4,80 ( 1,71); 4,82 ( 1,72); 5,02 ( 1,68);  
5,13 ( 1,59) ; 5,25 ( 1,70); 5,43 ( 1,70); 5,48 ( 1,57).

d) Am + 0,1 m BTA

$-1g(H^+)(1g q)$ ; 3,48 (-2,43); 3,73 (-2,05); 4,20 (-0,76);  
4,29 (-0,50) ; 4,40 (-0,03); 4,74 ( 0,78); 4,78 ( 1,01);  
4,80 ( 1,15) ; 4,87 ( 1,31); 4,92 ( 1,43); 5,03 ( 1,49);  
5,05 ( 1,42) ; 5,09 ( 1,94); 5,12 ( 1,97); 5,14 ( 1,83);  
5,20 ( 1,90) ; 5,24 ( 1,97); 5,25 ( 2,15); 5,27 ( 2,12);  
5,28 ( 2,08) ; 5,33 ( 1,90); 5,40 ( 2,09); 5,41 ( 1,94);  
5,50 ( 2,25) ; 5,71 ( 1,89); 5,90 ( 2,28); 5,92 ( 1,87);  
5,94 ( 1,90) ; 5,98 ( 2,02); 6,04 ( 2,12); 6,38 ( 2,13).

e) Am + 0,5 m BTA

$-1g(H^+)(1g q)$ ; 2,88 (-2,16); 2,99 (-2,09); 3,15 (-1,66);  
3,34 (-1,19) ; 3,44 (-0,85); 3,65 (-0,19); 3,67 ( 0,07);  
3,79 ( 0,18) ; 3,86 ( 0,51); 3,93 ( 0,50); 4,01 ( 1,01);  
4,09 ( 1,15) ; 4,14 ( 0,98); 4,23 ( 1,35); 4,36 ( 1,65);  
4,36 ( 1,51) ; 4,43 ( 1,78); 4,43 ( 1,65); 4,53 ( 1,78);  
4,58 ( 1,78) ; 4,70 ( 1,92); 4,72 ( 1,97); 4,96 ( 2,01);  
5,05 ( 1,97) ; 5,12 ( 1,90); 5,17 ( 1,96); 5,26 ( 2,00);  
5,38 ( 2,02) ; 5,44 ( 2,06); 5,67 ( 2,05); 5,72 ( 1,90);  
5,72 ( 1,98) ; 5,87 ( 2,06); 5,93 ( 1,98); 5,99 ( 1,98);  
6,00 ( 1,93) .

f) Am + 0,5 m BTA  $\mu = 1,0$

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 2,83 (-2,12); 2,96 (-1,70); 2,97 (-1,30);  
3,21 (-0,75); 3,29 (-0,30); 3,52 (0,24); 3,59 (0,68);  
3,73 (1,15); 3,84 (1,17); 3,92 (1,51); 4,18 (1,75);  
4,25 (2,00); 4,29 (1,87); 4,31 (2,31); 4,50 (2,39);  
4,51 (2,20); 4,58 (2,34); 4,62 (2,42); 4,65 (2,48);  
4,71 (2,45); 4,72 (2,35); 4,74 (2,35); 4,77 (2,27);  
5,20 (2,48); 5,38 (2,54); 5,50 (2,52); 5,55 (2,43);  
5,60 (2,57); 5,80 (2,39); 5,89 (2,52); 6,20 (2,60).

g) Am + 0,5 m NTA

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 2,70 (-2,60); 2,85 (-2,00); 2,97 (-1,78);  
3,18 (-1,35); 3,25 (-0,75); 3,62 (0,12); 3,70 (0,36);  
3,76 (0,65); 3,92 (0,95); 3,99 (1,13); 4,02 (1,30);  
4,15 (1,46); 4,17 (1,63); 4,21 (1,68); 4,28 (1,83);  
4,40 (1,92); 4,42 (2,05); 4,43 (2,00); 4,50 (2,10);  
4,58 (2,20); 4,65 (2,26); 4,71 (2,23); 4,83 (2,28);  
4,97 (2,30); 5,20 (2,22); 5,37 (2,32); 5,56 (2,27);  
5,71 (2,26); 5,83 (2,20); 5,91 (2,23).

h) Am + 0,1 m IPT (ohne Träger)

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 2,82 (-1,83); 2,97 (-1,91); 3,03 (-1,77);  
3,11 (-1,50); 3,14 (-1,60); 3,25 (-1,16); 3,32 (-1,14);  
3,35 (-1,05); 3,37 (-0,82); 3,49 (-0,58); 3,50 (-0,65);  
3,62 (-0,35); 3,74 (0,12); 3,85 (0,84); 4,00 (0,66);  
4,12 (0,86); 4,19 (0,88); 4,26 (1,09); 4,32 (1,32);  
4,40 (1,26); 4,61 (1,42); 4,67 (1,64); 4,77 (1,54);  
4,81 (1,95); 4,94 (1,68); 5,20 (1,88); 5,51 (1,74);  
5,87 (1,93).

i) Am + 0,05 m IPT (ohne Träger)

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 3,07 (-2,55); 3,36 (-2,00); 3,55 (-1,81);  
3,71 (-1,09); 3,86 (-0,86); 4,06 (-1,21); 4,16 (0,00);  
4,33 (0,47); 4,40 (0,68); 4,56 (0,93); 4,68 (1,19);  
4,88 (1,25); 5,19 (1,63); 5,22 (1,66); 5,48 (1,70).

k) Am + 0,1 m IPT (mit  $10^{-5}$  m Y-Träger)

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 2,55 (-2,75); 2,85 (-1,51); 2,88 (-1,81);  
2,99 (-1,29) ; 3,10 (-0,86); 3,24 (-0,37); 3,29 (-0,07);  
3,48 ( 0,18) ; 3,51 ( 0,64); 3,82 ( 1,12); 3,94 ( 1,64);  
3,99 ( 1,76) ; 4,12 ( 2,13); 4,17 ( 2,13); 4,26 ( 2,34);  
4,48 ( 2,47) ; 4,75 ( 2,71); 4,93 ( 2,73); 5,17 ( 2,76);  
5,33 ( 2,67) .

### 3. Curium

a) Cm + 0,5 m FTA

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 2,45 (-2,03); 2,60 (-1,78); 2,78 (-1,36);  
2,92 (-1,08) ; 3,01 (-0,85); 3,16 (-0,44); 3,36 ( 0,06);  
3,49 ( 0,35) ; 3,63 ( 0,73); 3,81 ( 0,99); 3,91 ( 1,26);  
3,99 ( 1,40) ; 4,17 ( 1,56); 4,25 ( 1,74); 4,28 ( 1,61) .

b) Cm + 0,5 m TTA

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 2,61 (-2,04); 2,77 (-1,76); 2,79 (-1,60);  
2,89 (-1,17) ; 2,92 (-1,10); 3,13 (-0,64); 3,31 (-0,18);  
3,48 ( 0,20) ; 3,80 ( 1,10); 3,81 ( 0,92); 3,92 ( 1,37);  
3,98 ( 1,18) ; 3,99 ( 1,61); 4,00 ( 1,57); 4,08 ( 1,67);  
4,15 ( 1,46) ; 4,22 ( 1,60); 4,23 ( 1,78); 4,25 ( 1,68);  
4,36 ( 1,74) ; 4,39 ( 1,79); 4,47 ( 1,65); 4,58 ( 1,70);  
4,74 ( 1,68) ; 4,80 ( 1,80); 4,85 ( 1,60); 4,92 ( 1,81);  
5,08 ( 1,67) ; 5,16 ( 1,68); 5,25 ( 1,47); 5,28 ( 1,70);  
5,40 ( 1,65) ; 5,47 ( 1,75); 5,55 ( 1,73); 5,66 ( 1,68);  
5,75 ( 1,48) ; 6,05 ( 1,71); 6,09 ( 1,75); 6,17 ( 1,70) .

c) Cm + 0,5 m BTA

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 2,61 (-2,33); 2,89 (-2,39); 3,16 (-1,75);  
3,25 (-1,40) ; 3,43 (-1,05); 3,49 (-0,7 ) ; 3,53 (-0,78);  
3,55 (-0,54) ; 3,68 (-0,18); 3,72 (-0,12); 3,80 ( 0,29);  
3,82 ( 0,03) ; 3,85 ( 0,39); 3,93 ( 0,44); 3,99 ( 0,83);  
4,00 ( 0,82) ; 4,05 ( 1,10); 4,19 ( 1,18); 4,29 ( 1,51);

4,33 ( 1,69) ; 4,35 ( 1,35); 4,37 ( 1,96); 4,47 ( 1,62);  
4,54 ( 1,90) ; 4,61 ( 1,97); 4,66 ( 1,83); 4,70 ( 2,10);  
4,82 ( 1,89) ; 4,87 ( 2,06); 4,94 ( 2,02); 5,04 ( 1,90);  
5,07 ( 2,18) ; 5,19 ( 2,04); 5,32 ( 1,93); 5,35 ( 2,10);  
5,48 ( 2,02) ; 5,54 ( 1,93); 5,76 ( 2,08); 5,81 ( 1,97).

d) Cm + 0,5 m BTA  $\mu = 1,0$

$-\lg(H^+)(\lg q)$ ; 2,81 (-1,5 ); 2,96 (-0,91); 3,04 (-1,08);  
3,11 (-0,65) ; 3,27 (-0,48); 3,35 (-0,05); 3,51 ( 0,25);  
3,51 ( 0,58) ; 3,71 ( 0,99); 3,76 ( 0,84); 3,81 ( 1,60);  
3,94 ( 2,00) ; 3,96 ( 1,81); 4,07 ( 2,18); 4,11 ( 2,10);  
4,20 ( 2,15) ; 4,22 ( 2,37); 4,31 ( 2,42); 4,40 ( 2,48);  
4,45 ( 2,32) ; 4,67 ( 2,45); 4,76 ( 2,57); 4,80 ( 2,24);  
4,94 ( 2,38) ; 5,10 ( 2,56); 5,21 ( 2,50); 5,23 ( 2,44);  
5,37 ( 2,32) ; 5,51 ( 2,62); 5,60 ( 2,48); 5,94 ( 2,58).

e) Cm + 0,5 m NTA

$-\lg(H^+)(\lg q)$ ; 2,51 ( 2,00); 2,56 (-2,51); 2,73 (-1,91);  
2,98 (-1,90) ; 3,02 (-1,38); 3,15 (-1,44); 3,20 (-1,19);  
3,34 (-0,81) ; 3,51 (-0,50); 3,54 (-0,27); 3,56 (-0,21);  
3,77 ( 0,21) ; 3,81 ( 0,45); 3,86 ( 0,52); 4,04 ( 1,43);  
4,08 ( 0,99) ; 4,11 ( 1,36); 4,16 ( 1,72); 4,33 ( 1,99);  
4,36 ( 2,27) ; 4,43 ( 1,98); 4,61 ( 2,29); 4,83 ( 2,39);  
5,12 ( 2,48) ; 5,16 ( 2,26); 5,27 ( 2,21); 5,31 ( 2,30);  
5,44 ( 2,28) ; 5,61 ( 2,19); 5,90 ( 2,27).

f) Cm + 0,1 m IPT

$-\lg(H^+)(\lg q)$ ; 2,78 (-2,01); 2,97 (-1,57); 3,10 (-1,21);  
3,20 (-0,99) ; 3,33 (-0,93); 3,34 (-0,71); 3,63 (-0,19);  
3,75 ( 0,17) ; 3,95 ( 0,62); 4,09 ( 0,75); 4,29 ( 1,05);  
4,38 ( 1,37) ; 4,52 ( 1,36); 4,60 ( 1,61); 4,93 ( 1,82);  
5,04 ( 1,71) ; 5,34 ( 1,78); 5,38 ( 1,65); 5,62 ( 1,92);  
5,65 ( 1,80) ; 5,70 ( 1,72); 5,92 ( 1,71).

4. Californium

a) Cf + 0,5 m FTA

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 2,39 (-2,11); 2,61 (-1,31); 2,84 (-0,95);  
2,95 (-0,60) ; 3,01 (-0,32); 3,16 (-0,31); 3,20 ( 0,31);  
3,35 ( 0,56) ; 3,41 ( 1,00); 3,67 ( 1,28); 3,71 ( 1,57);  
3,93 ( 1,60) .

b) Cf + 0,5 m TTA

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 2,43 (-1,58); 2,59 (-1,36); 2,82 (-0,65);  
2,87 (-0,57) ; 3,02 (-0,18); 3,03 (-0,13); 3,20 ( 0,03);  
3,21 ( 0,6 ) ; 3,30 ( 0,55); 3,41 ( 0,91); 3,43 ( 0,88);  
3,50 ( 0,99) ; 3,54 ( 1,34); 3,67 ( 1,23); 3,68 ( 1,57);  
3,73 ( 1,48) ; 3,77 ( 1,98); 3,80 ( 1,71); 3,85 ( 1,56);  
3,90 ( 1,84) ; 4,04 ( 1,93); 4,16 ( 1,90); 4,44 ( 1,96);  
4,62 ( 2,10) ; 4,83 ( 2,22); 4,90 ( 2,11); 5,02 ( 2,15);  
5,27 ( 1,99) .

c) Cf + 0,5 m BTA

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 2,54 (-2,33); 2,61 (-1,83); 2,63 (-1,53);  
2,68 (-1,48) ; 2,83 (-1,11); 2,87 (-1,36); 2,96 (-0,68);  
3,13 (-0,29) ; 3,31 ( 0,23); 3,42 ( 0,50); 3,51 ( 0,41);  
3,59 ( 0,77) ; 3,61 ( 0,40); 3,72 ( 1,28); 3,83 ( 0,95);  
3,86 ( 1,21) ; 3,88 ( 1,51); 3,96 ( 1,45); 4,00 ( 1,79);  
4,05 ( 1,44) ; 4,08 ( 1,57); 4,13 ( 1,56); 4,15 ( 2,02);  
4,15 ( 1,98) ; 4,16 ( 1,80); 4,22 ( 1,81); 4,23 ( 2,17);  
4,33 ( 2,25) ; 4,35 ( 2,02); 4,45 ( 2,16); 4,68 ( 2,20);  
4,83 ( 2,35) ; 5,10 ( 2,18); 5,15 ( 2,27); 5,30 ( 2,07);  
5,35 ( 2,33) ; 5,61 ( 2,25); 5,82 ( 2,32) .

d) Cf + 0,5 m NTA

$-\lg(\text{H}^+)(\lg q)$ ; 2,65 (-2,00); 2,75 (-1,45); 2,90 (-1,0) ;  
3,07 (-0,55) ; 3,19 (-0,20); 3,28 (-0,04); 3,50 ( 0,40);

3,62 ( 0,61) ; 3,64 ( 1,30); 3,67 ( 0,93); 3,93 ( 1,45);  
4,00 ( 1,64) ; 4,09 ( 1,75); 4,10 ( 2,01); 4,37 ( 2,32);  
4,80 ( 2,49) ; 4,88 ( 2,26); 5,17 ( 2,41); 5,39 ( 2,52);  
5,63 ( 2,38) .

7. ZUSAMMENSTELLUNG DER VERWENDETEN KURZBEZEICHNUNGEN

HAa	=	Acetylaceton
HBAa	=	Benzoylaceton
HDBM	=	Dibenzoylmethan
HTAa	=	Trifluoracetylaceton
HHAa	=	Hexafluoracetylaceton
HFTA	=	2-Furoyltrifluoraceton
HTTA	=	2-Thenoyltrifluoraceton
HBTA	=	Benzoyltrifluoraceton
HNTA	=	Napthoyltrifluoraceton
HIPT	=	$\beta$ -Isopropyltropolon
o	=	Spezies in der organischen Phase
w	=	Spezies in der wäßrigen Phase
HL	=	Chelatbildner
$L^-$	=	Anion des Chelatbildners
$M^{n+}$	=	Metallion der Wertigkeit n
N	=	Maximale Ligandenzahl eines Metallions
$ML_N$	=	Neutralkomplex
$\lambda$	=	Verteilungskoeffizient des Chelatbildners
$\lambda_N$	=	Verteilungskoeffizient des Metallchelates
K	=	Sukzessive Stabilitätskonstante
$\beta_n$	=	Summenstabilitätskonstante
$\beta'_n$	=	Adduktstabilitätskonstante
q	=	Verteilungskoeffizient aller metallhaltigen Spezies zwischen zwei Phasen
pA	=	$-\lg(L^-)$
$K_{ex}$	=	$q \cdot \frac{(H^+)^N}{(HL)^N}$ Extraktionskonstante
E%	=	extrahierte Metallmenge in Prozent
$pH_{1/2}$	=	pH-Wert, bei dem die Metallkonzentration beider Phasen gleich groß ist

8. ZUSAMMENSTELLUNG DER ABBILDUNGEN

EXTRAI NO 05940 VERSION 28041967  
10. 7. 1967

SYSTEM FTA/CHCL3 EIGENER DK UND LAMBDA WERT SCHRECK

DK	FLMBDA	CHLG	FH	ITAB		
1.350E-06	17.80	0.500	0.000	000		
PH	CH	QL	CL	CLOG	CHLOGO	
3.000	1.000E-03	7.180E-05	3.590E-05	-4.445	-0.325	
3.010	9.772E-04	7.348E-05	3.674E-05	-4.435	-0.325	
3.020	9.550E-04	7.519E-05	3.759E-05	-4.425	-0.325	
3.030	9.333E-04	7.694E-05	3.847E-05	-4.415	-0.325	
3.040	9.120E-04	7.873E-05	3.937E-05	-4.405	-0.325	
3.050	8.913E-04	8.056E-05	4.028E-05	-4.395	-0.325	
3.060	8.710E-04	8.244E-05	4.122E-05	-4.385	-0.325	
3.070	8.511E-04	8.436E-05	4.218E-05	-4.375	-0.325	
3.080	8.318E-04	8.633E-05	4.316E-05	-4.365	-0.325	
3.090	8.128E-04	8.834E-05	4.417E-05	-4.355	-0.325	
3.100	7.943E-04	9.039E-05	4.520E-05	-4.345	-0.325	
3.110	7.762E-04	9.250E-05	4.625E-05	-4.335	-0.325	
3.120	7.586E-04	9.465E-05	4.733E-05	-4.325	-0.325	
3.130	7.413E-04	9.686E-05	4.843E-05	-4.315	-0.325	
3.140	7.244E-04	9.911E-05	4.956E-05	-4.305	-0.325	
3.150	7.079E-04	1.014E-04	5.071E-05	-4.295	-0.325	
3.160	6.918E-04	1.038E-04	5.189E-05	-4.285	-0.325	
3.170	6.761E-04	1.062E-04	5.310E-05	-4.275	-0.325	
3.180	6.607E-04	1.087E-04	5.434E-05	-4.265	-0.325	
3.190	6.457E-04	1.112E-04	5.560E-05	-4.255	-0.325	
3.200	6.310E-04	1.138E-04	5.690E-05	-4.245	-0.325	
3.210	6.166E-04	1.164E-04	5.822E-05	-4.235	-0.325	
3.220	6.026E-04	1.192E-04	5.958E-05	-4.225	-0.325	
3.230	5.888E-04	1.219E-04	6.097E-05	-4.215	-0.325	
3.240	5.754E-04	1.248E-04	6.239E-05	-4.205	-0.325	
3.250	5.623E-04	1.277E-04	6.384E-05	-4.195	-0.325	
3.260	5.495E-04	1.307E-04	6.533E-05	-4.185	-0.325	
3.270	5.370E-04	1.337E-04	6.685E-05	-4.175	-0.325	
3.280	5.248E-04	1.368E-04	6.840E-05	-4.165	-0.325	
3.290	5.129E-04	1.400E-04	7.000E-05	-4.155	-0.325	
3.300	5.012E-04	1.433E-04	7.163E-05	-4.145	-0.325	
3.310	4.898E-04	1.466E-04	7.330E-05	-4.135	-0.325	
3.320	4.786E-04	1.500E-04	7.500E-05	-4.125	-0.325	
3.330	4.677E-04	1.535E-04	7.675E-05	-4.115	-0.325	
3.340	4.571E-04	1.571E-04	7.854E-05	-4.105	-0.325	
3.350	4.467E-04	1.607E-04	8.037E-05	-4.095	-0.325	
3.360	4.365E-04	1.645E-04	8.224E-05	-4.085	-0.325	
3.370	4.266E-04	1.683E-04	8.415E-05	-4.075	-0.325	
3.380	4.169E-04	1.722E-04	8.611E-05	-4.065	-0.325	
3.390	4.074E-04	1.762E-04	8.812E-05	-4.055	-0.325	

Abbildung 1: Auszug aus der Liste des Fortran Programmes - Extra I -  
zur Berechnung der Anionenkonzentration des Chelatbildners

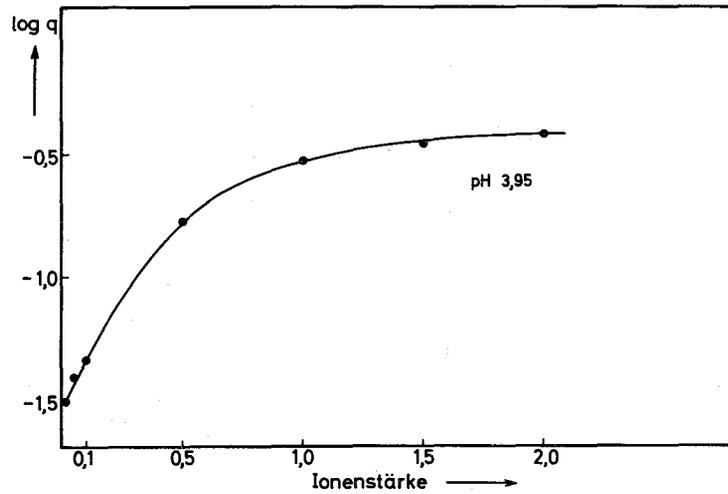


Abbildung 2: Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Ionenstärke ( $\text{Am}^{3+}$  + 0,1m HBTA/ $\text{CHCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ )

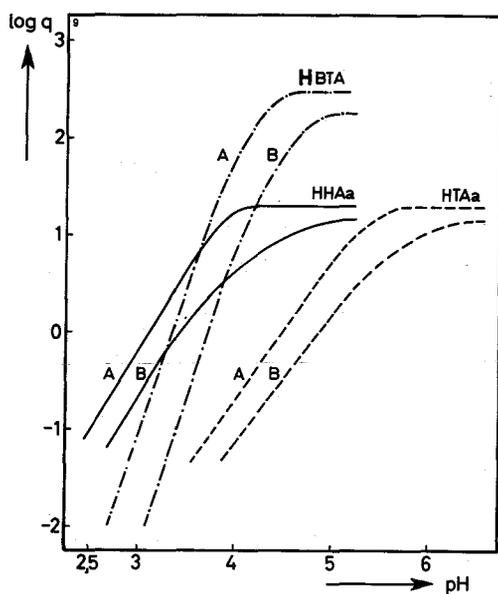


Abbildung 3: Vergleich der Extraktionskurven von  $\text{Am}^{3+}$  mit HBTA, HHAa und HTAa (0,5m) bei zwei Ionenstärken (A:  $\mu = 1,0$ ; B:  $\mu = 0,1$ ;  $\text{CHCl}_3$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

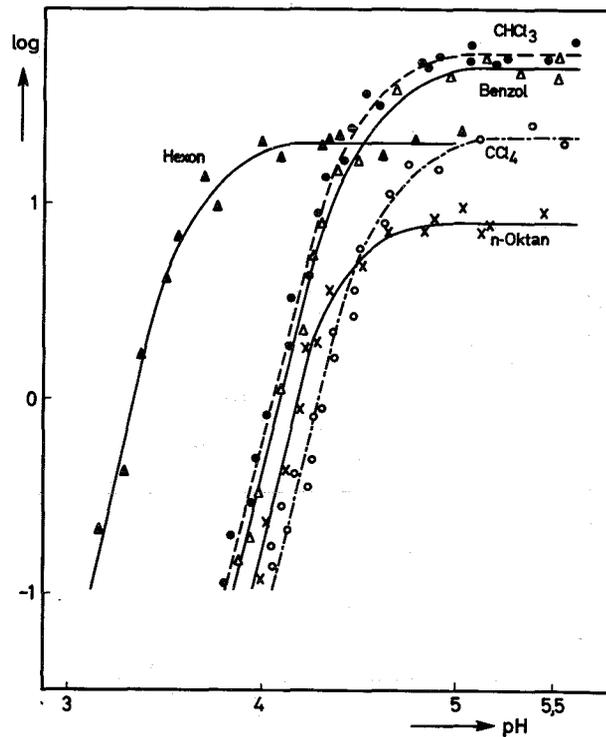


Abbildung 4: Die Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit 0,1m HTTA unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel als organische Phase ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

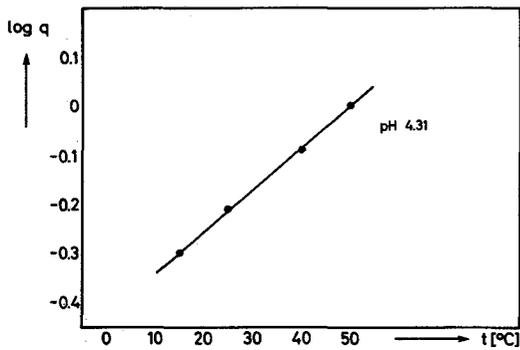


Abbildung 5: Die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Temperatur ( $\text{Am}^{3+}$  + 0,1m HBTA/ $\text{CHCl}_3$ ;  $\mu = 0,1$ )

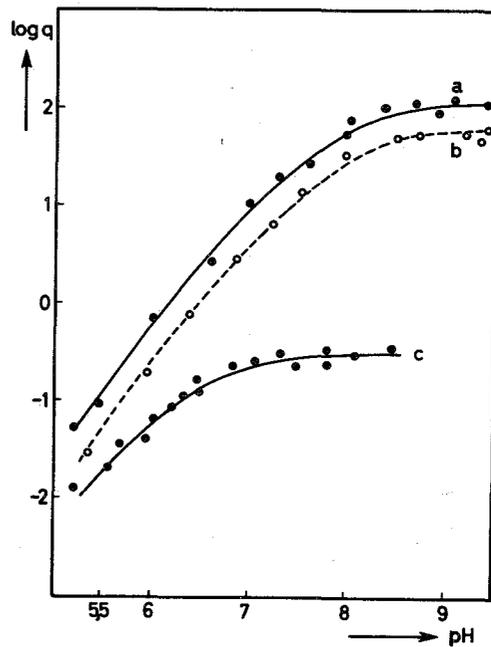


Abbildung 6: Die Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit 0,5m HDBM (a), HBAA (b) und HAA (c)/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

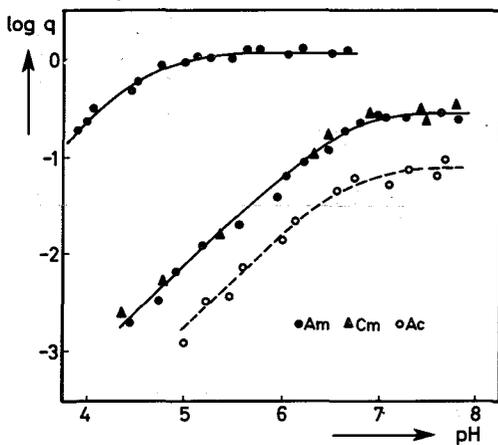


Abbildung 7: Die Extraktion von  $\text{Ac}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  mit 0,5m HAA. Die oberste Kurve zeigt die Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit reinem HAA. ( $\text{CHCl}_3$ ;  $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

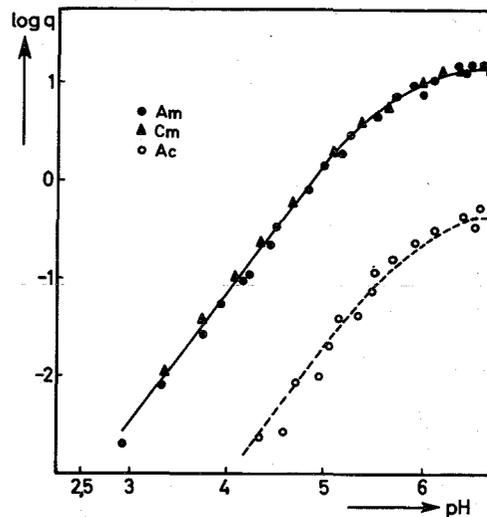


Abbildung 8: Die Extraktion von  $\text{Ac}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$  und  $\text{Cm}^{3+}$  mit 0,5m HTAA/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

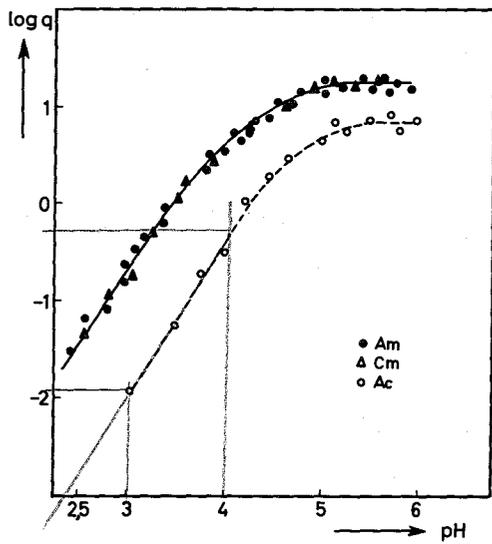


Abbildung 9: Die Extraktion von Ac<sup>3+</sup>, Am<sup>3+</sup> und Cm<sup>3+</sup> mit 0,5m HHAa/CHCl<sub>3</sub> ( $\mu = 0,1$ ; 25°C)

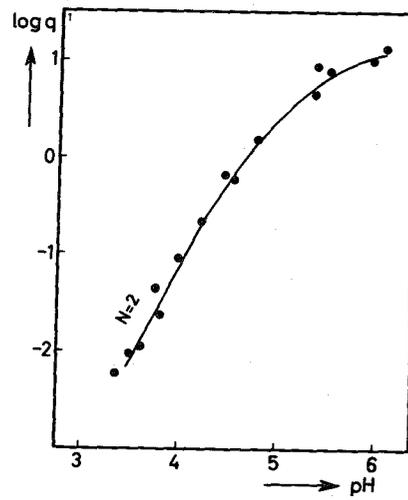


Abbildung 10: Die Extraktion von Ac<sup>3+</sup> mit 0,5m HFPA/CHCl<sub>3</sub> ( $\mu = 0,1$ ; 25°C)

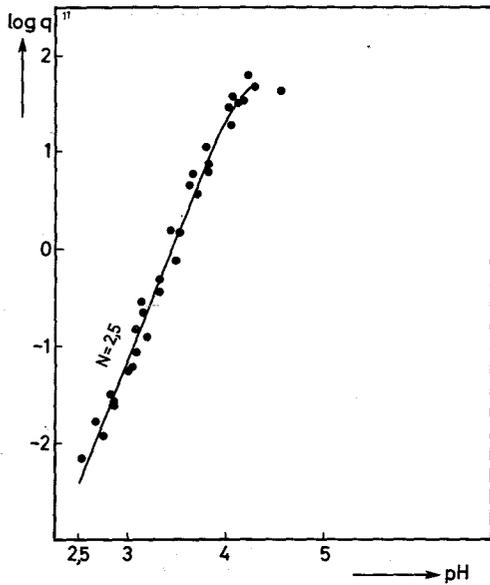


Abbildung 11: Die Extraktion von Am<sup>3+</sup> mit 0,5m HFPA/CHCl<sub>3</sub> ( $\mu = 0,1$ ; 25°C)

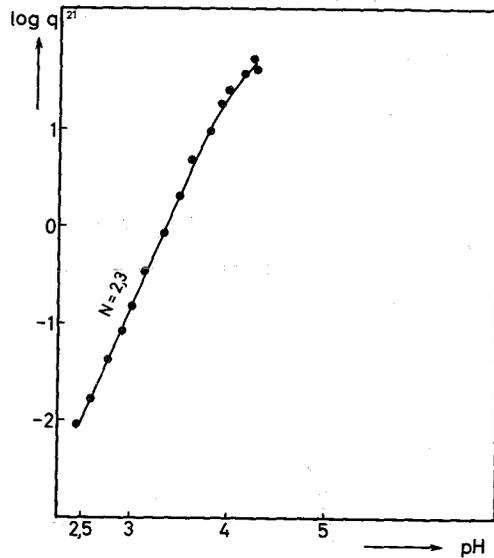


Abbildung 12: Die Extraktion von Cm<sup>3+</sup> mit 0,5m HFPA/CHCl<sub>3</sub> ( $\mu = 0,1$ ; 25°C)

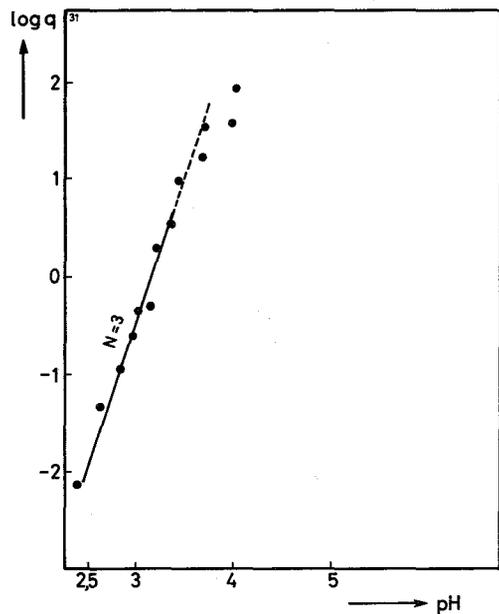


Abbildung 13: Die Extraktion von  $Cf^{3+}$  mit 0,5m HFTA/ $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ C$ )

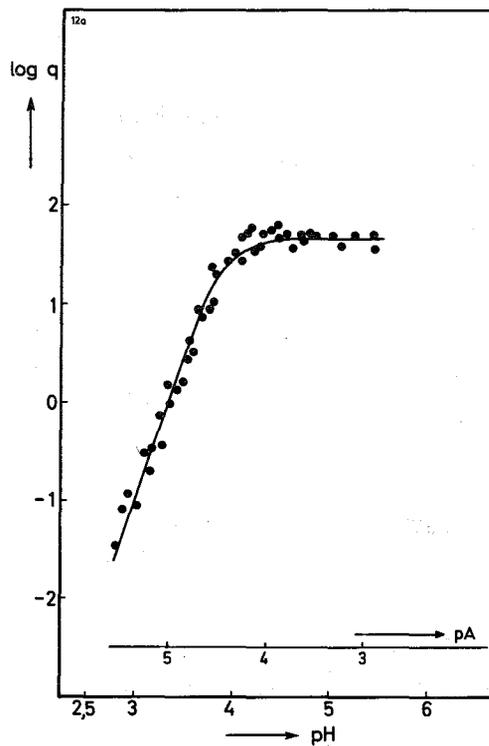


Abbildung 14: Die Extraktion von  $Am^{3+}$  mit 0,5m HFTA/ $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ C$ )

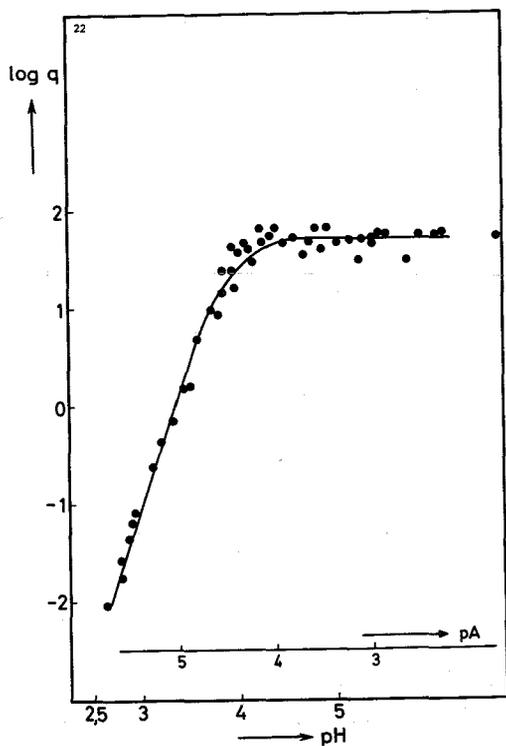


Abbildung 15: Die Extraktion von  $Cm^{3+}$  mit 0,5m HFTA/ $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ C$ )

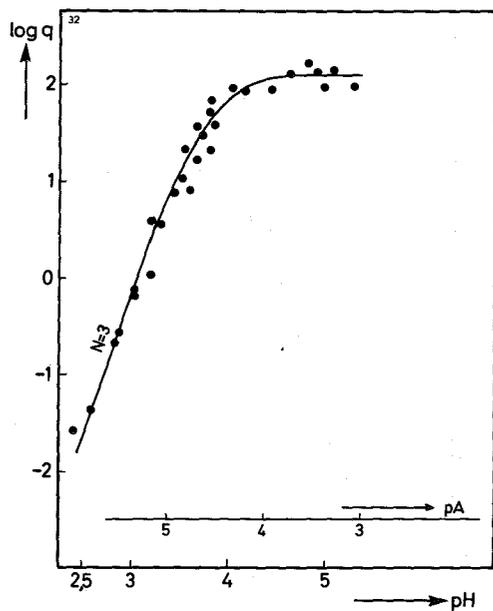


Abbildung 16: Die Extraktion von  $Cf^{3+}$  mit 0,5m HTTA/ $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ C$ )

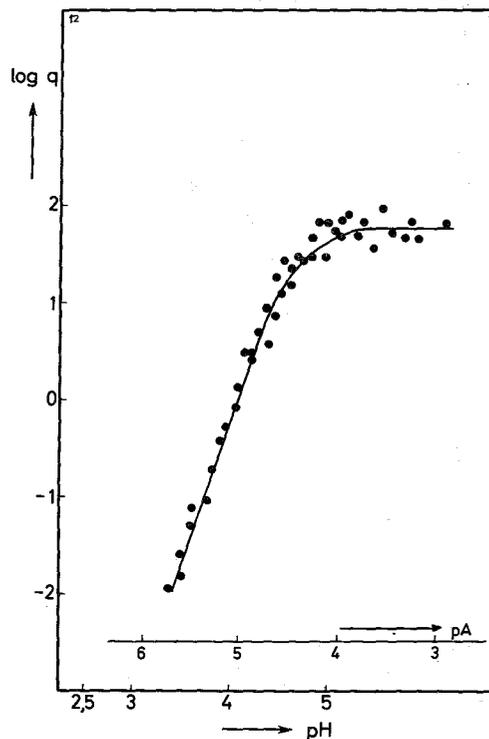


Abbildung 17: Die Extraktion von  $Am^{3+}$  mit 0,1m HTTA/ $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ C$ )

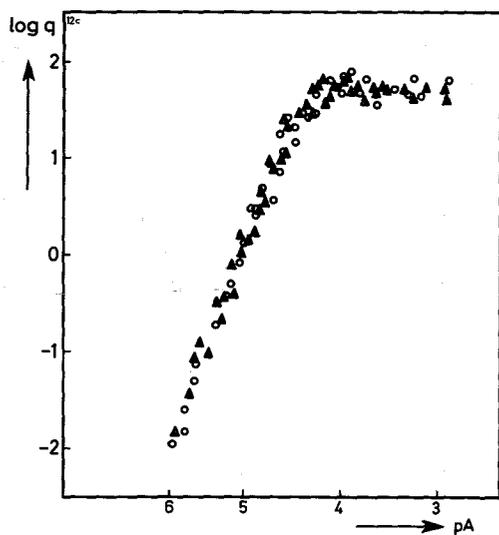


Abbildung 18: Vergleich der Verteilungskoeffizienten bei der Extraktion von  $Am^{3+}$  mit 0,1 und 0,5m HTTA/ $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ C$ )

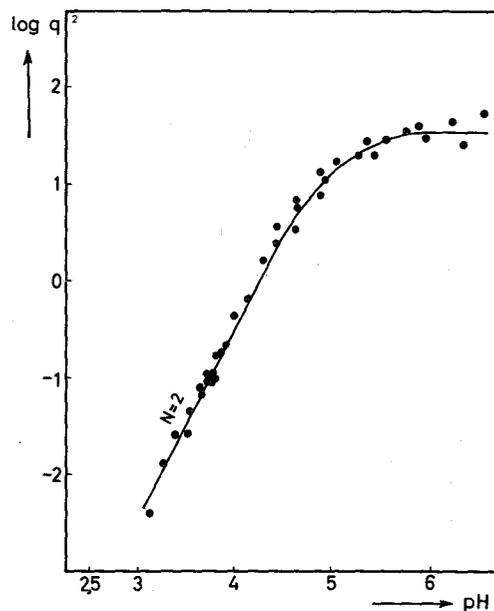


Abbildung 19: Die Extraktion von  $Ac^{3+}$  mit 0,5m HTTA/ $CHCl_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ C$ )

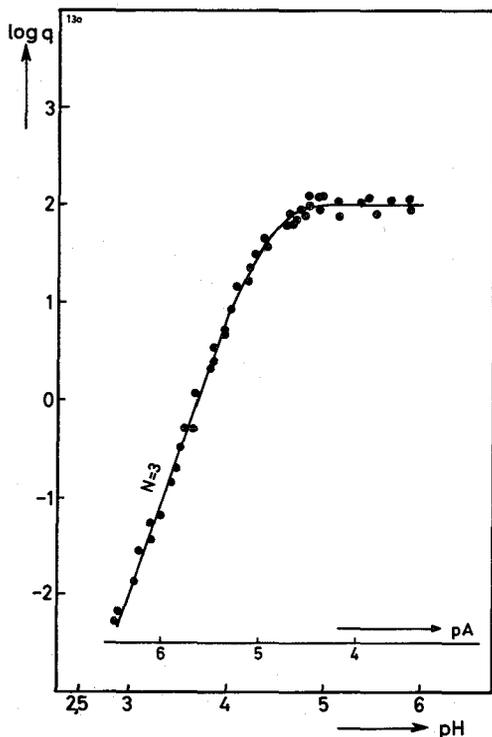


Abbildung 20: Die Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit 0,5m HBTA/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

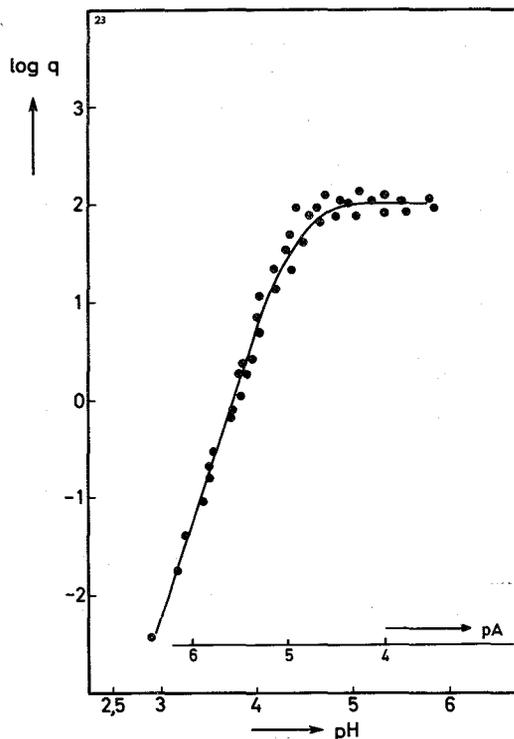


Abbildung 21: Die Extraktion von  $\text{Cm}^{3+}$  mit 0,5m HBTA/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

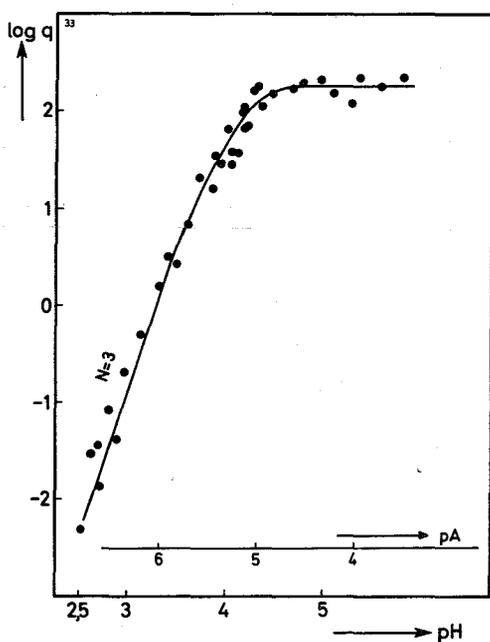


Abbildung 22: Die Extraktion von  $\text{Cf}^{3+}$  mit 0,5m HBTA/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

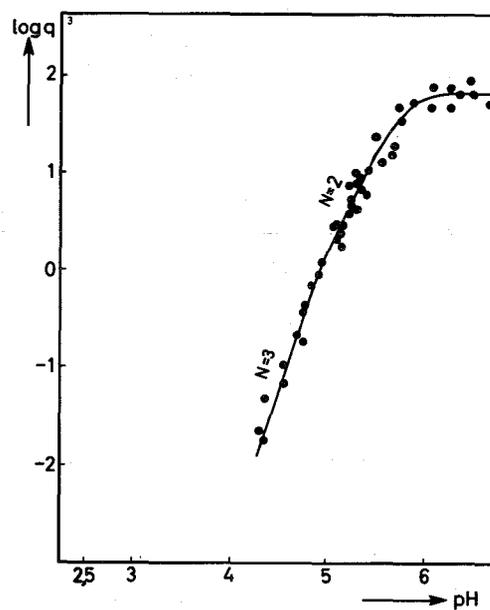


Abbildung 23: Die Extraktion von  $\text{Ac}^{3+}$  mit 0,5m HBTA/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

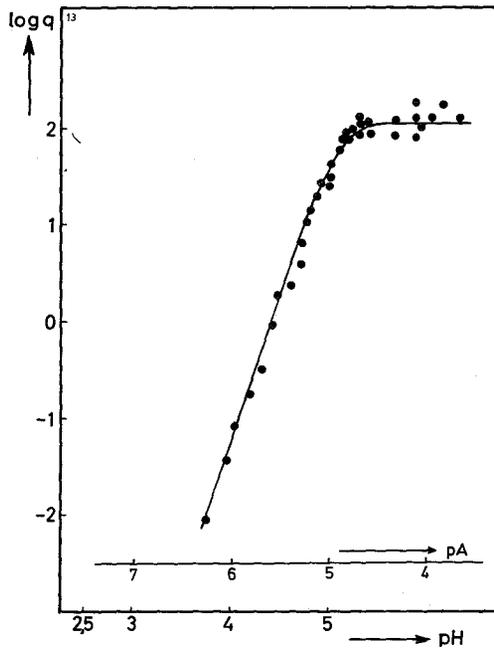


Abbildung 24: Die Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit 0,1m HBTA/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

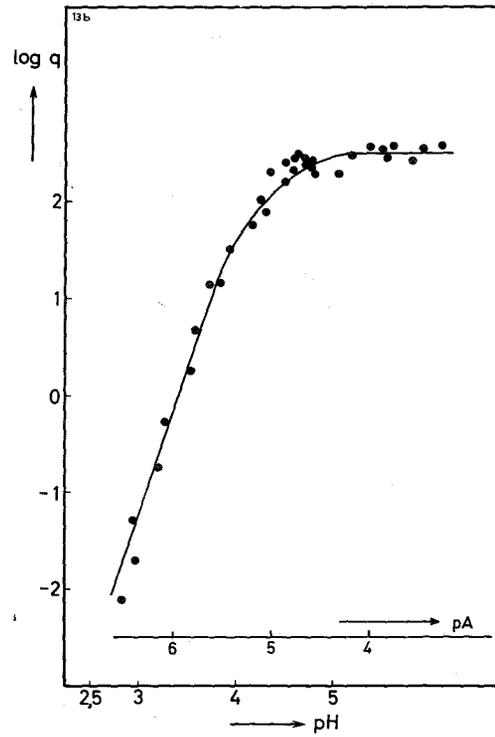


Abbildung 25: Die Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit 0,5m HBTA bei der Ionenstärke  $\mu = 1,0/\text{CHCl}_3$  ( $25^\circ\text{C}$ )

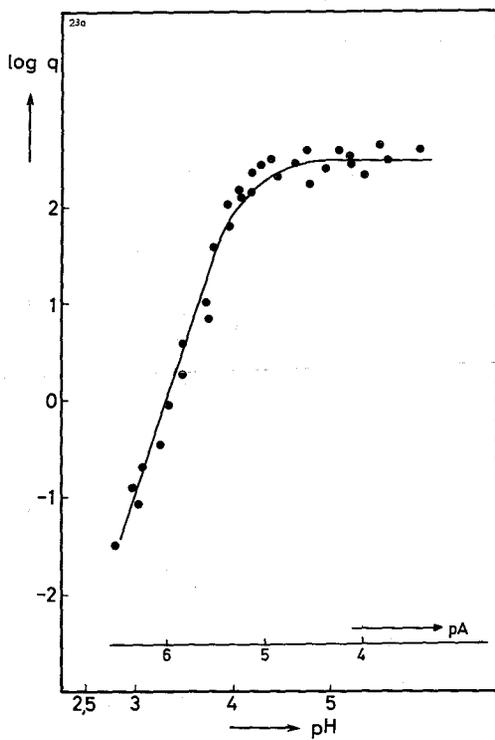


Abbildung 26: Die Extraktion von  $\text{Cm}^{3+}$  mit 0,5m HBTA bei der Ionenstärke  $\mu = 1,0/\text{CHCl}_3$  ( $25^\circ\text{C}$ )

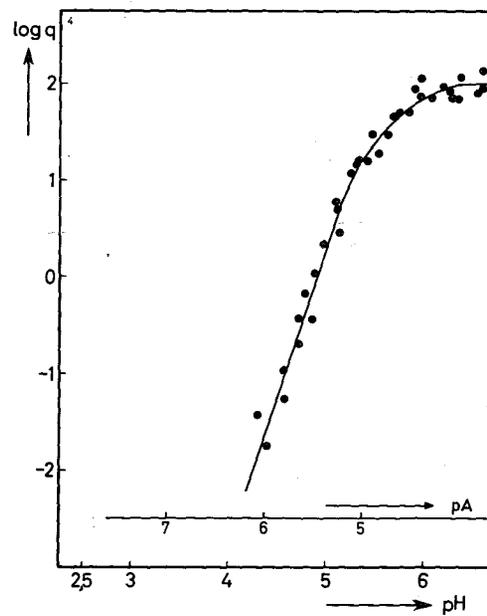


Abbildung 27: Die Extraktion von  $\text{Ac}^{3+}$  mit 0,5m HNTA/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

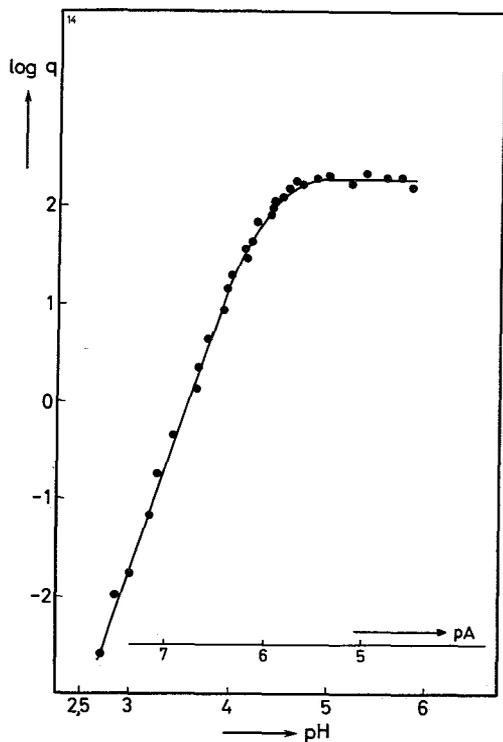


Abbildung 28: Die Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit 0,5m HNTA/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

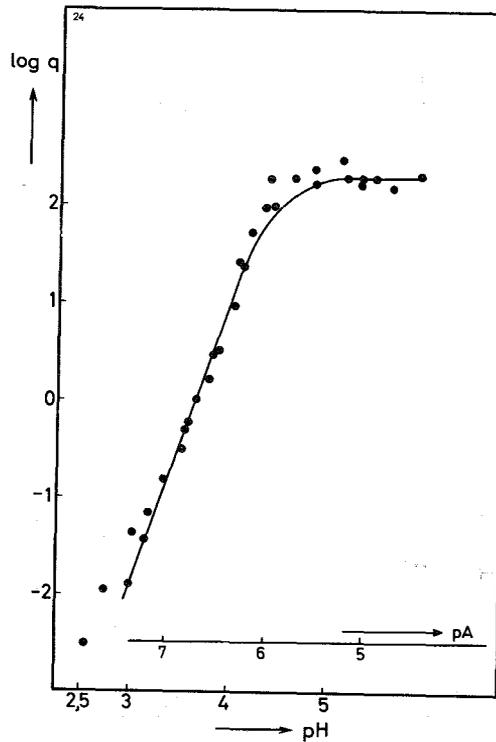


Abbildung 29: Die Extraktion von  $\text{Cm}^{3+}$  mit 0,5m HNTA/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

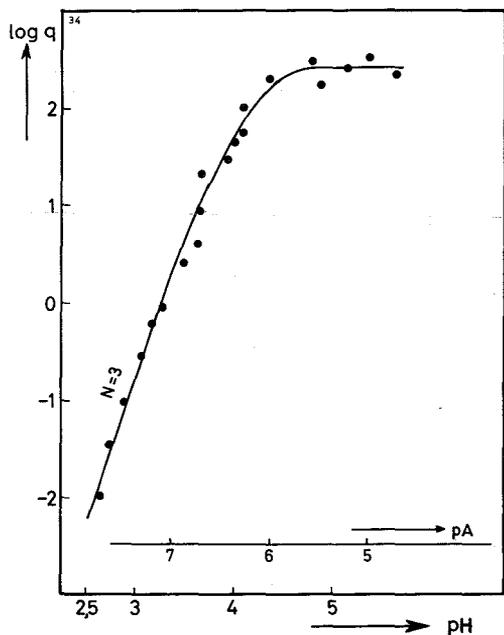


Abbildung 30: Die Extraktion von  $\text{Cf}^{3+}$  mit 0,5m HNTA/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

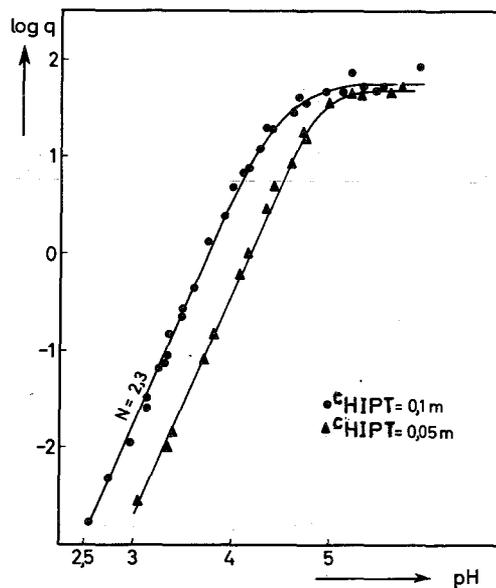


Abbildung 31: Die Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit 0,1m und 0,05m HIPT ohne Träger/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

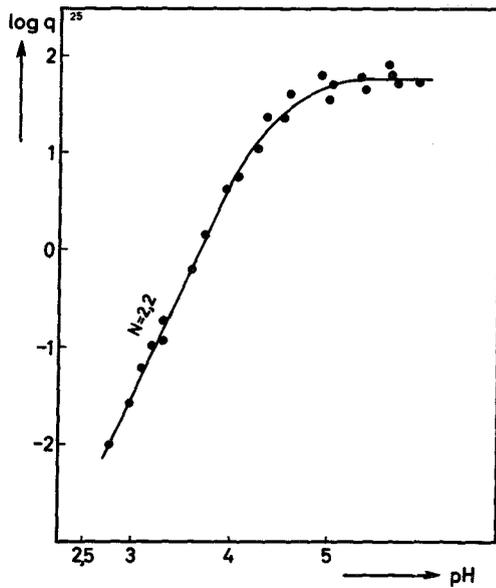


Abbildung 32: Die Extraktion von  $\text{Cm}^{3+}$  mit 0,1m HIPT ohne Träger/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

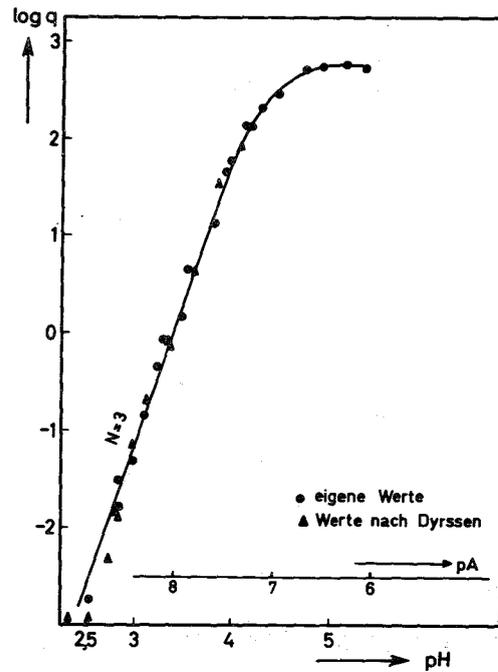


Abbildung 33: Die Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit 0,1m HIPT mit Träger ( $10^{-5}\text{m Y}^{3+}$ ). Die Werte von Dyrssen nach (7) wurden mit eingezeichnet/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

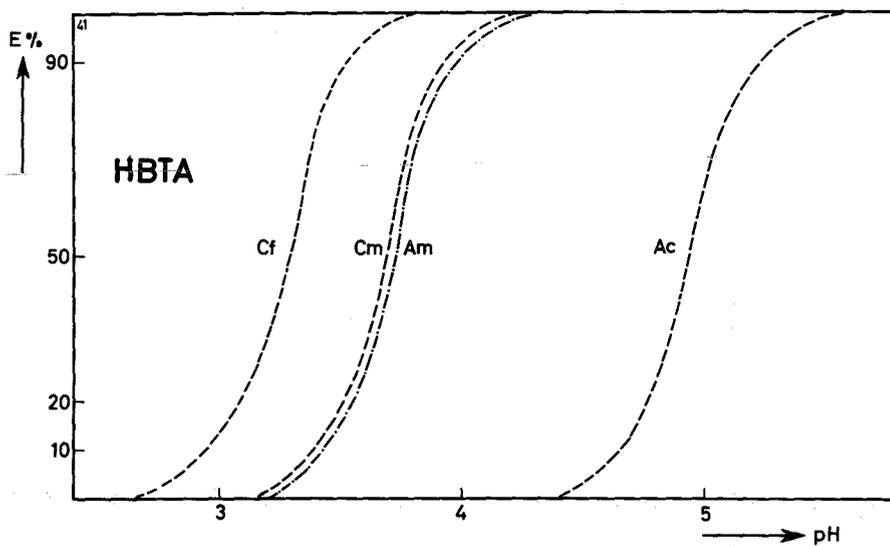


Abbildung 34: Die Abhängigkeit der extrahierten Metallmenge in Prozent vom pH-Wert (0,5m HBTA/ $\text{CHCl}_3$ ;  $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

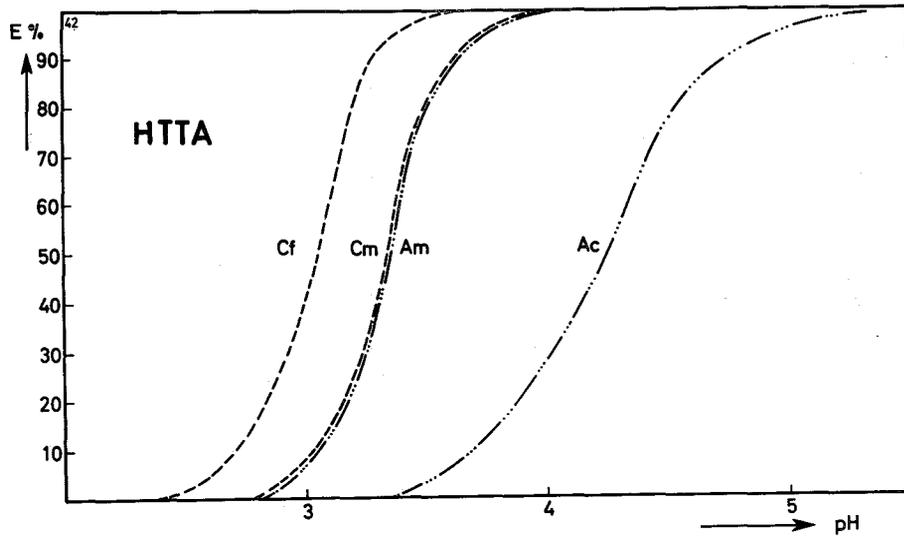


Abbildung 35: Die Abhängigkeit der extrahierten Metallmenge in Prozent vom pH-Wert (0,5m HTTA/ $\text{CHCl}_3$ ;  $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

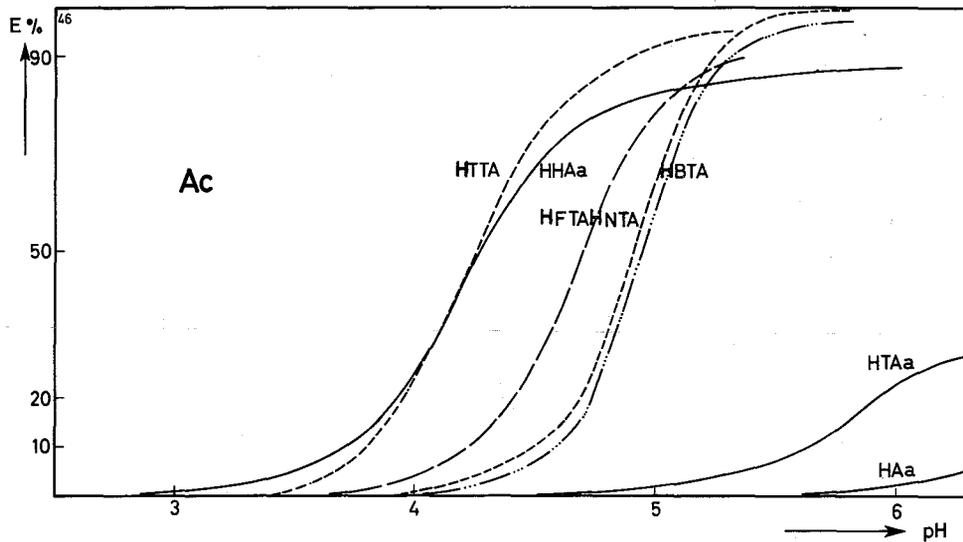


Abbildung 36: Die Abhängigkeit der extrahierten Metallmenge in Prozent vom pH-Wert bei der Extraktion von  $\text{Ac}^{3+}$  mit allen verwendeten Chelatbildnern (0,5m Chelatbildner/ $\text{CHCl}_3$ ;  $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

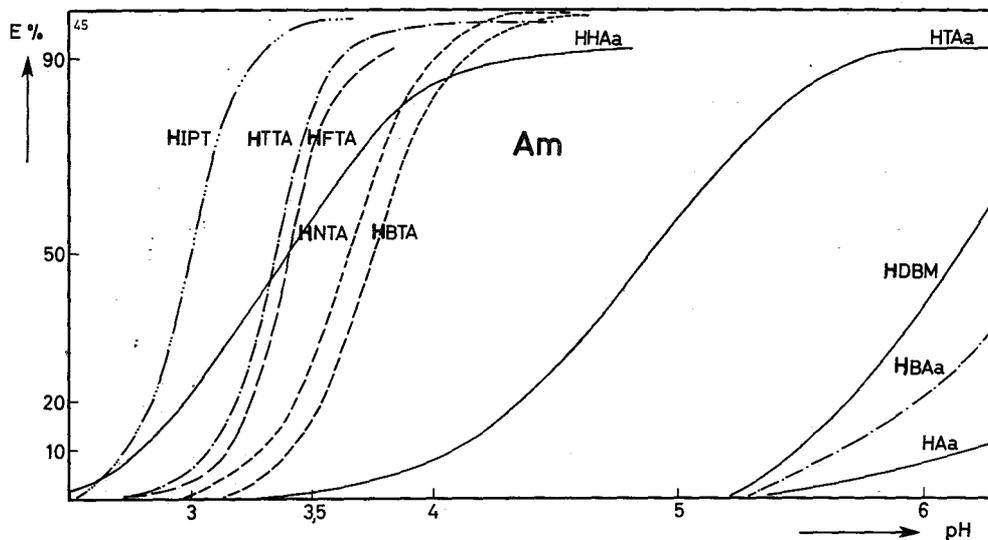


Abbildung 37: Die Abhängigkeit des extrahierten Metallmenge in Prozent vom pH-Wert bei der Extraktion von Am<sup>3+</sup> mit allen verwendeten Chelatbildnern (0,5m Chelatbildner/CHCl<sub>3</sub>;  $\mu = 0,1$ ; 25°C)

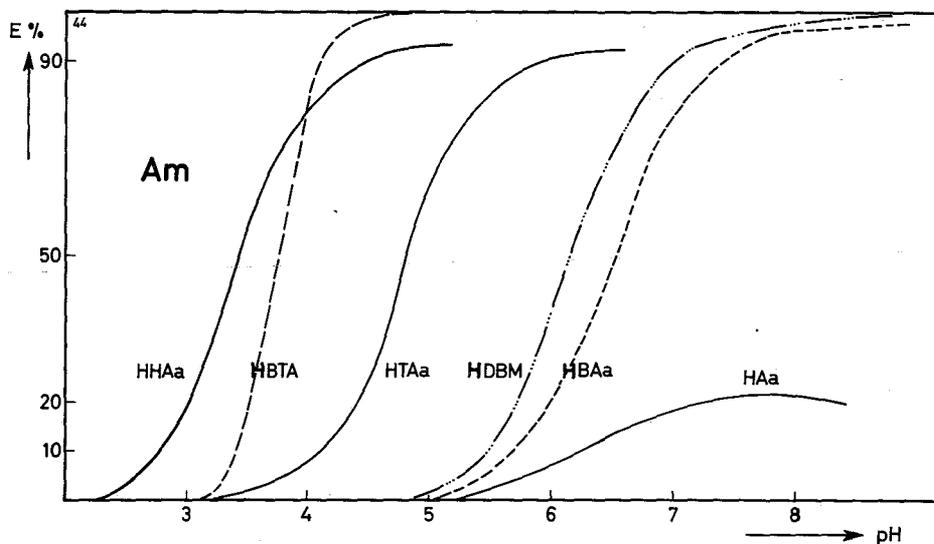


Abbildung 38: Die Abhängigkeit der extrahierten Metallmenge in Prozent vom pH-Wert bei der Extraktion von Am<sup>3+</sup> mit den verwendeten Chelatbildnern bei größerem pH-Maßstab (0,5m Chelatbildner/CHCl<sub>3</sub>;  $\mu = 0,1$ ; 25°C)

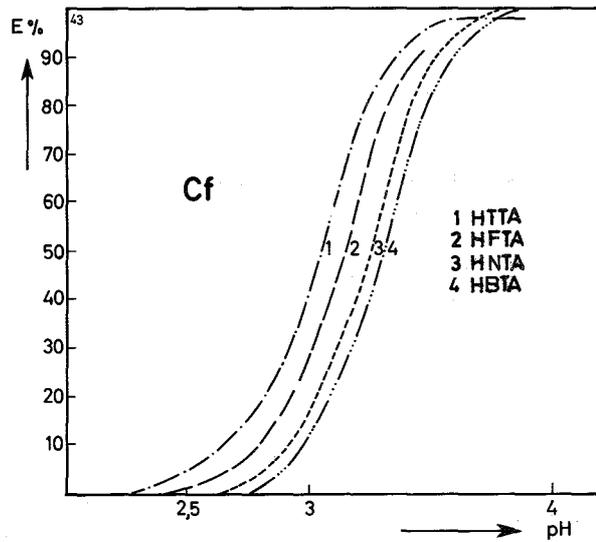


Abbildung 39: Die Abhängigkeit der extrahierten Metallmenge vom pH-Wert bei der Extraktion von  $\text{Cf}^{3+}$  mit den verwendeten Chelatbildnern (0,5m Chelatbildner/ $\text{CHCl}_3$ ;  $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

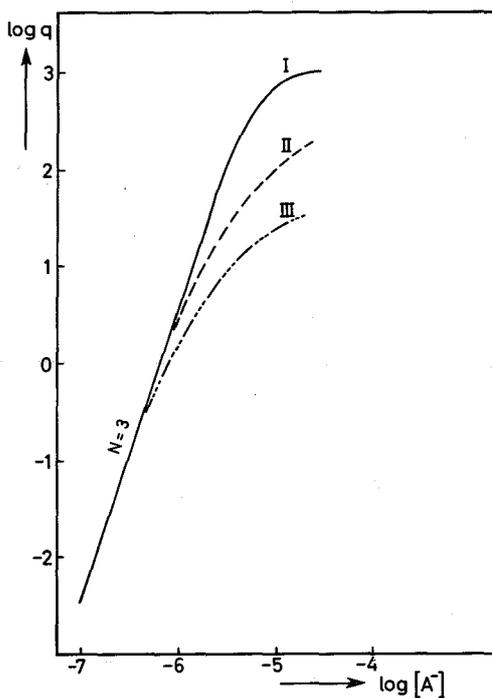


Abbildung 40: Hypothetische Extraktionskurven ( $\lambda_N = 10^3$ ;  $\beta_1 = 10^5$ ;  $\beta_2 = 10^{10}$ ;  $\beta_3 = 10^{15}$ ). Es bilden sich nur  $\text{ML}_3$  (I),  $\text{ML}_3$  und  $\text{ML}_2^+$  (II),  $\text{ML}_3$ ,  $\text{ML}_2^+$  und  $\text{ML}^{2+}$  (III)

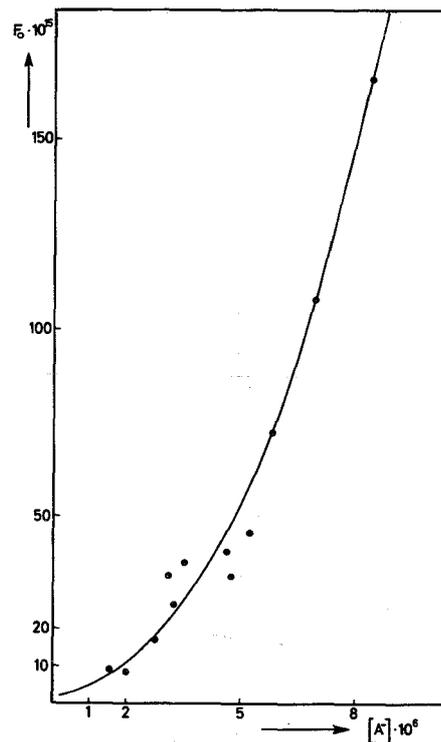


Abbildung 41: Grafische Ermittlung der Stabilitätskonstanten ( $\text{Am}^{3+} + 0,5\text{m HTTA}$ )

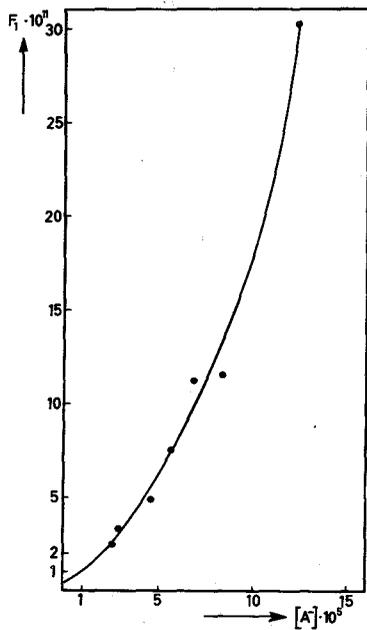


Abbildung 42: Grafische Ermittlung der Stabilitätskonstanten: Bestimmung von  $\beta_1$  ( $\text{Am}^{3+}$  + 0,5m HTTA)

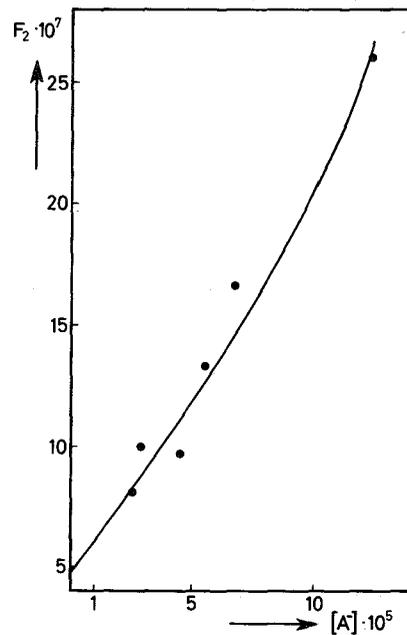


Abbildung 43: Grafische Ermittlung der Stabilitätskonstanten: Bestimmung von  $\beta_2$  ( $\text{Am}^{3+}$  + 0,5m HTTA)

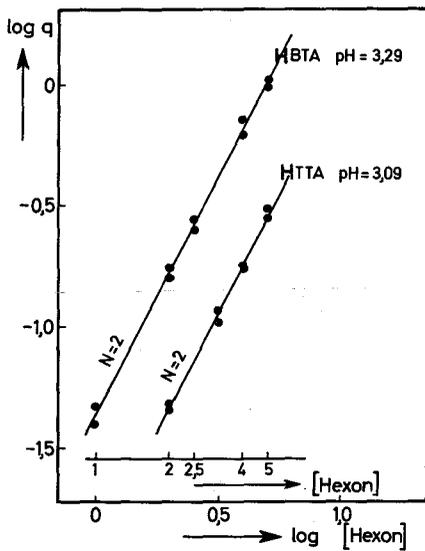


Abbildung 44: Die Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit 0,1m HBTA und 0,1m HTTA bei konstantem pH-Wert und steigender Hexonkonzentration/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

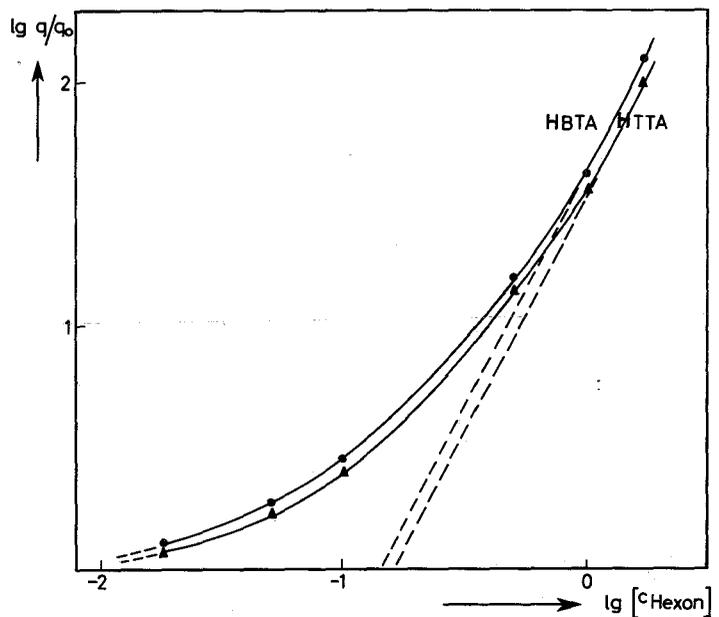


Abbildung 45: Der synergistische Anstieg der Verteilungskoeffizienten bei der Extraktion von  $\text{Am}(\text{BTA})_3$  und  $\text{Am}(\text{TTA})_3$  bei steigender Hexonkonzentration/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 1,0$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

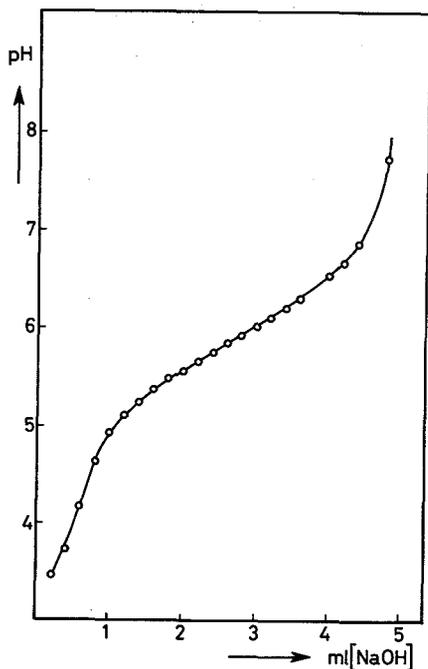


Abbildung 46: Potentiometrische Titration einer  $10^{-2}$  m HFTA-Lösung mit 0,1n NaOH zur Bestimmung des pK-Wertes von HFTA ( $\mu = 0,1$ ;  $25^{\circ}\text{C}$ )

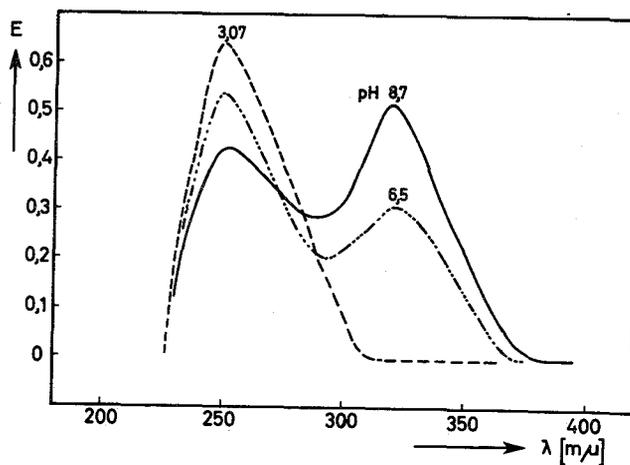


Abbildung 47: UV-Absorptionsspektrum einer  $5 \cdot 10^{-5}$  m HBTA-Lösung bei drei verschiedenen pH-Werten ( $\mu = 0,1$ ;  $25^{\circ}\text{C}$ )

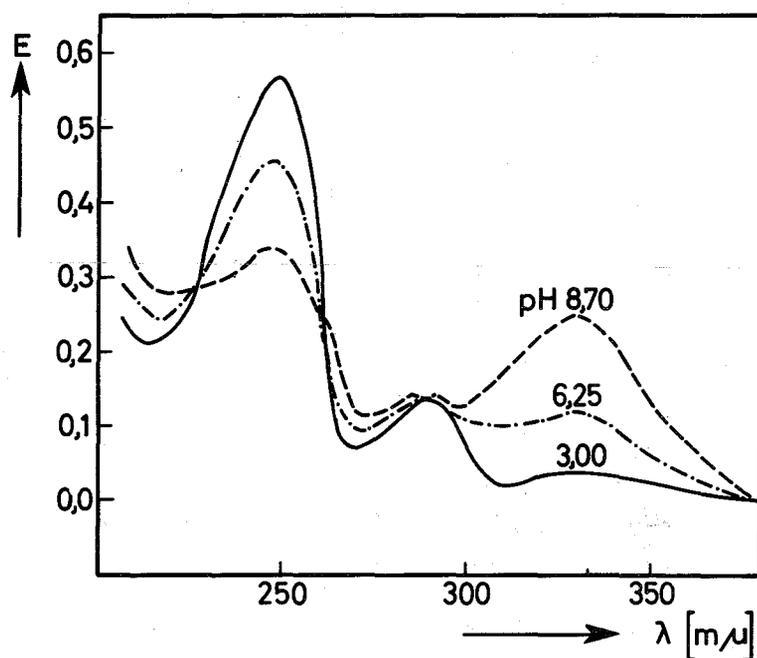


Abbildung 48: UV-Absorptionsspektrum einer  $2 \cdot 10^{-5}$  m HNTA-Lösung bei drei verschiedenen pH-Werten ( $\mu = 0,1$ ;  $25^{\circ}\text{C}$ )

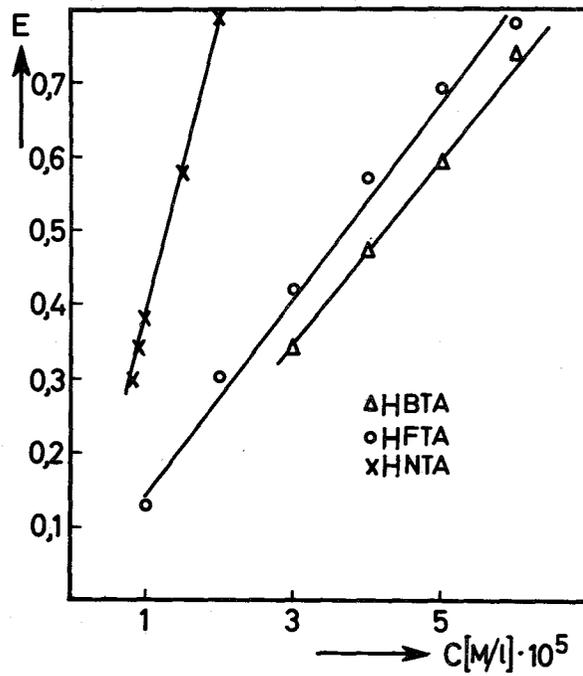


Abbildung 49: Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration der undissoziierten Chelatbildner in Wasser bei den Wellenlängen 248 m $\mu$  (HBTA); 249 m $\mu$  (HNTA) und 281 m $\mu$  (HFTA) ( $\mu = 0,1$ ; 25°C)

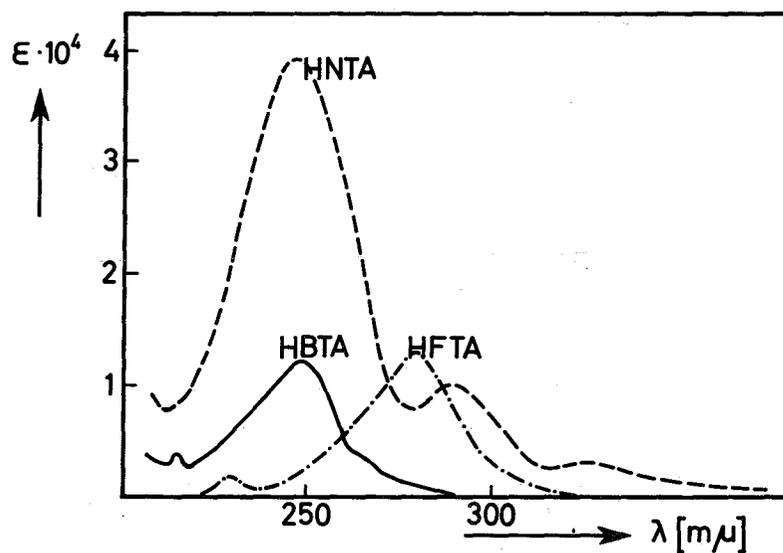


Abbildung 50: Die molaren Extinktionskoeffizienten von HFTA, HBTA und HNTA zwischen 220 und 380 m $\mu$  im undissoziierten Zustand ( $\mu = 0,1$ ; 25°C)

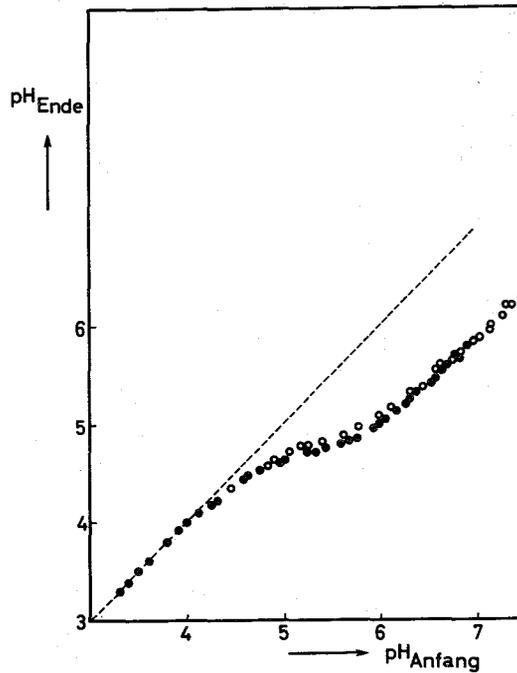


Abbildung 51: Die Änderung des pH-Wertes während der Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit 0,1m HTTA. Geschlossene Kreise gelten für die Hinextraktion, offene für die Rückextraktion/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )

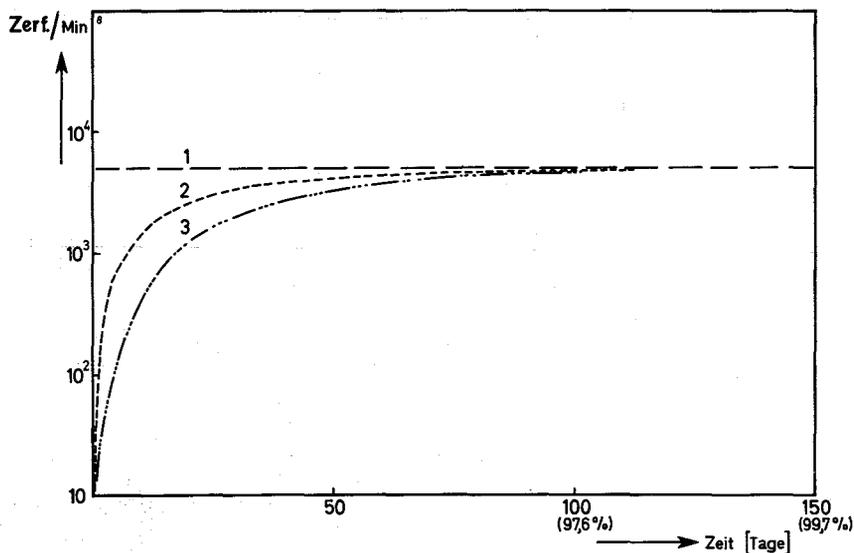


Abbildung 52: Anstieg der Aktivität der Folgeprodukte Th-227 ( $t_{1/2} = 18,2$  d; Kurve 2) und Ra-223 ( $t_{1/2} = 11,6$  d; Kurve 3) in einer frisch abgetrennten reinen Lösung von Ac-227 (Kurve 1: radioaktives Gleichgewicht)

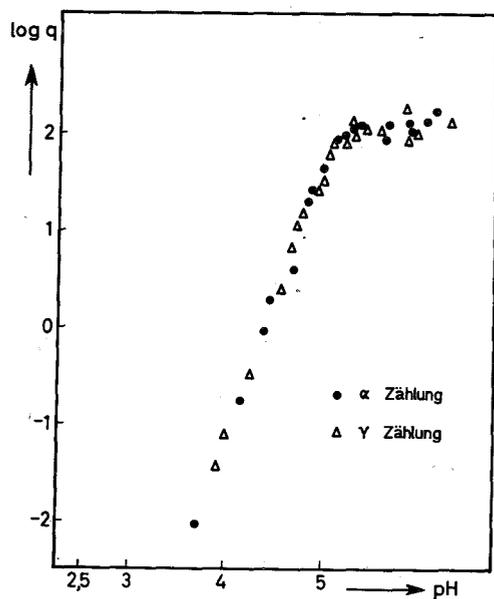


Abbildung 53: Die Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit  $0,1\text{m HBTA}/\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ ). Die Verteilungskoeffizienten wurden teils durch  $\alpha$ - teils durch  $\gamma$ -Zählung bestimmt

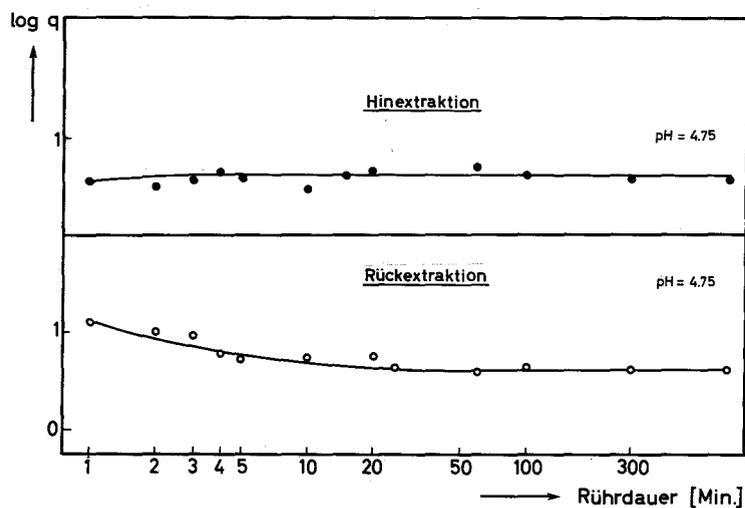


Abbildung 54: Kinetik der Extraktion von  $\text{Am}^{3+}$  mit  $0,1\text{m HBTA}$  für Hin- und Rückextraktion/ $\text{CHCl}_3$  ( $\mu = 0,1$ ;  $25^\circ\text{C}$ )