

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

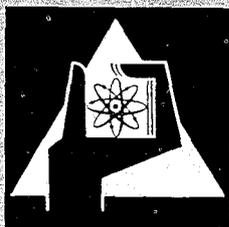
Juni 1968

KFK 765

Institut für Radiochemie

Die Komplexbildung fünf- und sechswertiger
Actinidenelemente mit α -Hydroxykarbonsäuren

J. B. Schaefer



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Juni 1968

K F K 765

DIE KOMPLEXBILDUNG FÜNF- UND SECHSWERTIGER ACTINIDENELEMENTE MIT
 α -HYDROXYKARBONSÄUREN

von

Joachim B. Schaefer

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Zusammenfassung

Auf spektralphotometrischem und potentiometrischem Weg wurde die Komplexreaktion des fünfwertigen Neptuniums sowie des sechswertigen Urans und Plutoniums mit α -Hydroxy-n-karbonsäuren untersucht. Der Anwendungsbereich der spektralphotometrischen Methode wurde hinsichtlich der Auflösung des Spektralphotometers, der Autoradiolyse sowie der Hydrolyse der Metallionen abgegrenzt.

- 1) Die intensiven Absorptionsbanden des Np(V) und Pu(VI), die für die freien hydratisierten Kationen bei 9804 Å und 8306 Å liegen, sind in Komplexverbindungen bis zu 100 Å nach höheren Wellenlängen verschoben. Die Konzentration sowohl des freien Kations als auch der komplexen Verbindung läßt sich aus dem zugehörigen Absorptionsspektrum berechnen. Die Kombination beider Meßdaten führt zu den Komplexstabilitätskonstanten. Mit Hilfe der elektronischen Datenverarbeitung wird aus Gründen der Zeitersparnis und der größeren Genauigkeit die Anwendung dieser Methode in weiterem Umfang ermöglicht.
- 2) Zur quantitativen Messung der 8306 Å-Extinktion des Pu(VI) ist eine Spaltbreite von $0,15 \pm 0,01$ mm einzuhalten, womit der Fehler der Konzentrationsbestimmung etwa $\pm 2\%$ beträgt.
- 3) Mit Essigsäure bildet sowohl U(VI) als auch Pu(VI) Komplexe mit maximal drei Liganden Anionen pro Metallion. Die α -Hydroxykarbonsäuren ergeben dagegen nur 1:1- und 1:2-Komplexe, deren Stabilitätskonstanten ca. 30% größer sind als die der Acetatkomplexe. Daraus ist auf eine chelatartige Bindung unter Beteiligung der Hydroxylgruppe zu schließen.
- 4) Fünfwertiges Neptunium ergibt entsprechend der einen positiven Ladung des NpO_2^+ -Ions nur 1:1-Komplexe.
- 5) Die Hydrolysenreaktion des Pu(VI) und Np(V) kann ebenso wie die Komplexbildungsreaktion spektralphotometrisch verfolgt werden. In beiden Fällen besteht der erste Reaktionsschritt in der Anlagerung eines OH^- -Ions, damit verläuft die Pu(V)-Hydrolyse einfacher als die schon in der ersten Stufe polynukleare U(VI)-Hydrolyse.

6) Die spektralphotometrische Methode kann bei Pu(VI) und Np(V) wahrscheinlich generell zur Aufklärung von Komplexgleichgewichten herangezogen werden, da in allen bisher bekannten Fällen (Hydroxyde, Karbonsäuren, Hydroxykarbonsäuren, Pyridinkarbonsäuren, β -Diketone) eine Verschiebung der Hauptabsorptionslinie auftrat.

7) Die Stabilitätskonstanten der untersuchten Komplexverbindungen sind ($T = 25,0^\circ\text{C}$):

Säure	$K_D \cdot 10^{-4}$	Np(V)		Pu(VI)		U(VI)	
		β_1	β_1	β_2	β_1	β_2	
Essigsäure							
$\mu = 0,1$	0,258	32					
$\mu = 1$	0,264						
Glykolsäure							
$\mu = 0,1$	2,245	56	267	6110	370	-	
Milchsäure							
$\mu = 0,1$	1,68	42	694	12120	470	$4,6 \cdot 10^4$	
α -Hydroxy-n-buttersäure							
$\mu = 0,1$	2,02	39	953	34450	530	$4,7 \cdot 10^4$	
α -Hydroxy-n-valeriansäure							
$\mu = 0,1$	1,78	42	834	26000	630	$2,8 \cdot 10^4$	
α -Hydroxy-n-capronsäure							
$\mu = 0,1$	2,09	85	1136	36640	800	-	

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Problemstellung	1
1.2. Die komplexchemischen Eigenschaften der Actiniden- dioxokationen	1
1.3. Die α -Hydroxykarbonsäuren als Komplexbildner	3
1.4. Die spektralphotometrische Methode zur Untersuchung von Komplexgleichgewichten	4
2. Ergebnisse	6
2.1. Die quantitative spektralphotometrische Bestimmung von Pu(VI) und Np(V)	6
2.2. Bestimmung der Dissoziationskonstanten der α -Hydroxykarbonsäuren	10
2.3. Acetatokomplexe des sechswertigen Plutoniums	11
2.4. Stabilitätskonstanten im System der Pu(VI)/Glykolsäure bei verschiedenen Plutoniumkonzentrationen	13
2.5. Stabilitätskonstanten der höheren Pu(VI)/ α -Hydroxy- karbonate	15
2.6. Stabilitätskonstanten der Np(V)- α -Hydroxykarbonate	16
2.7. Spektralphotometrische Untersuchung der Hydrolyse von Np(V) und Pu(VI)	18
2.8. Potentiometrische Bestimmung der Stabilitätskonstanten von U(VI)-Hydroxykarbonaten	20
2.9. Präparative Darstellung der U(VI)-, Np(V)- und Pu(VI)- α -Hydroxy-n-caprylate	21
3. Berechnungsmethoden	23
3.1. Säuredissoziationskonstanten	23
3.2. Berechnung der Stabilitätskonstanten aus spektral- photometrischen Messungen	23
3.3. Berechnung der Stabilitätskonstanten aus potentio- metrischen Messungen	26
3.4. Berechnung der Hydrolysenkonstanten	28
4. Diskussion	30
5. Experimentelles	32
5.1. Ausgangssubstanzen	32
5.2. Meßgeräte	33
5.3. Spektralphotometrische Titration	33
5.4. Potentiometrische Titration	34
5.5. Präparative Darstellung der α -Hydroxycaprylate	34
6. Spezielle Einrichtungen von Glove-Boxen für die spektralphotometrische Titration radioaktiver Elemente	35
7. Abbildungen und Tabellen	37
8. Literaturzusammenstellung	61

1. Einleitung

1.1. Problemstellung

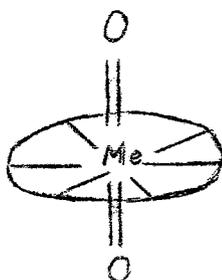
Die Wertigkeitsstufen fünf und sechs der Transuranelemente wurden bisher weniger gut untersucht als die Wertigkeitsstufen drei und vier, weil erstere unbeständiger und von geringerer Bedeutung in der Kerntechnik sind. In neuerer Zeit wird, bedingt durch die eigentümliche Zusammensetzung ihrer hydratisierten Ionen und den sich daraus ergebenden Besonderheiten des chemischen Verhaltens diesen Wertigkeitsstufen größeres Interesse entgegengebracht.

Die vorliegende Arbeit hatte die Untersuchung der Komplexe fünf- und sechswertiger Actiniden mit einfachen zweizähligen Liganden zum Ziel. Es wird darin über die Stabilität der verschiedenen Verbindungen zwischen Uran(VI), Plutonium(VI) sowie Neptunium(V) und den α -Hydroxykarbonsäuren berichtet.

Mit dem chemischen Ziel der Arbeit war die Aufgabe verbunden, die Methodik quantitativer Spektralphotometrie für Np(V) und Pu(VI) auszuarbeiten. Weiterhin sollte klargestellt werden, mit welcher Genauigkeit die spektralphotometrische Untersuchung von Komplex- und Chelatgleichgewichten beider Ionen erfolgen kann.

1.2. Die komplexchemischen Eigenschaften der Actinidendioxokationen

Feste Uran-Sauerstoffverbindungen haben acht Sauerstoffatome in der ersten Koordinationssphäre, zwei in einem Abstand von $1,9 \text{ \AA}$ und sechs in $2,29 \text{ \AA}$ (1). Im Kristallgitter ist somit eine zusammengehörende Atomgruppe UO_2^{++} zu identifizieren. Sowohl in anderen festen Verbindungen als auch in Lösung tritt dieses UO_2^{++} -Ion auf, das unverändert an chemischen Reaktionen teilnimmt, weshalb man ihm den Eigennamen "Uranylion" gegeben hat. Nach der Entdeckung der Transurane stellte sich heraus, daß diese Art anorganischer Molekülkationen keine Besonderheit des Urans, sondern die charakteristische Ionenart aller fünf- und sechswertigen Actiniden mit Ausnahme des Protaktiniums ist. Vom Namen der Stammverbindung wurde für das Molekülion MeO_2^{++} die Bezeichnung "Yl-Gruppe" abgeleitet. Die Yl-Gruppe ist folgendermaßen aufgebaut:



Das Zentralatom und die Yl-Sauerstoffe bilden eine lineare Anordnung. Alle anderen an das Metall gebundenen Ionen oder Moleküle sind symmetrisch auf einer Ebene senkrecht zur Achse O - Me - O angeordnet. Dafür stehen maximal sechs Plätze zur Verfügung.

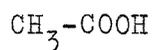
Die formale Ladung der Yl-Ionen ist +1 für fünf- und +2 für sechswertige Elemente. Typische Chelatbildner, wie 8-Hydroxychinolin, Acetylaceton usw., die zwei Koordinationsstellen besetzen und eine Ladung neutralisieren, können daher nicht gleichzeitig die Ladung und die maximale Koordinationszahl absättigen. Meistens wird die koordinative Sättigung durch Anlagerung von neutralen Liganden wie H₂O, manchmal jedoch durch Bildung "solvatisierter" Verbindungen herbeigeführt, die drei Moleküle des zweizähligen Liganden enthalten. Typisch für diese Klasse ist das Uranyloxinat UO₂(OX)₂·HOX (2). Allerdings ergeben nur starke Chelatbildner diese solvatisierten Chelate, während man mit Liganden schwächerer Koordinationskraft lediglich die normalen 1:2-Verbindungen erhält.

Die Yl-Ionenchelate und -komplexe sind stabiler als man für +1 und +2-wertige Zentralionen erwartet. Das wird damit erklärt, daß ein Elektronenzug vom Metall zum Sauerstoff hin auftritt, der eine Polarisierung der Me-O-Bindung zur Folge hat, so daß das Zentralatom positiviert wird und eine größere Ladung aufweist, als dem +1- und +2-wertigen Zustand entspricht.

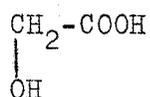
Beim Neptunium und den Actiniden höherer Ordnungszahl tragen nur die 5f-Orbitale zur Bindung bei, während beim Uran sowohl 5f- wie auch 6d-Elektronenbahnen bei der Bildung einer kovalenten Bindung mitwirken können (3), wodurch sich eine größere Stabilität der Uran(VI)-chelate gegenüber den Transuran(VI)-chelaten ergibt.

1.3. Die α -Hydroxykarbonsäuren als Komplexbildner

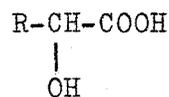
Die Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_3$ lassen sich von den normalen aliphatischen Karbonsäuren ableiten, indem man ein α -ständiges H-Atom gegen eine Hydroxylgruppe austauscht. Die Glykolsäure als Anfangsglied dieser Reihe kann man somit als α -Hydroxyessigsäure bezeichnen:



Essigsäure

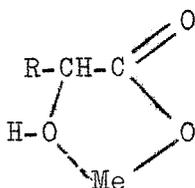


Glykolsäure =
 α -Hydroxyessigsäure



α -Hydroxykarbonsäuren

Die weiteren Glieder entstehen durch Austausch eines H-Atoms gegen geradkettige aliphatische Gruppen C_nH_{2n+1} . Wie die Struktur, so leiten sich auch die Komplexbildungseigenschaften von der Stammsubstanz Essigsäure ab. Durch die Anwesenheit der α -ständigen Hydroxylgruppe wird die Bindungsart geändert, da sie zusammen mit der Karboxylgruppe folgendermaßen an ein Metallkation unter Ausbildung eines Chelatringes angelagert werden kann:



Die Karboxylgruppe betätigt eine Haupt- und die Hydroxylgruppe eine Nebervalenzbindung. An zweiwertige Metalle können daher mindestens zwei Liganden angelagert werden, wobei aufeinanderfolgend 1:1- und 1:2-Verbindungen entstehen.

Mit steigender Zahl der C-Atome werden die Dissoziationskonstanten der α -Hydroxykarbonsäuren kleiner, wie es auch bei den normalen Karbonsäuren der Fall ist. Andererseits nimmt die Chelatstabilität mit abnehmender Säurestärke zu, so daß die Chelate der Reihe $MeO_2(C_nH_{2n-1}O_3)_2$ mit größerem n stabiler werden sollten.

Da die normalen Säuren keinen Chelatring bilden, müssen ihre Komplexverbindungen schwächer sein als die der α -Hydroxysäuren. Den Stabilitätsunterschied zwischen diesen zwei Arten von komplexen Verbindungen liefert der Vergleich zwischen Acetat und Glykolat, der in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wird. Man kann hieraus die Erhöhung der Komplexstabilität durch den Chelatring abschätzen.

1.4. Die spektralphotometrische Methode zur Untersuchung von Komplexgleichgewichten

Zur Untersuchung von Komplexreaktionen steht heutzutage eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, wie z.B. der Kationenaustausch, die Extraktion, die potentiometrische und die spektralphotometrische Titration sowie die präparative Darstellung der komplexen Verbindungen. Für den Fall des Pu(VI) und Np(V) stellt die Spektralphotometrie eine genaue und bequeme Methode (4 - 8) dar, auf die hier näher eingegangen werden soll. Die U(VI)- α -Hydroxykarbonate wurden durch potentiometrische Titration untersucht. Da diese Methode in der Literatur eingehend beschrieben ist (9), wird auf eine weitere Erörterung verzichtet.

Die Absorptionsspektren des Pu(VI) und Np(V) zeigen verschiedene Absorptionslinien (10,11). Zur Untersuchung der Komplexbildung genügt es, sich auf die besonders scharfen und markanten Linien bei 8306 Å für Pu(VI) und bei 9804 Å für Np(V) zu beschränken, welche die Entstehung von Koordinationsverbindungen durch beträchtliche Linienverschiebung deutlich anzeigen (12).

Die Änderung des Pu(VI)-Spektrums bei der aufeinanderfolgenden Bildung einer Serie komplexer Verbindungen nach dem Schema $\text{PuO}_2^{++} \rightarrow \text{PuO}_2\text{L}^+ \rightarrow \text{PuO}_2\text{L}_2 \rightarrow$ usw. soll anhand der Abbildung 1 diskutiert werden.

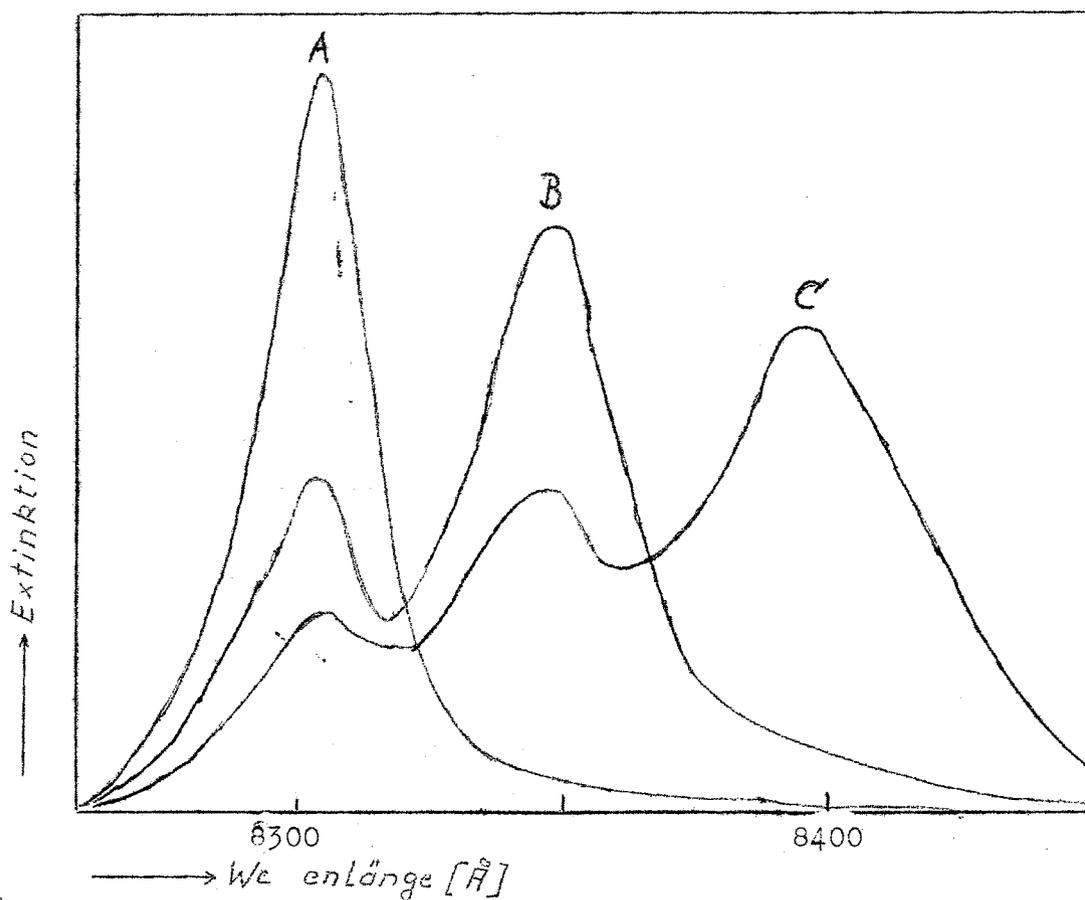


Abb. 1

Die Ausgangslösung (Spektrum A) enthält nur freie Plutonylionen, deren Konzentration der Höhe des 8306 Å-Peaks proportional ist. Zugabe von Komplexbildner bewirkt die Ausbildung eines neuen Peaks bei 8353 Å, welcher der entstandenen Komplexverbindung angehört. Da sich gleichzeitig die Konzentration der freien Metallionen verringert, nimmt die Höhe des 8306 Å-Peaks ab (Spektrum B). Entstände nur der 1:1-Komplex, so würde bei ausreichender Zugabe des Liganden der 8306 Å-Peak verschwinden und der 8353 Å-Peak einen Grenzwert erreichen. Dann läge alles Metall in Form dieser Verbindung vor.

Bei der sukzessiven Ausbildung weiterer Komplexe (Spektrum C) entsteht jeweils ein neuer Peak, während der vorhergehende verschwindet. Die Peaks der intermediären Komplexe wachsen bis zu einem Höchstwert an und gehen dann wieder zurück. Der erste Peak ist am schärfsten, während die folgenden breiter und unschärfer sind.

Die Zahl der Extrabanden ist gleich der Zahl der Komplexverbindungen. Ihre Zusammensetzung und die Stabilitätskonstanten lassen sich aus einer Reihe von Extinktionsmessungen bei verschiedenem Grad der Komplexbildung berechnen (siehe Abschnitt 3.).

2. Ergebnisse

2.1. Die quantitative spektralphotometrische Bestimmung von Pu(VI) und Np(V)

2.1.1 Der Extinktionsmodul von Pu(VI) und Np(V)

Quantitative spektralphotometrische Messungen werden bei fünfwertigem Neptunium und sechswertigem Plutonium bevorzugt an den intensiven Hauptabsorptionsbanden ausgeführt. Über die Lage dieser Banden und die Extinktionsmoduln liegen in der Literatur widersprüchliche Angaben vor, die durch unterschiedliche Auflösung der zur Messung verwandten Spektralphotometer zu erklären sind (13,14,15). Die Daten der infolge dieses Effektes notwendigen Bestimmung des Extinktionsmoduls für das in der vorliegenden Arbeit verwandte Spektralphotometer sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Extinktion von Lösungen reinen sechswertigen Plutoniums wurde in 1 cm-Küvetten gemessen und anschließend ihr Pu-Gehalt gravimetrisch bestimmt. Der aus diesen beiden Bestimmungen erhaltene Extinktionsmodul ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 Bestimmung des 8306 Å-Extinktionsmoduls für Pu(VI)

Auswaage: mg PuO ₂ /20,0 ml	mMol Pu/ml	E	
9,245	1,705	0,949	556,5
9,270	1,710	0,950	555,5
9,300	1,716	0,950	553,6
Meßbedingungen: 1 cm-Küvetten		Mittel : 555 ± 2	
Spalt S = 0,15 mm			
Slit Control SC = 25			
T = 25°C			

Das Bandenmaximum liegt nach diesen Messungen bei 8306 ± 4 Å und sein Extinktionsmodul beträgt 555 ± 2 . Das stimmt mit neueren Literaturzitatzen $\epsilon_{Np} = 550$ (10) und $\epsilon_{Pu} = 554,7$ (7) sehr gut überein.

Der Extinktionsmodul des Np(V) für die 9904 Å-Bande hat den Wert $\epsilon_{Np} = 392$ (5,16).

2.1.2 Abhängigkeit der Extinktion von der Spaltbreite am Cary-Recording-Spectrograph

Die spektralphotometrische Methode zur Untersuchung von Komplexgleichgewichten geht davon aus, daß beobachtete Veränderungen des Spektrums auf Entstehung von Komplexen zurückzuführen sind, und daß man aus der Extinktion bei der Wellenlänge des Np(V)- bzw. Pu(VI)-Peaks die Konzentration der ungebundenen Kationen berechnen kann. Es muß daher sichergestellt werden, daß die Veränderung dieses Peaks nur durch die Veränderung der Metallkonzentration hervorgerufen wird und nicht von wechselnden apparativen Faktoren.

Die wichtigste Spektrometervariable ist die Spaltbreite. Ihr Einfluß auf die Extinktion wurde mit einer 0,1m perchlorsauren Plutonium(VI)-Lösung (Pu(VI)-Konzentration ca. $2 \cdot 10^{-3}$ m) untersucht. Die Meßwerte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt und in Abbildung 1 graphisch dargestellt. Es zeigt sich, daß die Extinktion mit zunehmender Spaltbreite kleiner wird. Diese Tatsache wurde bei den folgenden Experimenten durch Einstellen einer konstanten Spaltbreite von $S = 0,15 \pm 0,02$ mm berücksichtigt.

Tabelle 2 Abhängigkeit der Extinktion von der Spaltbreite am Cary-Recording-Spectrograph

Meßbedingungen: 0,1m HClO₄ ; Vergleichsküvette : 1 cm QS ; $\lambda = 8306 \text{ \AA}$
 T = 25°C⁴ ; Meßküvette : 1 cm QU
 $[\text{Pu(VI)}] = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$

Spaltbreite mm	Extinktion	Spaltbreite mm	Extinktion
0,05	0,930	0,45	0,625
0,10	0,880	0,50	0,498
0,15	0,850	0,55	0,380
0,20	0,825	0,60	0,280
0,25	0,800	0,65	0,185
0,30	0,778	0,70	0,090
0,35	0,745	0,75	0,010
0,40	0,710	0,80	0,010

Der Einfluß der Spaltbreite ist auf die umgekehrte Proportionalität zwischen Spaltbreite und Auflösung zurückzuführen. Ein Spektralphotometer höherer Auflösung liefert größere Extinktionswerte, die weniger vom Spalt beeinflusst werden und zu einer Erhöhung der jetzt $\pm 2\%$ betragenden Meßgenauigkeit führen würde.

Bei Np(V) ist der Spaltbreiteneinfluß infolge der größeren Linienbreite etwas geringer als bei Plutonium(VI).

2.1.3 Abhängigkeit der Halbwertsbreite der 8306 Å-Linie von der Spaltbreite

Mit abnehmender Auflösung des Spektralphotometers werden die Peaks der Absorptionsspektren unschärfer, wobei jedoch die von der Kurve eingeschlossene Fläche gleich bleiben sollte. Diese Fläche ist das eigentliche Maß für die Metallionenkonzentration, während die Peakhöhe nur eine bei günstigen Umständen gültige Vereinfachung darstellt.

Die Halbwertsbreiten und Flächen des 8306 Å-Peaks des Plutonyl(VI)-Ions bei verschiedenen Spaltöffnungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Erst bei Spaltöffnungen größer als 0,19 mm erfolgt ein geringfügiger Anstieg der Halbwertsbreite, begleitet von einer parallelen Abnahme der Peakfläche.

Tabelle 3 Abhängigkeit der Halbwertsbreite der 8306 Å-Linie von der Spaltbreite

Meßbedingungen: $[Pu(VI)] = 1,48 \cdot 10^{-3}$ Mol/l ; Küvetten : 1 cm QS 0,1 m HClO ₄ ; T = 25°C								
Spalt mm	0,09	0,10	0,110	0,140	0,190	0,200	0,318	0,360
Halbwertsbreite Å	25,6	26,0	26,0	26,2	26,5	27	28,6	29,7
Fläche Å · E	28,6	28,6	28,5	27,7	27,6	27,4	26,9	26,7

Es ergibt sich hieraus, daß man bei quantitativen Bestimmungen die Spaltbreite zweckmäßig auf $0,15 \pm 0,01$ mm konstant hält. Der Meßfehler liegt für diesen Spaltbreitenbereich unter 1% !

2.1.4 Autoradiolytische Reduktion des Pu(VI)

Sechswertiges Plutonium erleidet durch eigene α -Strahlung eine autoradiolytische Reduktion. Um festzustellen, inwieweit diese Tatsache die komplexchemischen Untersuchungen beeinflusst, wurde die Extinktion einer 0,1m perchlorsauren Pu(VI)-Lösung (ca. $2 \cdot 10^{-3}$ m an Pu(VI)) während 24 Stunden in Zeitintervallen von mehreren Stunden gemessen (siehe Tabelle 4), wobei sich zeigte, daß diese radiolytische Zersetzung des Pu(VI) erst nach 24 Stunden nachweisbar ist. Für die nachfolgenden Experimente, bei denen eine Meßreihe von 10 - 15 Einzelmessungen in 6 - 8 Stunden durchgeführt wurde, verwendete man daher jeweils eine frisch oxydierte Plutonium(VI)-Lösung.

Infolge der um den Faktor 100 größeren Halbwertszeit ist die Autoradiolyse bei Np-237 innerhalb mehrerer Wochen nicht zu befürchten.

Stammlösungen des fünfwertigen Neptuniums können auf Vorrat hergestellt werden.

Tabelle 4 Zeitabhängigkeit der Selbstreduktion von Pu(VI)

Meßbedingungen: $[Pu(VI)] : 1,33 \cdot 10^{-3}$ Mol/l ; 0,1 m $HClO_4$; $T = 25^\circ C$ $S = 0,28 - 0,32$ mm							
Zeit h	0	3,34	4,74	7	24	28	30
Extinktion	0,835	0,835	0,835	0,835	0,822	0,818	0,818
% Pu(VI)	100	100	100	100	98,5	98,0	98,0

2.2. Bestimmung der Dissoziationskonstanten der α -Hydroxykarbonsäuren

Entscheidend für die Berechnung der Stabilitätskonstanten der α -Hydroxykarbonsäuren mit den Transuranelementen ist der genaue Wert der Säuredissoziationskonstanten. Sie wurden in jedem Fall selbst potentiometrisch bestimmt, da die in der Literatur bekanntgegebenen Werte zu sehr differieren und teilweise unter Versuchsbedingungen entstanden, die für die hier vorgenommenen Experimente nicht akzeptabel sind.

Die Daten der potentiometrischen Titration sind in den Tabellen 5, 6, 7 und 8 zusammengestellt. Es wurden die folgenden Dissoziationskonstanten erhalten und zur Berechnung der Stabilitätskonstanten eingesetzt:

Essigsäure	$\mu = 0,1$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$K_D = 2,58 \cdot 10^{-5}$
	$\mu = 1,0$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$K_D = 2,64 \cdot 10^{-5}$
Glykolsäure	$\mu = 0,1$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$K_D = 2,245 \cdot 10^{-4}$
Milchsäure	$\mu = 0,1$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$K_D = 1,68 \cdot 10^{-4}$
α -Hydroxybuttersäure	$\mu = 0,1$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$K_D = 2,025 \cdot 10^{-4}$
α -Hydroxyvaleriansäure	$\mu = 0,1$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$K_D = 1,78 \cdot 10^{-4}$
α -Hydroxycaprinsäure	$\mu = 0,1$	$T = 25^{\circ}\text{C}$	$K_D = 2,09 \cdot 10^{-4}$

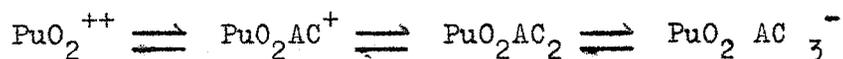
Diese Konstanten stellen reine Konzentrationsgrößen dar. Zur Umrechnung der aus dem pH-Wert erhaltenen Wasserstoffionenaktivität in die Wasserstoffionenkonzentration diene die Formel $[H^+] = a_H + /0,820$.

Es wurde festgestellt, daß die α -Hydroxy-n-buttersäure und die α -Hydroxy-n-valeriansäure bei größerer Lagerzeit sehr leicht anhydridisieren, so daß es empfehlenswert ist, bei den einzelnen Bestimmungen möglichst frisch hergestellte Substanzen zu verwenden.

2.3. Acetatokomplexe des sechswertigen Plutoniums

Die mit der Entstehung von Acetatokomplexen zusammenhängenden Veränderungen des Plutonyl(VI)-Absorptionsspektrums sind in Abbildung 2 dargestellt. Im Bereich kleiner Wellenlängen steigt die optische Dichte mit zunehmendem pH-Wert - der infolge zunehmender Acetationenkonzentration zu vermehrter Komplexbildung führt - kontinuierlich an. Charakteristische Absorptionsbanden gibt es in diesem Wellenlängenbereich nicht, sie werden auch nicht durch die Komplexreaktion hervorgerufen, wie das bei der Hydrolyse der Fall ist.

Wesentlich differenzierter ist das Erscheinungsbild im Gebiet der 8306 Å-Bande. Deren Extinktion vermindert sich parallel zur Umwandlung des freien Kations in Acetatokomplexe, während gleichzeitig andere für die einzelnen Komplexspecies charakteristische Banden anwachsen. Aus der Zahl der Banden, aus der Zusammensetzung der präparativ darstellbaren Verbindung $\text{NaPuO}_2\text{AC}_3$ (17) sowie aus der Zahl der gemeinsamen Schnittpunkte der Spektren (isobestische Punkte) ist zu schließen, daß nach folgendem Reaktionsschema sukzessive 3 Komplexe entstehen können:



Die pH-Werte der Ausgangslösungen betragen 1,5 bis 2,0. Aus dem Spektrum ist deutlich zu erkennen, daß nur das freie Plutonylion vorliegt, da hier nur eine Absorption bei der 8306 Å-Bande erfolgt. Durch allmähliche Zugabe von gesättigter Natronlauge gelangt man zu höheren pH-Werten, wobei sich der 1:1-Komplex bildet. Bei pH-Werten von 2,8 bis 3,2 wird in den Spektren die Ausbildung des für den 1:1-Komplex charakteristischen Peaks bei 8353 Å sichtbar. Dieser Peak wächst an, während gleichzeitig die Extinktion des 8306 Å-Peaks, der die Konzentration des freien Plutonylions anzeigt, gegen Null geht. Durch weitere Natronlaugezugabe bildet sich darauffolgend der für den 1:2-Komplex charakteristische 8406 Å-Peak aus, während der 8353 Å-Peak wieder verschwindet. Ein dritter Peak bei 8440 Å, der den 1:3-Komplex anzeigt, ist in der Abbildung 1 infolge zu niedriger Acetationenkonzentration nicht voll entwickelt. Man kann ihn jedoch durch Acetationenkonzentrationen über 1 Mol/l gut sichtbar machen. Ein derartiges Experiment kann jedoch nicht quantitativ ausgewertet werden, da bei sehr hoher Acetationenkonzentration die Ionenstärke nicht ausreichend genug konstant gehalten werden kann.

Das sukzessive Entstehen der einzelnen Komplexe erkennt man deutlich in Abbildung 2 an dem Anstieg und Abfall der bei den Wellenlängen der drei Komplexmaxima gemessenen Extinktionen. Die Meßdaten zu den bei Ionenstärke 1 bzw. 0,1 ausgeführten Versuchen sind in Tabelle 9 und 10 (siehe Abschnitt 8.) enthalten.

Die angegebene Reaktionsfolge wird auch durch die rechnerische Auswertung bestätigt. Nur für dieses Bildungsschema ergab sich eine befriedigende Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Extinktionen. Tabelle 11 ist eine Zusammenfassung der mit dem Rechenprogramm PHOTØ4 erhaltenen Stabilitätskonstanten und Extinktionsmoduln.

Es gelang nicht die Stabilitätskonstante des 3. Acetatokomplexes für Ionenstärke 0,1 zu erhalten. Die geringe noch zulässige Anionenkonzentration der Essigsäure (0,04 Mol/l) läßt die Entstehung der 1:3-Verbindung in merklicher Konzentration in diesem Fall nicht zu.

Tabelle 11 Extinktionsmoduln und Stabilitätskonstanten der Plutonium(VI)-Acetatokomplexe (T = 25,0±0,2°C)

Verbindung	lg B	Extinktionsmodul			
		8306 Å	8353 Å	8406 Å	8440 Å
		Ionenstärke $\mu = 1,0$		$pK_{HAC} = 4,59 (10)$	
PuO_2^{++}		555	18	5	2
PuO_2AC^+	2,13±0,02	20±20	326±12	49±6	17±4
PuO_2AC_2	3,49±0,07	18±20	64±47	295±29	100±13
$PuO_2AC_3^-$	5,01±0,08	3±5	1±7	13±7	44±4
		Ionenstärke $\mu = 0,1$		$pK_{HAC} = 4,53 (11)$	
PuO_2AC^+	2,31±0,01	38±7	353±7 ^{*)}	85±4	-
PuO_2AC_2	3,80±0,03	0	0	268±17	-

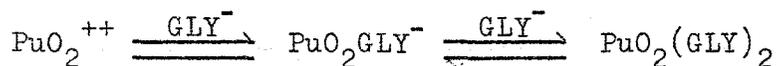
*) $\lambda = 8362 \text{ Å}$

2.4. Stabilitätskonstanten im System Pu(VI)/Glykolsäure bei verschiedenen Plutoniumkonzentrationen

Aus der Reihe der α -Hydroxy-n-karbonsäuren wurde das erste Glied, die Glykolsäure, sowohl im Hinblick auf die Komplexbildung an sich als auch speziell auf eine mögliche polynukleare Komplexreaktion hin untersucht. Sie bildet mit Plutonium(VI) wie auch mit Uran(VI) wasserlösliche Komplexe, deren Zusammensetzung mit Hilfe des Absorptionsspektrums bestimmt wurde. Analog zu den Verhältnissen im System Pu(VI)/Essigsäure wird auch hier eine charakteristische Veränderung der 8306 Å-Absorptionslinie beobachtet, die darauf zurückzuführen ist, daß die Wassermoleküle der inneren Hydratationssphäre des Plutonylions durch Glykolatanionen verdrängt werden.

Wie beim System Pu(VI)/Essigsäure ging man auch bei diesen Versuchen von perchlorsauren Lösungen der Ionenstärke 0,1 aus, deren pH-Wert durch Zugabe gesättigter Natronlauge erhöht wurde. Die aus diesen Lösungen aufgenommenen Absorptionsspektren zeigen ebenfalls eine Extinktionsverminderung des 8306 Å-Peaks mit steigendem pH-Wert unter gleichzeitigem Anwachsen eines neuen Peaks bei 8353 Å. Bei pH-Werten oberhalb 3,3 bildet sich ein weiterer Peak aus, dessen Maximum aber unter den vorhandenen Versuchsbedingungen nicht vollkommen erreicht wurde. Durch graphische Analyse konnte für das zweite Linienmaximum die Wellenlänge 8390 ± 20 Å bestimmt werden. In Abbildung 4 sind einige Spektren dieser Meßreihe übereinander gezeichnet, so daß die Bildung und die Abnahme der drei Peaks gut erkennbar ist. In Tabelle 12 sind die bei den Maxima der drei Peaks gemessenen Extinktionswerte zusammengefaßt.

Diese Befunde führen zu folgendem Reaktionsschema für die Bildung der Plutonylglykolate:



Für dieses Schema spricht auch der Verlauf der Extraktionskurven der drei Maxima als Funktion des pH-Wertes (graphische Darstellung siehe Abbildung 5). Der 8353 Å-Peak wächst zunächst an und nimmt dann wieder ab, wodurch die Existenz einer intermediären Verbindung bewiesen wird. Ebenso zeigen auch die beiden isobestischen Punkte bei 8330 Å und 8370 Å an, daß aufeinanderfolgend zwei Komplexverbindungen entstanden sind. Zur Entstehung eines dritten Komplexes liegen keine Anzeichen vor.

Der Entscheid zwischen mono- und polynuklearen Komplexen wurde durch spektralphotometrische Titration bei verschiedenen Plutoniumkonzentrationen gefällt. Welche Art der Komplexbildung vorliegt, wird dadurch bestimmt, daß aus den Experimenten jeweils die für das mononukleare Schema gültige Stabilitätskonstante berechnet wird, die dann bei polynuklearer Komplexbildung parallel zur Konzentration zunimmt. Aus drei Titrationsen ergaben sich die in Tabelle 13 aufgeführten Konstanten:

Tabelle 13 Konzentrationsabhängigkeit der Pu(VI)-Glykolsäure-Stabilitätskonstanten

Metallkonzentration:	$1,00 \cdot 10^{-3}$ m	$1,54 \cdot 10^{-3}$ m	$1,72 \cdot 10^{-3}$ m
B_1	269 ± 17	266 ± 8	269 ± 13
B_2	6140 ± 600	5770 ± 260	6250 ± 340

Die Resultate schließen die Bildung mehrkerniger Komplexe aus. Der endgültige, im Sinne der Fehlerrechnung "beste" Satz von Stabilitätskonstanten und Extinktionsmoduln stammt aus der gemeinsamen Berechnung der drei Titrationsen und ist in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14 Stabilitätskonstanten und Extinktionsmoduln der Plutonium(VI)-glykolate ($\mu = 0,1$; $T = 25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$)

Konstanten	Wellenlänge	Extinktionsmoduln		
		PuO_2^{++}	PuO_2GLY^+	$\text{PuO}_2(\text{GLY})_2$
$B_1 = 267 \pm 9$	8306 Å	555	19 ± 9	29 ± 18
$B_2 = 6110 \pm 270$	8353 Å	25	464 ± 8	0
	8390 Å	7	110 ± 4	346 ± 16

2.5. Stabilitätskonstanten der höheren Pu(VI)- α -Hydroxykarbonate

Ebenso wie die Glykolsäure bilden auch die höheren α -Hydroxy-n-karbonsäuren wasserlösliche Komplexe mit sechswertigem Plutonium. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt allerdings mit zunehmender Kettenlänge ab, so daß schon die α -Hydroxy-n-caprylate als gelbliche flockige Niederschläge ausfallen. Offensichtlich überwiegt bei den langkettigen höheren Gliedern die hydrophobe Kohlenwasserstoffkette, während bei den niederen Gliedern die hydrophilen Karboxyl- und Hydroxylgruppen einen stärkeren Einfluß ausüben, so daß diese wasserlöslich sind. Spektralphotometrisch ließen sich daher nur die Reaktionen der ersten fünf Säuren dieser Reihe untersuchen. Die α -Hydroxy-n-caprylate wurden präparativ dargestellt (siehe Kapitel 2.9.).

Qualitativ beobachtet man mit den höheren α -Hydroxykarbonsäuren dieselben Veränderungen des Pu(VI)-Absorptionsspektrums wie mit Glykolsäure. Bei pH 1 - 2 ist zunächst nur die 8306 Å-Bande des freien Plutonylions zu sehen, die bei pH-Werterhöhung abnimmt, wobei gleichzeitig die für die 1:1-Verbindung charakteristische Bande bei 8356 Å anwächst. Mit weiterer Steigerung des pH-Wertes bildet sich die der 1:2-Verbindung zugehörige Bande bei 8400 Å aus, während die 8353 Å-Bande verschwindet. Analog zum Pu(VI)-Glykolat finden sich auch bei den übrigen untersuchten Pu(VI)- α -Hydroxy-n-karbonaten keine Hinweise auf die Bildung weiterer Komplexverbindungen. Bei pH-Werten über 4 entsteht im Absorptionsspektrum ein sehr breiter unscharfer Peak, der Hydrolyseprodukten zuzuordnen ist. Diese Hydrolysenbande konnte nicht quantitativ ausgewertet werden, vermutlich besteht sie aus mehreren sich überlagernden Banden, die verschiedenen hydrolysierten Verbindungen angehören.

Zur quantitativen Auswertung mit dem Rechenprogramm PHØTØ4 wurden die Extinktionswerte bei den Absorptionsmaxima des freien Plutonylions (8306 Å) und der beiden komplexen Verbindungen (8353 Å und 8400 Å) verwendet. Sie sind in den Tabellen 15 - 18 zusammengestellt. Die Berechnung der Stabilitätskonstanten erfolgte unter der bei der Glykolsäure bewiesenen Voraussetzung, daß nur mononukleare Komplexe vorliegen. Tabelle 19 ist eine Zusammenfassung der Gleichgewichtsparameter.

Tabelle 19 Stabilitätskonstanten der Pu(VI)- α -Hydroxykarbonsäurekomplexe
Ionenstärke 0,1; Temperatur $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Säure	β_1	β_2	Säuredissoziationskonstante
Glykolsäure	267 ± 9	6110 ± 270	$2,24 \cdot 10^4$
Milchsäure	$694,2 \pm 15,7$	1212 ± 143	$1,682 \cdot 10^4$
α -Hydroxy-n-buttersäure	$953,4 \pm 37,6$	34450 ± 1629	$2,025 \cdot 10^4$
α -Hydroxy-n-valeriansäure	$834,0 \pm 26,5$	26000 ± 5360	$1,779 \cdot 10^4$
α -Hydroxy-n-capronsäure	$1136 \pm 42,9$	36640 ± 9930	$2,09 \cdot 10^4$

Mit $200 < \beta_1 < 1200$ handelt es sich bei den α -Hydroxykarbonsäuren um relativ schwache Komplexbildner. Die Stabilität steigt in der Regel mit zunehmender Kettenlänge an. Einzige Ausnahme hiervon ist die größere Beständigkeit des Pu(VI)- α -Hydroxybutyrates gegenüber dem Pu(VI)- α -Hydroxyvaleriat, die aber vermutlich auf partielle Anhydridisierung der α -Hydroxyvaleriansäure zurückgeht. Eine derartige Regel ist nicht ohne weiteres verständlich, da man eigentlich eine Parallelität von Stabilitätskonstante und Säuredissoziationskonstante erwarten sollte, die jedoch zu einer alternierenden Reihenfolge der β führen müßte. Eine Erklärungsmöglichkeit besteht in der These, daß die zunehmende Hydrophobisierung des Komplexmoleküls mit steigender Kettenlänge der Karbonsäure zur Verdrängung der koordinativ angelagerten Wassermoleküle und damit auch zur festeren Bindung der Säuren führt.

2.6. Stabilitätskonstanten der Np(V)- α -Hydroxy-n-karbonate

Das Absorptionsspektrum einer Lösung von Np(V) und Glykolsäure zeigt mit steigendem pH-Wert eine Abnahme der 9804 \AA -Bande unter gleichzeitiger Verschiebung des Bandenmaximums zu höheren Wellenlängen (siehe Abbildung 6). Im Gegensatz zum sechswertigen Plutonium erfolgt somit beim fünfwertigen Neptunium scheinbar keine Ausbildung charakteristischer Peaks für die entstehenden komplexen Verbindungen. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist eine solche Interpretation jedoch falsch. Die Maxima des freien Kations und des Komplexes liegen so nahe beieinander, daß durch gegenseitige Überlagerung der beiden Banden eine einzelne Bande vorgetäuscht wird. Die Maximumswellenlänge einer derartigen Summenbande hängt von den

Beiträgen der Einzelbanden ab. Die Linienverschiebung endet bei pH 5, von da bis pH 8 ist keine weitere Änderung des Spektrums zu beobachten. Darüber nimmt die Extinktion wiederum ab, ohne daß die Bande ihre Lage ändert. Wahrscheinlich ist das auf die Bildung von Hydrolyseprodukten zurückzuführen. Die Komplexverbindungen zwischen Np(V) und den α -Hydroxykarbonsäuren enthalten, wie durch den isobestischen Punkt angezeigt wird, ein Molekül des Liganden pro Metallatom.

Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten wurden die Extinktionswerte bei der Absorptionslinie des freien Neptunylions (9804 Å) und bei der Wellenlänge 9860 Å abgelesen, bei welcher die größten Extinktionsveränderungen im Bereich von pH 2 bis pH 5 auftreten (Tabelle 20 - 25). Die Resultate der Berechnung enthält Tabelle 25.

Tabelle 25 Stabilitätskonstanten der Neptunium(V)- α -Hydroxykarbonate

Säure	Ionenstärke 0,1		
	Temperatur 25,0 \pm 0,2°C		
	B_1	$K_D^*)$	$B_1 \cdot K_D$
Glykolsäure	32,4 \pm 1,7	2,24 \cdot 10 ⁻⁴	7,7
Milchsäure	56,5 \pm 2,0	1,68 \cdot 10 ⁻⁴	7,6
α -Hydroxy-n-buttersäure	42,0 \pm 2,3	2,02 \cdot 10 ⁻⁴	8,3
α -Hydroxy-n-valeriansäure	39,1 \pm 2,2	1,78 \cdot 10 ⁻⁴	8,0
α -Hydroxy-n-capronsäure	42,6 \pm 2,3	2,09 \cdot 10 ⁻⁴	9,6
α -Hydroxy-n-caprylsäure	85,1 \pm 8,1	2,00 \cdot 10 ⁻⁴	17,4

*) K_D = Säuredissoziationskonstante

Wie aus der Wertigkeit des Zentralatoms vorherzusagen war, handelt es sich bei den Neptunyl(V)- α -Hydroxykarbonaten um sehr schwach gebundene Komplexe. Der Glykolsäure- und der Milchsäurekomplex wurden vor kurzem auch von A.I. Moskvina und M.P. Mefodeva (18) untersucht. Ihre Stabilitätskonstanten stimmen gut mit den hier genannten überein, wenn man die unterschiedlichen Versuchsbedingungen berücksichtigt. Die beiden Autoren geben auch Konstanten für einen 1:2-Milchsäurekomplex an, der spektralphotometrisch nicht nachgewiesen werden konnte.

Im Gegensatz zu den Verhältnissen beim sechswertigen Plutonium ist bei Neptunium(V) kein regelmäßiger Zusammenhang zwischen Kettenlänge und Komplexstabilität vorhanden. Für die ersten vier Säuren existiert eine umgekehrte Proportionalität zwischen Stabilitätskonstante und Dissoziationskonstante. Diese Regel gilt bei Abwesenheit spezieller Bedingungen für die überwiegende Zahl aller Komplexe. Sie hat u.a. zur Folge, daß das Produkt $\beta \cdot K_D$ einen konstanten Wert hat. Wie aus Tabelle 25 zu ersehen ist, trifft das von Glykol- bis α -Hydroxy-n-valeriansäure zu. Ab der α -Hydroxy-n-capronsäure scheint sich der schon bei Pu(VI) diskutierte Hydrophobieeinfluß bemerkbar zu machen.

Die Stabilitätskonstante des Np(V)- α -Hydroxy-n-caprylates stellt nur einen Orientierungswert dar, da die zur Berechnung verwandte Dissoziationskonstante nicht experimentell bestimmt, sondern nur abgeschätzt wurde.

2.7. Spektralphotometrische Untersuchung der Hydrolyse des Np(V) und Pu(VI)

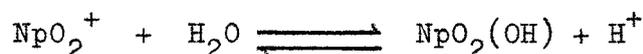
Die Untersuchung der Hydrolyse von Np(V) und Pu(VI) sollte sicherstellen, daß die bei der Untersuchung der α -Hydroxykarbonsäuren beobachteten Spektraleffekte auch tatsächlich auf Komplexbildung zurückzuführen sind. Es ergab sich, daß bei den Ionen die Hydrolyse im Spektrum zu erkennen ist und daß sie eindeutig von der Komplexbildung zu unterscheiden ist.

Hydrolyse von Np(V)

Mit steigendem pH-Wert zeigen die Absorptionsspektren des Np(V) (siehe Abbildung 7) lediglich eine Abnahme des 9804 Å-Peaks, jedoch keine Wellenlängenverschiebung oder Entstehung neuer Banden. Die Konstante der monomeren Hydrolyse läßt sich aus dieser Extinktionsabnahme mit folgender Gleichung berechnen:

$$\lg \frac{E_0 - E}{E} = \lg \beta_{11} + \text{pH}$$

Die graphische Darstellung dieser Funktion ist eine Gerade mit der Steigung 1. Ihr Abszissenabschnitt für $\lg \frac{E_0 - E}{E} = 0$ ist gleich dem negativen Wert von $\lg \beta_{11}$. Die Hydrolysenkonstante β_{11} ist hierbei für das Reaktionsschema

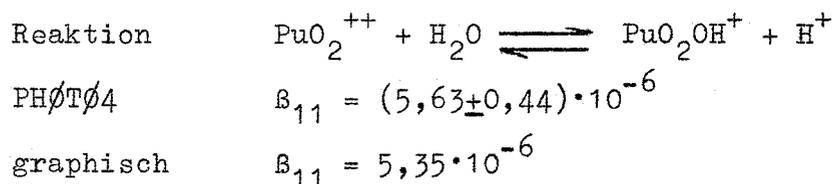


definiert. Die Meßpunkte (Tabelle 26) der Np(V)-Titration liegen auf einer

Geraden mit der Steigung 1 (siehe Abbildung 8), aus der man für $\lg B_{11}$ den Wert $-8,45$ erhält. Dieses Ergebnis stimmt mit dem in der Literatur (19) angegebenen Wert überein.

Hydrolyse von Pu(VI)

Das Absorptionsspektrum (siehe Abbildung 9) einer sauren Pu(VI)-Lösung ($\text{pH} = 1,5 - 2$) zeigt nur die Hauptabsorptionsbande des freien Plutonylions bei 8306 \AA . Mit zunehmendem pH-Wert wird diese Bande niedriger unter gleichzeitiger Ausbildung einer neuen Bande bei 8462 \AA , welche die charakteristische Absorption für das erste Hydrolysenprodukt darstellt. Der Hydrolysenpeak verschiebt sich zwischen pH 5 und 7 deutlich nach höheren Wellenlängen. Es wird daraus geschlossen, daß nach der ersten Hydrolysenstufe noch eine oder mehrere kommen. Liest man die Extinktion bei 8306 \AA und bei den Wellenlängen der Anfangs- und Endlage des Hydrolysenpeaks ab, so erhält man durch Auftragen von E über pH die in Abbildung 10 gezeichneten Kurven. Ähnlich wie bei den Acetato-komplexen durchläuft eine Kurve ein Maximum, während eine andere ständig ansteigt. Die einen Extremwert der Extinktion erzeugende Wellenlänge 8462 \AA und die des ungestörten Plutonylpeaks wurden zur Berechnung herangezogen. Aus den in Tabelle 26 aufgeführten Daten konnte sowohl mit $\text{PH}\phi\text{T}\phi\text{4}$ als auch graphisch eine 1. Hydrolysenkonstante erhalten werden. Dadurch, daß die graphische Auswertung (Abbildung 11) eine Gerade ergibt, ist das 1:1-Reaktionsschema bewiesen.



Die aus den Spektren ersichtliche Weiterreaktion kann theoretisch eine Bildung monomerer Hydrolysate bis zum $\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$ oder die von polynuklearen Verbindungen wie $(\text{PuO}_2)_2(\text{OH})_2$ sein. Eine Stabilitätskonstante für $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ konnte nicht berechnet werden, das Programm findet für dieses Schema kein Minimum der Fehlerquadratsumme "U". Eine Entscheidung über die Art der weiteren Hydrolyseprodukte ist daher aus dem vorliegenden Experiment nicht möglich. Hierzu müßten Messungen bei verschiedenen Metallkonzentrationen vorgenommen werden, aus deren Auswertung man bei alleiniger Berücksichtigung monomerer Hydrolyse im Fall polynuklearer Hydrolyse mit steigenden Pu(VI)-Konzentrationen größere Konstanten erhalten müßte, während sich bei monomerer Hydrolyse eine konzentrationsunabhängige Konstante ergeben würde.

Die spektralphotometrische Untersuchung der Komplexbildung wird weder bei Np(V) noch bei Pu(VI) durch Hydrolyseneffekte verfälscht. Da die Neptunylhydrolyse ohne Einfluß auf die 9804 Å-Bande ist, können beobachtete Veränderungen nur durch eine Komplexreaktion hervorgerufen worden sein. Im Falle des Plutonylions kann die Unterscheidung zwischen Hydrolyse und Komplexbildung aufgrund der bekannten Wellenlänge des Hydrolysenpeaks getroffen werden. Es kamen nur solche Meßpunkte zur Auswertung, bei denen kein Hydrolysenpeak sichtbar war. Infolge der geringen Komplexstärke der α -Hydroxykarbonsäuren bedeutete das eine Beschränkung auf pH-Werte unter 5. Darüber war in allen Fällen neben den Komplexpeaks auch der Hydrolysenpeak zu sehen.

2.8. Potentiometrische Bestimmung der Stabilitätskonstanten von U(VI)- α -Hydroxykarbonaten

Nach dem von Ahrland (9) beschriebenen Verfahren wurden partiell neutralisierte Lösungen der Säuren portionsweise 1. zu 25,00 ml einer 0,0025 m Uranylperchloratlösung ($\mu = 0,1$) und 2. zu 25,00 ml 0,1 m NaClO₄-Lösung zutitriert und jeweils der pH-Wert gemessen. Aus den Wertepaaren $\text{pH}_{(\text{mit Uran})}$ und $\text{pH}_{(\text{ohne Uran})}$ kann man nach den in Abschnitt 3.3. angegebenen Formeln die "Bildungsfunktion \bar{n} " berechnen.

Der pH-Bereich der Titrationsen (Meßwerte in Tabelle 27 - 29) lag zwischen 3,2 und 2,8. Da die Meßgenauigkeit des pH-Meters bei 0,01 pH liegt, beträgt die Fehlergrenze $\pm 5\%$. Zur Auswertung war die bei pH 3 bereits mehrere Prozent ausmachende Hydrolyse (20) zu berücksichtigen.

Das maximale \bar{n} (Zahl der im Mittel an ein Uranylion angelagerten Liganden) beträgt 1,2; das heißt, daß sowohl 1:1- wie auch 1:2-Komplexe vorliegen. Auch aus einer graphischen Darstellung $\bar{n} = f$ (Anionenkonzentration) (Abbildung 12) ist zu schließen, daß 1:1- und 1:2-Komplexe entstehen, da sich die \bar{n} mit größer werdendem L nicht asymptotisch dem Wert 1 nähern, was der Fall wäre, wenn nur 1:1-Komplexbildung vorläge.

Die aus Ordinatenabschnitt und Steigung einer geeigneten graphischen Darstellung (Abbildung 13 und 14, Ableitung der Formeln in 3.3.) erhaltenen Stabilitätskonstanten sind in Tabelle 30 zusammengestellt.

Tabelle 30 Stabilitätskonstanten der U(VI)- α -Hydroxykarbonate

Säure	β_1	β_2	Dissoziations- konstante
Glykolsäure	370		$2,245 \cdot 10^4$
Milchsäure	470	$4,6 \cdot 10^4$	$1,682 \cdot 10^4$
α -Hydroxy-n-buttersäure	530	$4,7 \cdot 10^4$	$2,025 \cdot 10^4$
α -Hydroxy-n-valeriansäure	630	$2,8 \cdot 10^4$	$2,73 \cdot 10^4$
α -Hydroxy-n-capronsäure	800		$2,09 \cdot 10^4$

Wie erwartet nehmen die Konstanten mit steigender Kettenlänge zu. Uran(VI) ergibt mit Glykolsäure wesentlich stabilere Chelate als Plutonium(VI), das Verhältnis $\beta_{1U}:\beta_{1Pu}$ beträgt fast 3:2. Schon bei Milchsäure ist das Verhältnis umgekehrt, ebenso bei den höheren Säuren. Auch hier wie bei Pu fällt die α -Hydroxyvaleriansäure etwas aus der Reihe. Vermutlich war der Ligand bei der Lagerung anhydridisiert.

2.9. Präparative Darstellung der U(VI)-, Np(V)- und Pu(VI)- α -Hydroxycaprylate

Die α -Hydroxycaprylate sind in Wasser schwer löslich und können daher leicht präparativ dargestellt werden. Sowohl die Uran(VI)- als auch die Plutonium(VI)-Verbindung bilden gelblich weiße flockige Niederschläge, die aus salzsaurer Lösung bei 10^{-3} m Metallkonzentration im pH-Bereich von 2 - 3 ausfallen. Die im selben pH-Bereich ausfallende Np-Verbindung stellt nach dem Trocknen ein grünliches Pulver dar.

Nach den in Tabelle 31 aufgeführten gravimetrischen Analysendaten ist die Zusammensetzung der Metall(VI)-Verbindungen $UO_2(\alpha\text{-Hy-Capryl})_2$ bzw. $PuO_2(\alpha\text{-Hy-Capryl})_2$, während das Np(V)-Caprylat einen für die Verbindung $NpO_2(\alpha\text{-Hy-Capryl})_2$ zu hohen Metallgehalt aufweist und wahrscheinlich ein Hydrolysenprodukt ist.

Tabelle 31 Gravimetrische Analyse der α -Hydroxycaprylate

Element	Einwaage (mg)	Auswaage MeO ₂ (mg)	Me-Gehalt % exper.	Formel	Me-Gehalt % theor.
Pu(VI)	7,975	3,625	40,1	PuO ₂ (C ₇ H ₁₄ O ₃) ₂	41,4
U(VI)	24,210	12,175	42,5	UO ₂ (C ₇ H ₁₄ O ₃) ₂	40,5
Np(V)	5,80	4,66	71,0	NpO ₂ (C ₇ H ₁₄ O ₃)	60,3

Die formelmäßige Zusammensetzung der α -Hydroxycaprylate stellt einen guten, unabhängigen Beweis für das aus den spektralphotometrischen Messungen abgeleitete Reaktionsschema mit sukzessiver Entstehung der 1:1- und der 1:2-Verbindung dar.

3. Berechnungsmethoden

3.1. Säuredissoziationskonstanten

Die Dissoziationskonstante K_D einer einbasigen Säure HL ist definiert durch die Gleichung:

$$K_D = \frac{[H^+] \cdot [L^-]}{[HL]} \quad (1)$$

Zur Berechnung aus potentiometrischen Titrationsen liegen folgende Daten vor: die H-Ionenkonzentration $[H^+]$, die Gesamtmenge Natronlauge $NaOH_G$ und die Gesamtmenge Säure HL_O . Hieraus berechnet sich K_D nach:

$$K_D = \frac{[H^+] \cdot (NaOH_G + [H^+])}{HL_O - NaOH_G - [H^+]} \quad (2)$$

Die H-Ionenkonzentration wird aus dem gemessenen pH-Wert mit dem Aktivitätskoeffizienten $f_{H^+} = 0,820$ berechnet, die Gesamtsäure HL_O ist gleich der Säureeinwaage in Mol dividiert durch das Volumen und $NaOH_G$ wird in gleicher Weise aus der zugegebenen Menge Natronlauge und dem Titrationsvolumen berechnet.

3.2. Berechnung der Stabilitätskonstanten aus spektralphotometrischen Messungen

Jeder Meßpunkt der spektralphotometrischen Titration liefert als Daten zur Berechnung der Stabilitätskonstanten die Extinktion E, die Einwaagekonzentration des Metalls M_O und des Liganden L_O sowie die H-Ionenkonzentration der Lösung aus der pH-Wertmessung. Jede Meßreihe besteht aus 10 - 20 Meßpunkten, die sich um je 0,1 - 0,3 pH-Einheiten unterscheiden. Für den Zusammenhang zwischen den Stabilitätskonstanten und der Extinktion gilt (8):

$$E(\lambda) = M_O \cdot \frac{\epsilon_M + \epsilon_1 \cdot \beta_1 \cdot L + \epsilon_2 \cdot \beta_2 \cdot L^2 + \dots + \epsilon_N \cdot \beta_N \cdot L^N}{1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 + \dots + \beta_N \cdot L^N} = M_O \cdot \frac{ZE}{N} \quad (1)$$

ϵ bedeutet den molaren Extinktionsmodul, (ϵ_M : freies Metallkation, ϵ_i : i-ter Komplex) und L die Konzentration des Ligandenanions. Letztere berechnet sich aus der H-Ionenkonzentration H und den Dissoziationskonstanten $K_{D,1}$ bis $K_{D,M}$ des Liganden wie folgt:

$$L = L_F \prod_{i=1}^M K_{D,i} \left(H^M + \sum_{i=1}^M H^{M-i} \prod_{j=1}^i K_{D,j} \right)^{-1} = L_F \cdot Q_L \quad (2)$$

Mit L_F wird die Konzentration des nicht komplex gebundenen Liganden bezeichnet. Sie ist gleich der Differenz aus der Einwaagekonzentration L_0 und der Konzentration des zur Komplexbildung verbrauchten Liganden und wird folgendermaßen berechnet:

$$L_F = L_0 - M_0 \frac{\sum_{i=1}^M i \cdot \beta_i \cdot L^i}{1 + \sum_{i=1}^M \beta_i \cdot L^i} = L_0 - M_0 \cdot ZL/N \quad (3)$$

Die Formeln 1 - 3 gelten nur unter folgenden Voraussetzungen:

- 1) Zur Lichtabsorption tragen nur die metallhaltigen Komponenten bei.
- 2) Die Stabilitätskonstante ist im Sinne der Hinreaktion

$$M + L \longrightarrow ML \text{ definiert.}$$
- 3) Als Reaktionspartner tritt nur der völlig dissoziierte Ligand auf.
- 4) Das Beersche Gesetz ist für alle lichtabsorbierenden Komponenten erfüllt.

Zwei für die Spektralphotometrie charakteristische Eigenheiten verhindern eine direkte rechnerische Auswertung. Erstens ist der Zusammenhang zwischen der Extinktion und den Stabilitätskonstanten nicht linear, da die β_i sowohl im Zähler als auch im Nenner der Gleichung 3 vorkommen und zweitens gibt es neben den β_i die nur teilweise bekannten Extinktionsmoduln ϵ_i . Im vorliegenden Fall kennt man zunächst lediglich den Extinktionsmodul des reinen Metallkations ϵ_M . Da es für jede der N Komplexverbindungen ein β_i und ein ϵ_i pro Meßwellenlänge gibt, sind insgesamt mindestens 2N Parameter auszurechnen, also doppelt so viel wie vom chemischen Standpunkt aus notwendig.

Für solche nicht lineare Probleme sind graphische oder iterative Lösungen vorgeschlagen worden (20,21). Zur rechnerischen Auswertung der spektralphotometrischen Titrationsen wurde ein Rechenprogramm PHOTØ4 für die IBM 7074 entwickelt. Es sucht nach der Gaußschen Fehlerqua-

dratmethode diejenigen Stabilitätskonstanten und Extinktionsmoduln, die eine passend definierte Fehlerquadratsumme U zu einem Minimum machen. Für die Spektralphotometrie ist U durch folgende Gleichung definiert:

$$U = \sum (E_{\text{exp}} - E_{\text{berechnet}})^2$$

Wird die Extinktion bei mehreren Wellenlängen abgelesen, so wird jede Ablesung als selbständiger Meßpunkt behandelt. Zum Start des Minimalisierungsverfahrens ist dem Programm eine Schätzung aller unbekannt Parameter (Parametersatz P_i) anzugeben. Mit dieser wird ein Wert für U und ein Satz von Differentialquotienten E/F_i berechnet. Man muß bei der Differenzierung beachten, daß die Ligandenkonzentration L in Formel 1 selbst nach Formel 3 eine Funktion der B_i ist. Es gelten die Gleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial B_i} = \frac{M_o}{N^2} \cdot \left(N \left\langle \left(\frac{ZE}{B_i} \right)_L + \left(\frac{ZE}{L} \right)_{B_i} \cdot \frac{L}{B_i} \right\rangle - ZE \cdot \left(\frac{N}{B_i} \right)_L + \left(\frac{N}{L} \right)_{B_i} \cdot \frac{L}{B_i} \right) \quad (4)$$

$$\frac{\partial L}{\partial B_i} = - \frac{Q_L \cdot M_o \left(N \cdot \left(\frac{ZL}{B_i} \right)_L - ZL \cdot \left(\frac{N}{B_i} \right)_L \right)}{N^2 + Q_L \cdot M_o \cdot \left(\left(\frac{ZL}{L} \right)_{B_i} - ZL \left(\frac{N}{L} \right)_{B_i} \right)} \quad (5)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_i} = M_o \cdot B_i \cdot L^i / N \quad (6)$$

Aus den Differentialquotienten und der Fehlerquadratsumme berechnet das Programm einen neuen, verbesserten Parametersatz. Das Verfahren beginnt dann von neuem mit der Berechnung von U usw.. Es wird so lange fortgesetzt, bis die letzte Veränderung der Parameter keine Abnahme von U mehr hervorruft (= Minimum U). Zum Schluß werden die mittleren quadratischen Fehler der Parameter errechnet und alle Ergebnisse ausgedruckt.

Der Programmteil, der die neuen Konstanten berechnet und das Minimum von U konstatiert, wurde von D. Braess übernommen (Subroutine SQUFIT) (22). Er ist speziell für nichtlineare Beziehungen konzipiert und läßt nur positive Parameter zu. Das ist erforderlich, da negative Extinktionsmoduln oder Stabilitätskonstanten keinen physikalischen Sinn haben.

3.3. Berechnung der Stabilitätskonstanten aus potentiometrischen Messungen

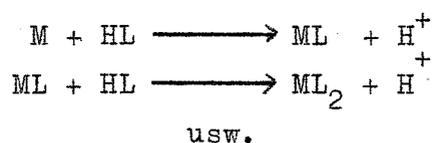
Als charakteristische Größe für das Ausmaß der Komplexbildung wird nach Bjerrum die sogenannte Bildungsfunktion verwendet, das ist die Zahl der im Mittel pro Metallatom gebundenen Ligandenmoleküle. Ihre mathematische Definition ist:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} i \cdot ML_i}{M_0} = \frac{1 \cdot \beta_1 \cdot L + 2 \cdot \beta_2 \cdot L^2 + 3 \cdot \beta_3 \cdot L^3 \dots}{1 + \beta_1 \cdot L + \beta_2 \cdot L^2 + \beta_3 \cdot L^3 \dots} \quad (1)$$

Hierin bedeutet M_0 die Gesamtkonzentration des Metalls, ML_i die Konzentration der Verbindung ML_i , L die Konzentration der Anionen des Liganden und β_i die Stabilitätskonstante der Verbindung ML_i . Die meisten Methoden zur Untersuchung von Stabilitätskonstanten bestehen aus 2 Stufen, deren erste die Bestimmung von \bar{n} zum Ziel hat und deren zweite aus den \bar{n} die β_i berechnet. Eine Ausnahme ist die in dieser Arbeit ebenfalls angewandte Photometrie. Sie vermag die Konzentration der einzelnen Komplexe direkt anhand ihrer spezifischen Absorptionslinien zu messen und braucht daher den Umweg über \bar{n} nicht zu machen.

Berechnung der Bildungsfunktion

Die potentiometrische Methode zur Bestimmung von Stabilitätskonstanten besteht darin, die bei der Komplexbildung nach den Reaktionsgleichungen



freiwerdende Wasserstoffionen quantitativ zu messen und daraus \bar{n} zu berechnen. Da der Ligand HL selbst eine mittelstarke oder schwache Säure ist und durch Eigendissoziation ebenfalls H^+ -Ionen erzeugt, muß man die allein meßbare Gesamtkonzentration der H^+ -Ionen um diesen Beitrag korrigieren. Nach S. Ahrland mißt man zu diesem Zweck Lösungen, die sich nur durch Gegenwart bzw. Abwesenheit der Metallionen unterscheiden. Mit Metall erhält man die Gesamtkonzentration der H^+ -Ionen, ohne Metall die Konzentration der durch freie Dissoziation des Liganden entstandenen H^+ -Ionen.

Im speziellen Fall des Urans muß man noch eine dritte Quelle von Wasserstoffionen in Betracht ziehen, die Hydrolyse des Metalls. Sie beträgt bei dem herrschenden pH-Wert (≈ 3) 1 - 3%. Der hierdurch generierte Beitrag zur Gesamt- H^+ -Konzentration wird nach E. Brandau (23) wie folgt berechnet:

$$HY = 2 \cdot B_{22} \cdot \frac{M_o^2}{H^2} \quad (2)$$

worin die gemessene Wasserstoffionenkonzentration der Lösung mit Uran und B_{22} die Hydrolysenkonstante ist. Die Ableitung obiger Formel geht davon aus, daß die Hydrolysenreaktion des Urans rein bimolekular verläuft, die erste Hydrolysenstufe somit die Zusammensetzung $(UO_2)_2(OH)_2$ hat. Nach R.M. Rush (24) hat B_{22} den Wert $1,15 \cdot 10^{-6}$.

Als Meßwerte der Ahrland-Titration liegen vor:

- 1) H' : die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ohne Uran
- 2) H : die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung mit Uran
- 3) LG : die Konzentration des Liganden
- 4) D : der Neutralisationsgrad des Liganden
- 5) M_o : die Konzentration des Metalls

Daraus ist die Anionenkonzentration L und \bar{n} mit folgenden Formeln zu berechnen (9,23):

$$L = \frac{H'}{H} \cdot \frac{(LG \cdot D + H') \cdot (LG \cdot (1-D) - H + HY)}{LG \cdot (1-D) - H'} \quad (3)$$

$$\bar{n} = \frac{LG \cdot D + H - L}{M_o} \quad (4)$$

Bestimmung der Komplexstöchiometrie aus der Bildungsfunktion

An dem Wert von \bar{n} ist in zweierlei Weise zu erkennen, welche Komplexe sich vermutlich gebildet haben. Ist \bar{n} größer als 1, so muß zwangsläufig mindestens auch ein 1:2-Komplex vorhanden sein; unter $\bar{n} = 0,5$ hat man nur mit dem 1:1-Komplex zu rechnen. Zeichnet man \bar{n} als Funktion der pH, so nähert sich für 1:1-Komplexe die Kurve der Ordinate $\bar{n} = 1$

asymptotisch, während sie bei 1:2-Komplexen diese Ordinate mit großem Winkel schneidet. Auf diese Weise läßt sich ein 1:2-Komplex schon ab $\bar{n} = 0,9$ erkennen.

Graphische Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Die Uran- α -Hydroxykarbonate haben maximal 2 Moleküle Ligand pro Metallatom. Für diesen Fall kann die Formel 1 in eine Geradengleichung umgestellt werden:

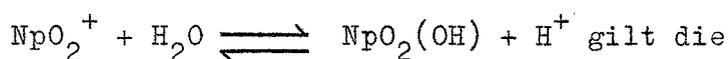
$$\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}} \cdot \frac{1}{L} = \beta_1 + \beta_2 \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} \cdot L \quad (5)$$

Trägt man $\bar{n} \cdot L / (1-\bar{n})$ auf der Ordinate und $(2-\bar{n}) \cdot L / (1-\bar{n})$ auf der Abszisse auf, so kann β_1 als Ordinatenabschnitt bei der Abszisse 0 und β_2 als $\text{tg} \alpha$ der entstandenen Geraden abgelesen werden. Entstände beim Auftragen eine nach oben abbiegende Kurve, so wären auch höhere Komplexe zu berücksichtigen. Dann ist die angegebene graphische Methode nicht mehr geeignet.

3.4. Berechnung der Hydrolysenkonstanten

Fünfwertiges Neptunium

Für die Konstante β_{11} der Reaktion



Definitionsgleichung

$$\beta_{11} = \frac{[\text{NpO}_2(\text{OH})][\text{H}^+]}{[\text{NpO}_2^+]} = \frac{\text{MOH} \cdot \text{H}}{\text{M}} \quad (1)$$

Das Hydrolysenprodukt $\text{NpO}_2(\text{OH})$ absorbiert bei der Meßwellenlänge nicht ($\epsilon_{\text{MOH}} = 0$), somit gilt für die Gesamttextinktion:

$$E = \epsilon_M \cdot M$$

(ϵ_M = Extinktionskoeffizient für MeO_2^+)

Die Gesamtmetallkonzentration M_o ist die Summe aus der Konzentration M des freien und der Konzentration MOH des hydrolysierten Metalls:

$$M_o = M + MOH \quad (3)$$

Durch Zusammenfassen der Gleichungen 1 bis 3 gelangt man zur Gleichung 4:

$$\frac{E_o - E}{E} = \frac{B_{11}}{H} \quad (4)$$

Durch Logarithmieren erhält man Gleichung 5, die aussagt, daß $-\lg B_{11}$ der Ordinatenabschnitt einer graphischen Darstellung $\lg\left(\frac{E_o - E}{E}\right) = f(\text{pH})$ ist.

$$\lg\left(\frac{E_o - E}{E}\right) = \lg B_{11} + \text{pH} = \lambda \quad (5)$$

Ein Test auf das Zutreffen des oben angegebenen Reaktionsschemas besteht darin, daß die graphische Darstellung eine Gerade sein muß.

Sechswertiges Plutonium

Hier trifft die Voraussetzung, daß sich nur das 1:1-Hydrolysat bildet und daß dieses bei der Meßwellenlänge nicht absorbiert mit Bestimmtheit nicht zu. Für die 9806 Å-Linie ist jedoch der Extinktionsbeitrag der Komponenten $\text{PuO}_2(\text{OH})^+$, $\text{PuO}_2(\text{OH})_2$ usw. nur sehr gering. Es gelingt daher die Meßpunkte bei niederem pH-Wert (geringe Hydrolyse) ebenfalls nach Formel 4 oder 5 graphisch auszuwerten. Formel 4 ist hierbei geeigneter, da sie empfindlicher die Abweichungen von den Voraussetzungen signalisiert. Man trägt dazu $(E_o - E)/E$ über $1/H$ auf und berücksichtigt nur den linearen Teil der Kurve. B_{11} ergibt sich als der $\text{tg}\alpha$. Eine exakte Berechnung ist mit dem Programm PHØTØ4 möglich, womit jedoch der Bereich der einfachen Hydrolyse nicht so scharf abgegrenzt werden kann.

4. Diskussion

Die charakteristische Änderung der Hauptabsorptionsbanden des Pu(VI) bei 8306 Å und des Np(V) bei 9804 Å wird durch verschiedene Liganden, wie Monokarbonsäuren, Hydroxylionen und α -Hydroxysäureanionen hervorgerufen. Sie ist für beide Elemente von der Art des Liganden weitgehend unabhängig und besteht in der Ausbildung zusätzlicher Absorptionsbanden. In den bisher untersuchten Beispielen ließ sich hieraus stets die Stabilitätskonstante berechnen. Zu der ein Fehlerminimalisierungsverfahren erfordernden Auswertung der Meßdaten ist eine elektronische Datenverarbeitungsmaschine unerlässlich. Die Kombination der Spektralphotometrie mit der elektronischen Berechnung läßt eine sehr genaue Bestimmung der Stabilitätskonstanten zu. Diese Methode dürfte auch für andere Komplexsysteme mit lichtabsorbierenden Metallionen in wäßriger Lösung erfolgversprechend sein.

Die aus den vorliegenden Experimenten berechneten Stabilitätskonstanten zeigen deutlich eine Abnahme der Komplexbeständigkeit von U(VI) zu Pu(VI), was ebenfalls für die Hydrolyse gilt. Diese Tendenz ist auch schon in anderen Fällen festgestellt worden, z.B. bei der Komplexbildung mit Oxalsäure (25).

Die Vermutung, daß die Stabilität der komplexen Verbindungen mit steigender Kettenlänge des Ligandenmoleküls größer wird, hat sich beim Pu(VI) und U(VI) bestätigt. Eine Ausnahme bildet im Falle des Pu(VI) die α -Hydroxy-n-valeriansäure, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Säure beim Lagern zum Teil in das Anhydrid überging, welches sich nicht an der Komplexbildung beteiligt.

Die α -Hydroxycaprylate der sechswertigen Metalle fallen bei niedrigen pH-Werten als schwerlösliche Verbindungen der Formel MeO_2L_2 aus, so daß zur Berechnung der Stabilitätskonstanten nicht genügend Meßpunkte erreicht wurden. Im Fall des Np(V) entsteht bei pH 7 ebenfalls ein α -Hydroxycaprylatniederschlag, der jedoch eine basische Verbindung darstellt.

Eine Versuchsserie zur Entscheidung ob die Plutonyl(VI)-glykolate mono- oder polynuklearer Art sind, ergab keine Anzeichen für polynukleare Komplexe. Es ist anzunehmen, daß also in jedem Fall ausschließlich monomere Komplexbildung vorliegt.

Man kann sagen, daß die α -Hydroxy-n-karbonsäuren nur schwache Komplexe bilden, wie aus dem bei den vorliegenden Experimenten größten erreichten Wert von 1200 für das Plutonium(VI)- α -Hydroxy-n-karbonat hervorgeht. Die relative Lage der Stabilitätskonstanten kann aus dem Vergleich mit einem der anerkannt stärksten Chelatbildner, der Äthylen-diamintetraessigsäure ($\beta_{1,U} = 7 \cdot 10^7$ (26)) und einem anerkannt schwachen Komplexbildner, dem Nitration ($\beta_1 = 0,84$ (27)) ersehen werden.

Die Plutonium(VI)-acetate sind mit $\beta_1 \approx 200$ nicht so stabil wie die Plutonium(VI)- α -Hydroxy-n-karbonate, deren Konstanten in der Größenordnung von 270 bis 1200 liegen. Das beruht wahrscheinlich darauf, daß die α -Hydroxy-n-karbonsäuren einen Chelatring ausbilden können, während mit der Essigsäure nur einfache Komplexe ("Komplexe" im engeren Sinne) entstehen. Es läßt sich durch Vergleich der Stabilitätskonstanten des Plutonium(VI)-acetates mit der des Plutonium(VI)-glykolates die durch Ausbildung des Chelatrings bedingte zusätzliche Stabilität gegenüber den Plutonium(VI)-acetaten abschätzen, die in diesem Fall ca. 20% beträgt. Die größere Stabilität entspricht einem Energiegewinn, der teils aus der Betätigung der Nebervalenzbindung und teils aus der Entropievermehrung bei der Bildung des Chelatrings stammt.

Bezüglich der Zahl der komplex gebundenen Liganden wurde für das relativ kleine einwertige Acetation die Koordinationszahl von maximal 3 Anionen an Pu(VI) gefunden, während die chelatbildenden α -Hydroxykarbonsäuren maximal nur 2 Liganden an Pu(VI) und U(VI) anlagern. Für das Np(V) konnte mit den α -Hydroxykarbonsäuren nur die 1:1-Verbindung nachgewiesen werden, was sich mit der formalen Wertigkeitsstufe +1 für das NpO_2^+ -Ion gut vereinbaren läßt.

5. Experimentelles

5.1. Ausgangssubstanzen

Die Plutoniumstammlösung wurde durch Auflösen von Pu-Metall in Salzsäure erhalten. Das Metall lag darin in der dritten Oxydationsstufe vor. Der Pu-Gehalt der Lösung von $1,75 \cdot 10^{-1}$ Mol/l wurde gravimetrisch ermittelt (siehe Tabelle 32). Eine spektralphotometrische Bestimmung lieferte den gleichen Wert.

Die Neptuniumstammlösung wurde durch Auflösen von NpO_2 in Perchlorsäure erhalten. Extinktionsmessungen ergaben eine Neptuniumkonzentration der Lösung von $7,8 \cdot 10^{-2}$ Mol/l.

Die α -Hydroxy-n-karbonsäuren und das $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ waren p.a. Substanzen der Firma Fluka, Plutoniummetall und NpO_2 stammten aus den USA.

Herstellung der Titrationslösungen

Pu(VI)-Lösung: 500 λ Pu-Stammlösung wurden mit ca. 1 ml HClO_4 konz. versetzt, bis fast zur Trockene eingengt und mit Wasser auf 10 ml verdünnt. Zur spektralphotometrischen Bestimmung der exakten Plutoniumkonzentration sind 2 ml dieser Lösung auf 10 ml verdünnt und im Spektrographen gemessen worden. Zwei Titrationsen von 0,5 ml Pu(VI)-Lösung mit 0,1 n NaOH ergaben den durch die Oxydation bedingten Gehalt an freier HClO_4 .

Meßlösung: 5 ml der Pu(VI)-Lösung wurden mit 10 ml 0,1 n Lösung des Komplexbildners und mit der zur Einstellung der Säurestärke entsprechenden Menge 0,1 n HClO_4 versetzt und mit 0,1 n NaClO_4 -Lösung zu 25 ml aufgefüllt.

Np(V)-Lösung: Die Oxydation von 5 ml Np-Lösung (18 mg/ml) erfolgte durch Eindampfen mit 1 ml konz. HClO_4 . Der entstandene halb feste Rückstand wurde in HCl gelöst und zur Reduktion des Np(VI) zu Np(V) mit ca. 100 mg Hydroxylammoniumchlorid versetzt, wobei sich die vorher rote Lösung grün färbte. Durch Ammoniakfällung entstand das Np(V)-Hydroxyd, welches abfiltriert, mit 0,1 n NaClO_4 gewaschen und in 50 ml 0,1 n HClO_4 gelöst wurde.

Meßlösung: Zu 7,5 ml der Np(V)-Lösung gibt man 10 ml 0,1 n Lösung des Komplexbildners und füllt mit 0,1 n HClO_4 zu 25 ml auf.

Potentiometrie

Zur potentiometrischen Titration wurden die nachfolgenden Lösungen in CO₂-freiem bidestillierten Wasser hergestellt:

- 1) 0,1 n NaClO₄-Lösung
(festes, über P₂O₅ im Vakuum getrocknetes NaClO₄)
- 2) Komplexbildnerlösung:
0,05 m α-Hydroxykarbonsäure
0,01 m NaOH
0,087 m NaClO₄
- 3) $2,5 \cdot 10^{-3}$ m UO₂(NO₃)₂ + $9,25 \cdot 10^{-2}$ m NaClO₄

5.2. Meßgeräte

Die spektralphotometrischen Titrationsen wurden am Cary-recording-spectrometer Modell 14 (mit thermostatisiertem Küvettenraum) durchgeführt.

pH-Messungen:

Zur pH-Messung diente ein Beckman-research-pH-Meter mit einer Beckman Glaselektrode und einer Kalomelvergleichselektrode.

Zur Eichung sind NBS-Puffer verwendet worden.

5.3. Spektralphotometrische Titration

Die Titration, die pH-Messung und das Umfüllen der Lösung in die Küvetten erfolgten in einer Glove-Box. Die Titrationslösung wurde in einem thermostatisierten Gefäß mit gesättigter NaOH unter ständigem Rühren versetzt und dann der pH-Wert bei ausgeschaltetem Magnetprüher in einem Zeitintervall von 5 Minuten in mV am pH-Meter abgelesen. Die Messungen erfolgten in Schritten von 0,2 - 0,5 pH-Einheiten im Bereich zwischen pH 2 und pH 5.

Die Extinktionsmessungen erfolgten in 1 cm Quarzküvetten im Spektrographen außerhalb der Glove-Box zusammen gegen eine mit 0,1 n HClO₄ gefüllte 1 cm Vergleichsküvette aus Quarz bei 25°C.

5.4. Potentiometrische Titration

Die potentiometrischen Messungen erfolgten bei 25°C in thermostatisierten, mit Magnetrührern versehenen Titrationsgefäßen. Hierbei wurden in einer ersten Meßreihe 25 ml 0,1 n NaClO₄-Lösung mit 25 ml 5·10⁻² m Komplexbildnerlösung in Stufen von 2,5 ml titriert. Zur Titration diente eine automatische Mikrobürette der Fa. Metrohm. In einer zweiten Meßreihe wurden 25 ml 2,5·10⁻² m UO₂(NO₃)₂-Lösung mit 25 ml Komplexbildnerlösung in 2,5 ml-Schritten titriert.

Am Beckman-research-pH-Meter ist der pH-Wert in mV abgelesen worden. Zur Eichung vor und nach jeder Meßreihe dienten Phosphatpuffer (pH = 6,865) und KCl/HCl-Puffer (pH = 2,098).

5.5. Präparative Darstellung der α-Hydroxycaprylate

Die Fällung der α-Hydroxycaprylate des U(VI) und Pu(VI) erfolgte durch Zugabe einer salzsauren ca. 2·10⁻³ m U(VI)- bzw. Pu(VI)-Lösung zu einer ca. 4·10⁻² m α-Hydroxycaprylsäurelösung und anschließender Neutralisation mit 0,1 n NaOH bis zur vollständigen Fällung. Der Beginn der Fällung liegt bei pH 2,2 und der Endpunkt bei pH 2,9.

Das α-Hydroxycaprylat ist abfiltriert und über P₂O₅ im Vakuum getrocknet worden. Zur Analyse wurden gewogene Mengen der Substanzen zu PuO₂ bzw. U₃O₈ verglüht.

5.6. Bestimmung der Dissoziationskonstanten der α-Hydroxy-n-karbonsäuren

Von jeweils vier 0,01 m Säurelösungen (μ = 0,1), die zu 80, 60, 40 und 20 % neutralisiert waren, wurde der pH-Wert bei 25,0 ± 0,2°C mit Hilfe der Glas- und Kalomelelektrode am Beckman-research-pH-Meter gemessen.

6. Spezielle Einrichtungen von Glove-Boxen für die spektralphotometrische und potentiometrische Titration radioaktiver Elemente

Die vorliegende Arbeit befaßte sich hauptsächlich mit der Untersuchung der stark radioaktiven Elemente Np und Pu. Die angewandte Menge der beiden Radionuklide war so groß, daß die Arbeiten nur in Glove-Boxen durchgeführt werden konnten. Zur Erprobung der einzelnen Arbeitsverfahren dienten die Meßreihen mit Uran. Sowohl zur spektralphotometrischen als auch zur potentiometrischen Titration wurde je eine Glove-Box speziell für diese Verfahren eingerichtet. Benutzt wurden Boxen der Firma Jahan, Paris und Boxen eigener Konstruktion.

Zur spektralphotometrischen Titration diente eine Boxenlinie, die aus einer präparativen, einer analytischen und einer Titrationsbox bestand (siehe Abbildung 15). In Box 2 erfolgte die Vorbereitung der Neptunium- bzw. Plutoniumlösung. Sie enthielt einen Spiegelbrenner zur Glühanalyse, eine elektrische Heizplatte mit einer wassergekühlten Vorrichtung zum Absaugen und Kondensieren von Säuredämpfen und ein mit einem Abzug versehenes Depot zur Aufbewahrung aggressiver Chemikalien.

Box 1 diente speziell der spektralphotometrischen Titration und war mit zwei elektrischen Rührern und zwei thermostatisierten Titrationsgefäßen ausgestattet. Der Thermostat befand sich außerhalb der Box und das temperierte Wasser für die Titrationsgefäße wurde durch besondere Hähne in die Box eingeleitet. Zur pH-Messung befanden sich eine Glaselektrode (Fa. Beckman) und eine gesättigte NaCl-Lösung als Elektrolyt enthaltende Kalomelektrode in der Box. Die elektrischen Verbindungskabel zu dem außerhalb der Box stehenden pH-Meter wurden mit Hilfe spezieller Gummidurchführungen durch die Boxwände geleitet. Zum Zutitrieren der Natronlauge während der Titration diente eine handbetätigte, außerhalb der Box gelegene Mikrobürette, die durch einen ca. 0,5 mm dicken mit einer Glasspitze versehenen Teflonschlauch mit den Titrationsgefäßen verbunden war, wodurch die erforderliche feine Dosierung der Lauge ermöglicht wurde. Zum Ausschleusen des in 2-L-Kunststoffflaschen gesammelten radioaktiven Abfalls war eine mit einem Plastiksack versehene Schleuse angebracht, während zum Einschleusen von Substanzen und Geräten sowie zum Ausschleusen der Meßküvette eine seitlich an der Box angebrachte Doppelschleuse diente, die mit einer inneren und einer äußeren Verschlußplatte versehen war.

Entgegen einer früher angewandten Technik, in der man sämtliche Flüssigkeiten mit Gefäßen einschleuste, erfolgte das Einbringen von dest. H_2O , verd. Säuren und größeren Mengen von Lösungen durch einen mit Kugelschliff und Schliffhahn versehenen, abnehmbaren Glasbehälter (siehe Abbildung 16), der sich an der äußeren Frontwand jeder Box befand.

Die elektrischen Leitungen wurden durch besondere in der Boxwand befindliche Gummidurchführungen (siehe Abbildung 17) geführt. Das Schaltpult mit den einzelnen Kontrollampen und Schaltknöpfen besaß einen Hauptschalter, mit dem sämtliche in die Box führenden Leitungen blockiert werden konnten. Die Frontansicht der Box zeigt Abbildung 19. Box 3 enthielt eine Zentrifuge, eine Elektrode und einen elektrischen Rührer. Sie wurde zu präparativen Zwecken benutzt.

Die potentiometrischen Titrationsen erfolgten in einer ähnlich eingerichteten Boxenlinie, bestehend aus einer Titrationsbox, einer präparativen, einer Zentrifugen-, einer analytischen und einer Wägebox (siehe Abbildung 20). Die Titrationsbox war eine Eigenkonstruktion, während die vier anderen Boxen dieser Anordnung von der Firma Jahan stammten. Abweichend von vorher beschriebenen Verfahren wurde hier eine innerhalb der Box befindliche und von außen steuerbare automatische Mikrobürette zur Titration benutzt und die Durchführung der Elektrodenkabel in die Box erfolgte über neu konstruierte, elektrisch abgeschirmte, gasdichte Teflondurchführungen (siehe Abbildung 18). Bei dieser Konstruktion wurden die Kabel mit Hilfe eines Bajonettverschlusses innen und außen an die Durchführung gekoppelt, so daß beim Wechseln der Elektroden die Wanddurchführung nicht mehr aus der Box entfernt zu werden brauchte. Die alten Wanddurchführungen gaben durch den Elektrodenwechsel und durch Undichtigkeiten des porösen Gummis häufig zu Kontaminationen Anlaß.

7. Abbildungen und Tabellen

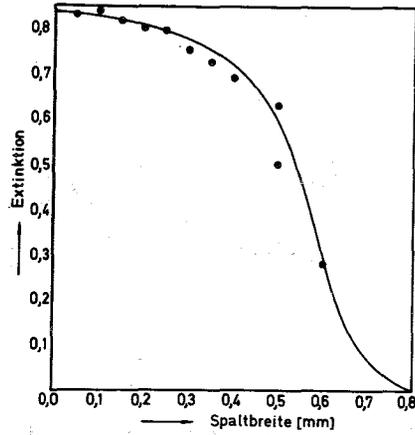


Abb. 1 Abhängigkeit der 8306 Å-Extinktion des Pu(VI) von der Spaltbreite des Spektrographen

Pu(VI) : $2 \cdot 10^{-3}$ m ; HClO_4 : 0,1 m

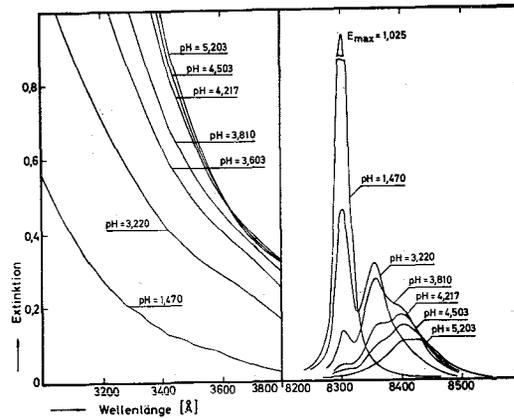


Abb. 2 Veränderung des Pu(VI)-Spektrums durch die Bildung von Pu(VI)-Acetatokomplexen

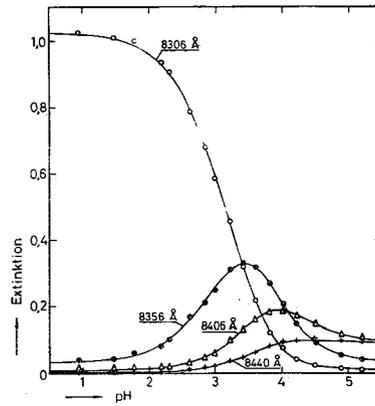


Abb. 3 Extinktionskurven der Plutonylacetate in wäßriger Lösung

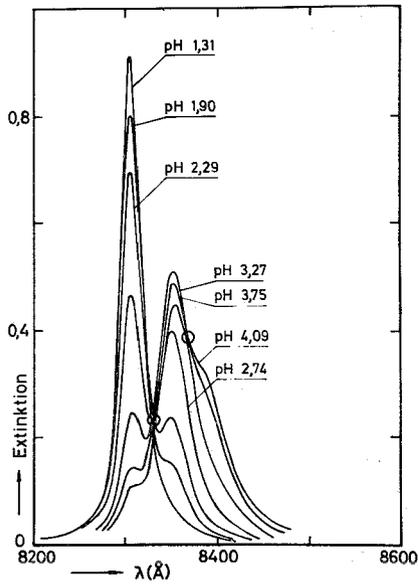


Abb. 4 Veränderung des Pu(VI)-Spektrums durch Glykolsäurekomplexbildung

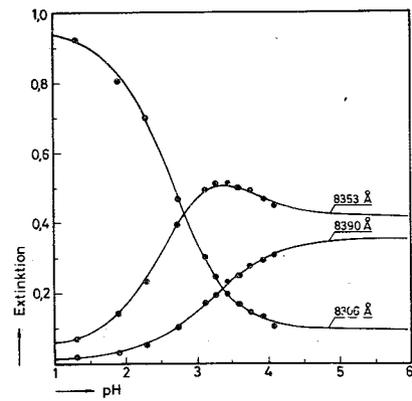


Abb. 5 Änderung der Extinktion mit steigendem pH-Wert für Pu(VI)-Glykolate

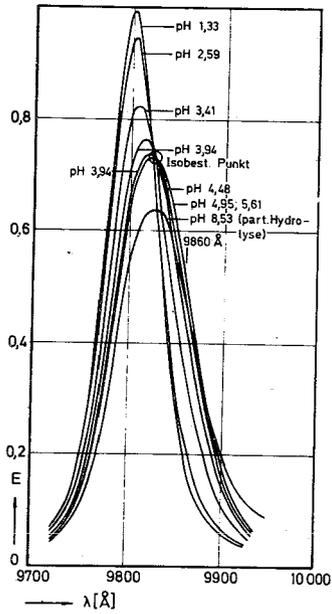


Abb. 6 Veränderung des Np(V)-Spektrums durch Glykolsäurekomplexbildung

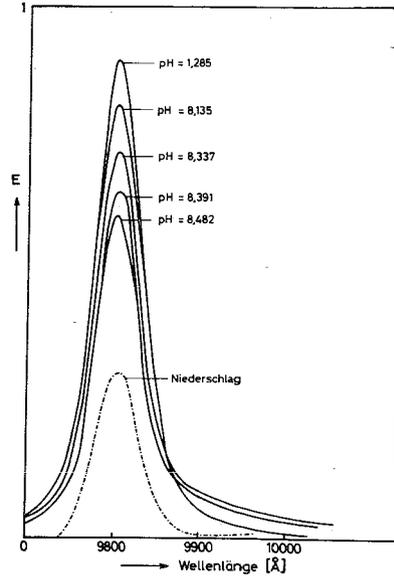


Abb. 7 Absorptionsspektren zur Bestimmung der Hydrolysekonstanten für Np(V)

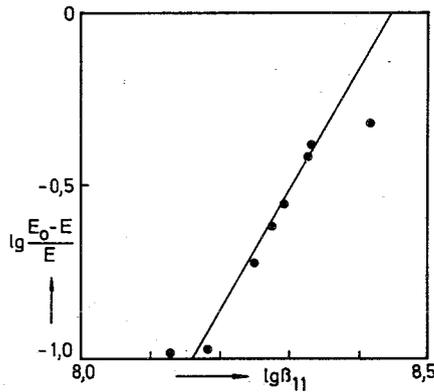


Abb. 8 Graphische Bestimmung der Hydrolysekonstanten β_{11} für Np(V)

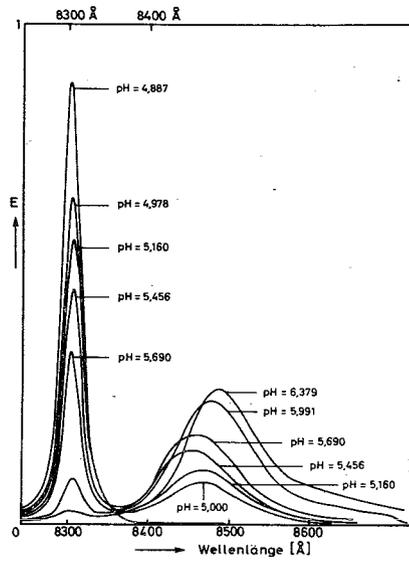


Abb. 9 Absorptionsspektren zur Bestimmung der Hydrolysekonstanten für Pu(VI)

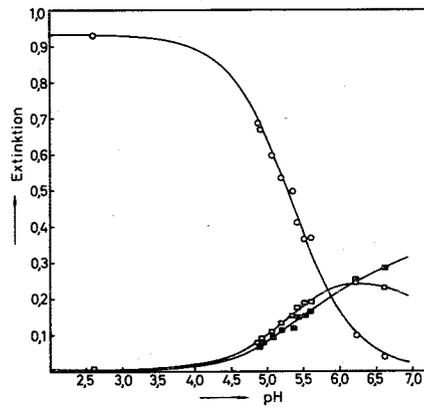


Abb. 10 Darstellung der Extinktionsänderung mit steigendem pH-Wert bei der Pu(VI)-Hydrolyse

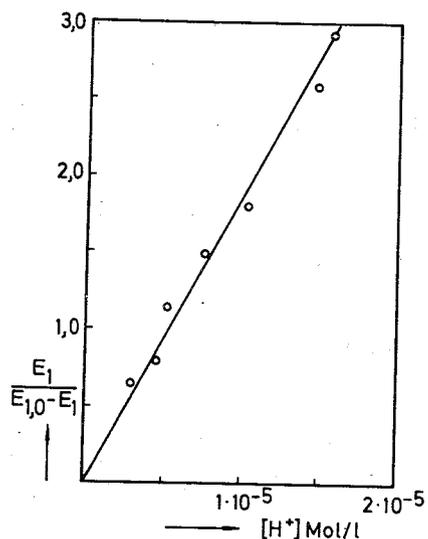


Abb. 11 Graphische Bestimmung der Hydrolysekonstanten B_{11} für Pu(VI) (siehe 3.4.)

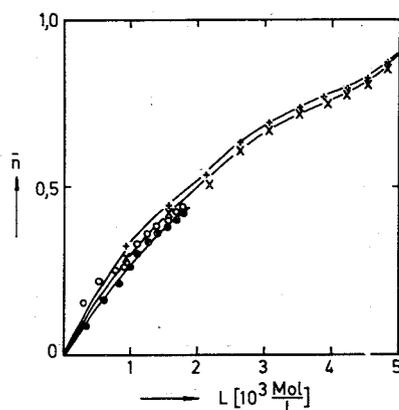


Abb. 12 Bildungsfunktion (\bar{n}) der Uranyl-glykolate
x Konzentration $2,5 \cdot 10^{-3}$ m U(VI) und $5 \cdot 10^{-2}$ m Glykolsäure
o Konzentration $5 \cdot 10^{-3}$ m U(VI) und $2 \cdot 10^{-2}$ m Glykolsäure

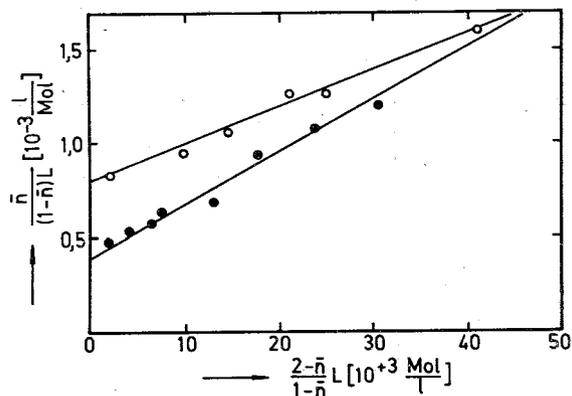


Abb. 13 Graphische Bestimmung der Stabilitätskonstanten aus der potentiometrischen Titration für U(VI)/Glykolsäure und U(VI)/ α -Hydroxy-buttersäure

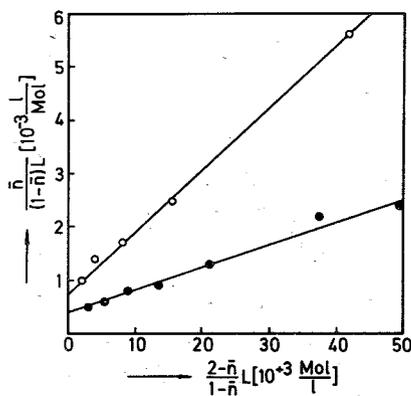
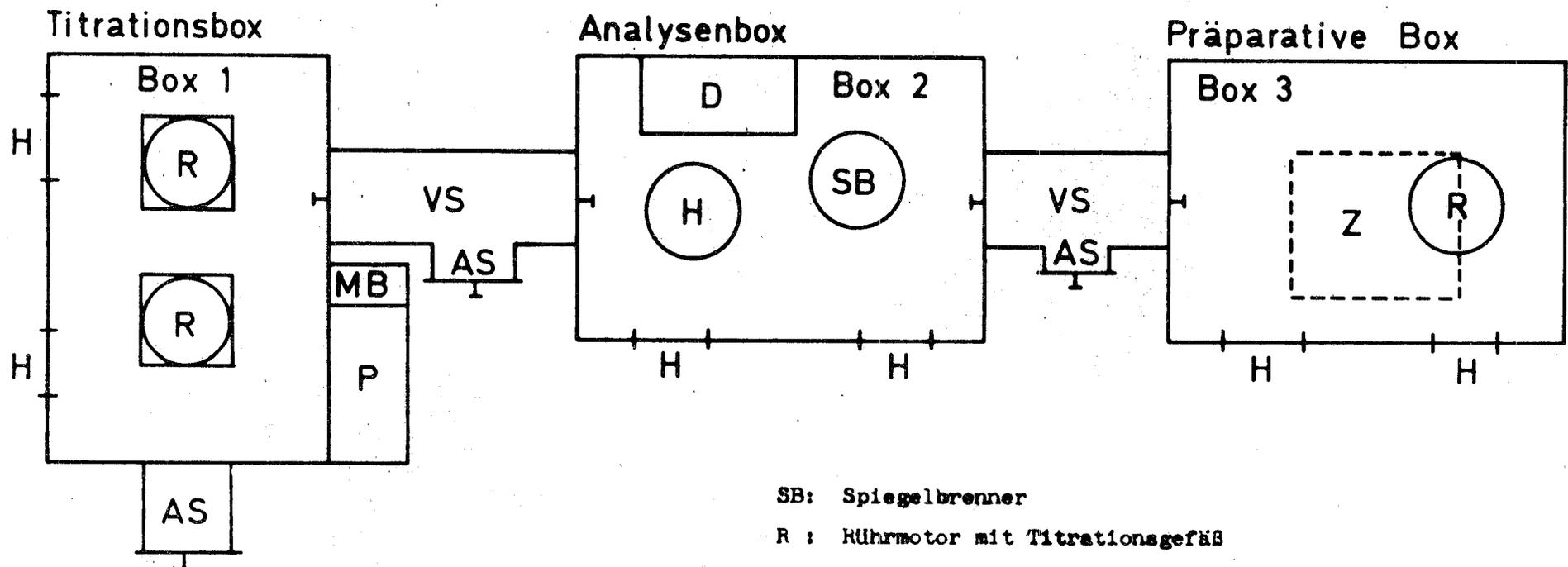


Abb. 14 Graphische Bestimmung der Stabilitätskonstanten aus der potentiometrischen Titration für U(VI)/Milchsäure und U(VI)/ α -Hydroxy-n-capronsäure



- SB: Spiegelbrenner
- R : Rührmotor mit Titrationsgefäß
- H : Elektrische Heizplatte mit Abzug
- D : Chemikaliendepot
- P : Beckman-research-pH-meter
- MB: Mikrobürette
- VS: Verbindungsschleuse
- AS: Ausgangsschleuse
- H : Handschuhöffnung

Abb. 15 Gloveboxenanordnung zur Spektralphotometrischen Titration

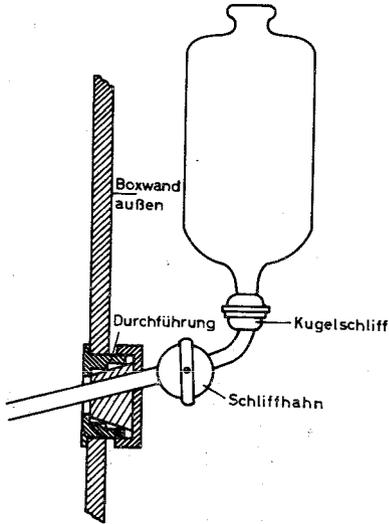


Abb. 16 Abnehmbarer Glasbehälter zum Einbringen von Flüssigkeiten in Glove-Boxen

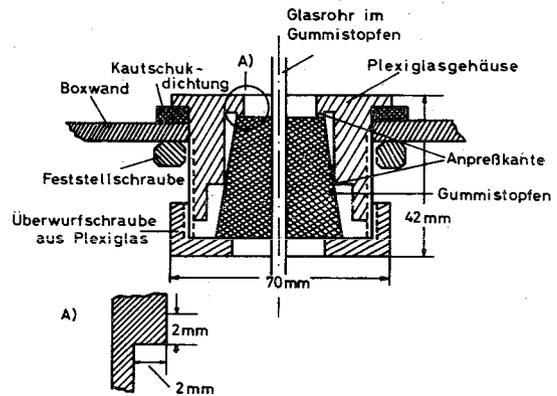


Abb. 17 Vakuumdichte Gummidurchführung für elektrische Leitungen und Glasrohre

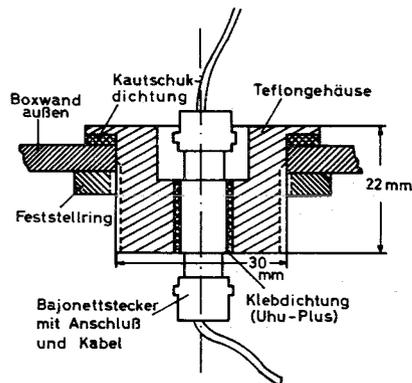


Abb. 18 Vakuumdichte Teflondurchführung für elektrische Kabel in Glove-Boxen

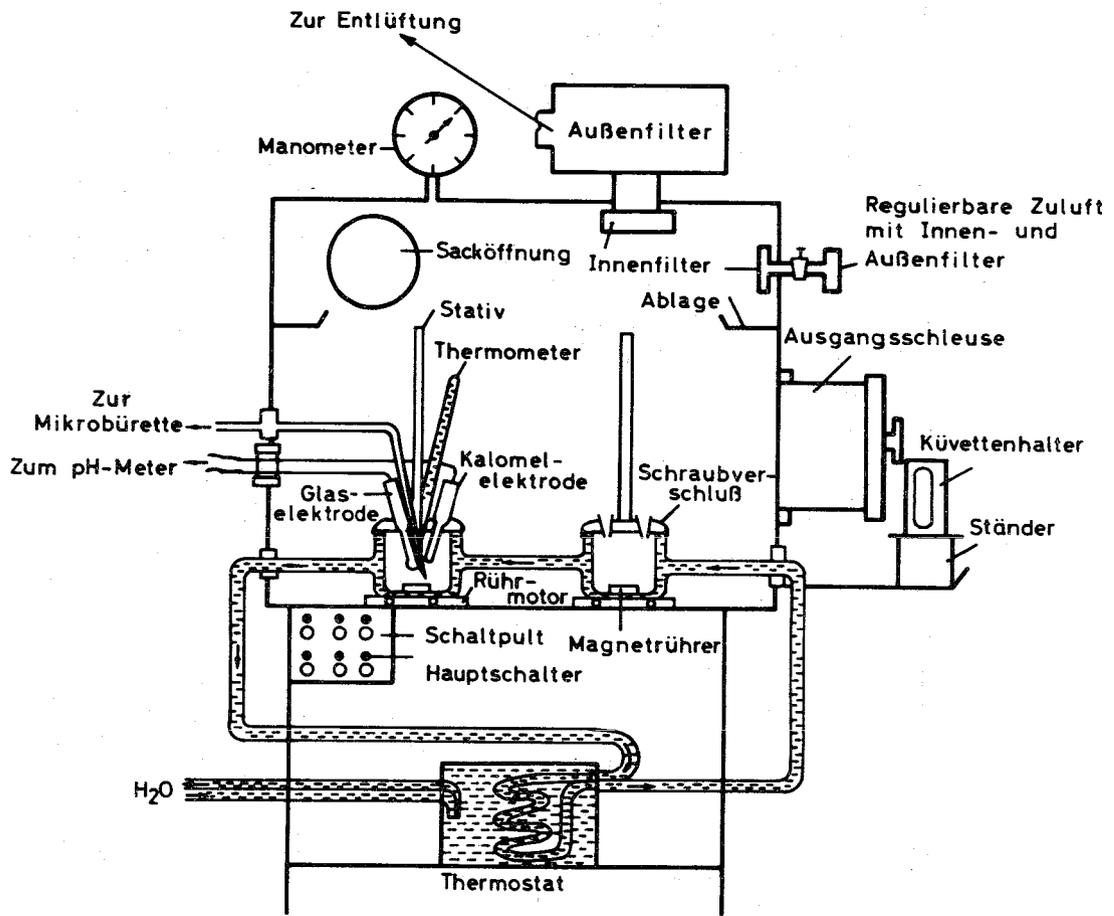


Abb. 19 Ausrüstung einer Glove-Box zur Durchführung spektral-photometrischer Titrationen

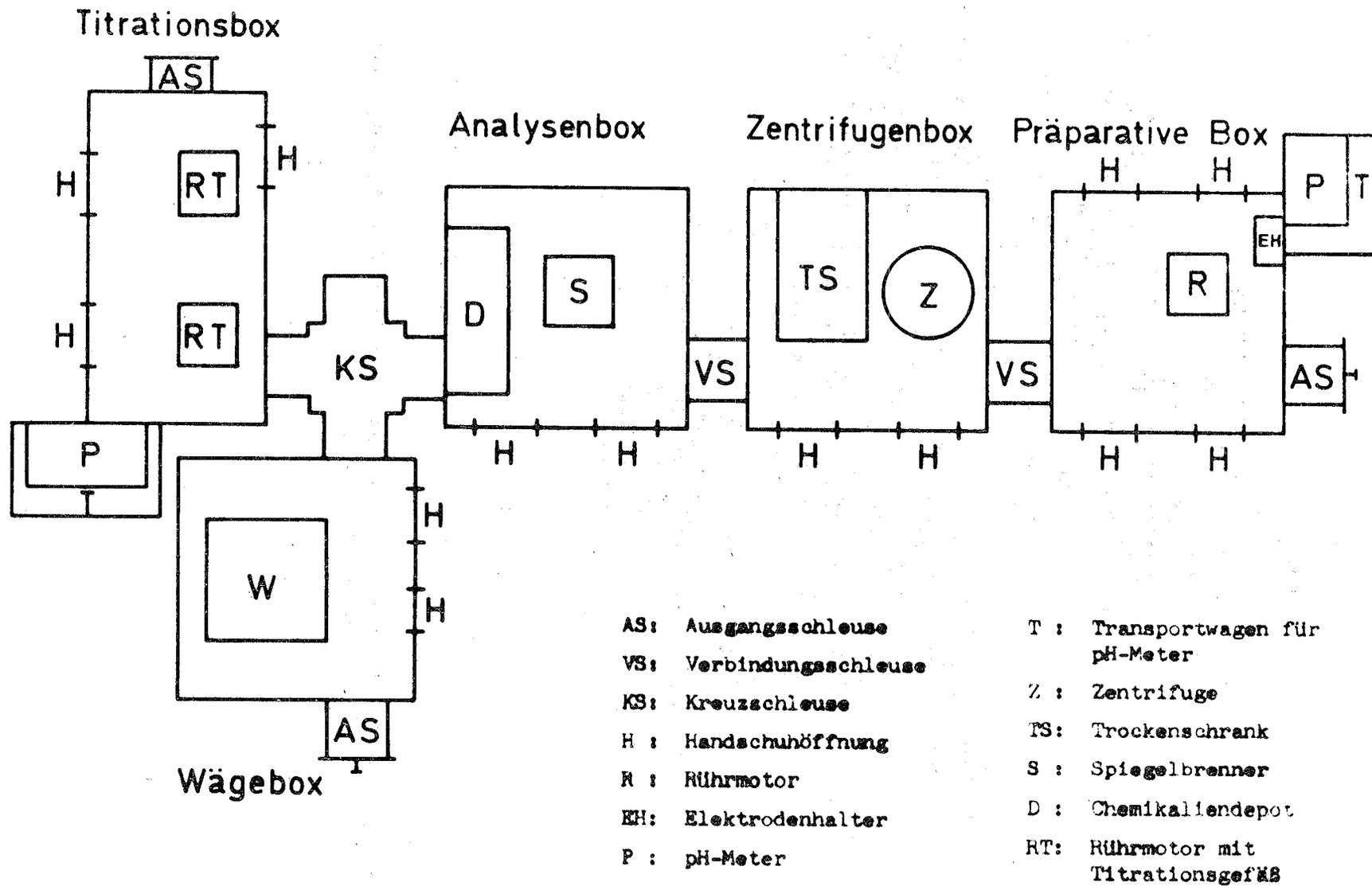


Abb. 20 Gloveboxenanordnung zur potentiometrischen Titration radioaktiver Elemente

Tabelle 5 Bestimmung der Dissoziationskonstanten

Meßbedingungen: Ionenstärke 0,1 ; Temperatur $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Essigsäure : Puffer : Phosphat = -17,25 mV ; KCl/HCl = +268,50 mV

[HAc] mMol/l	[NaOH] mMol/l	mV Lsg.-KCl/HCl	pH	$K_D \cdot 10^5$
10,00	2,008	119,50	4,096	2,60
10,00	3,980	143,60	4,499	2,59
10,01	5,982	164,40	4,847	2,59
9,971	7,971	190,45	5,283	2,54
$pK_D = 4,588$			Mittelwert:	$2,58 \cdot 10^{-5}$

Glykolsäure : Puffer : Phosphat = -15,55 mV ; KCl/HCl = +268,05 mV

[HGLY] mMol/l	[NaOH] mMol/l	mV Lsg.-KCl/HCl	pH	$K_D \cdot 10^4$
10,0036	7,379	70,65	3,2834	2,26
9,9966	5,718	90,05	3,6089	2,25
9,9991	3,903	108,91	3,9253	2,27
10,0026	2,011	134,67	4,3530	2,16
$pK_D = 3,65$			Mittelwert:	$2,24 \cdot 10^{-4}$

Milchsäure : Puffer : Phosphat = -17,05 mV ; KCl/HCl = +267,78 mV

[Säure] mMol/l	[NaOH] mMol/l	mV Lsg.-KCl/HCl	pH	$K_D \cdot 10^4$
10,00	1,949	76,44	3,377	1,697
9,99	3,962	96,90	3,720	1,703
10,00	5,974	117,62	4,0665	1,645
10,00	7,989	147,98	4,525	(1,344)
$pK_D = 3,774$			Mittelwert:	$1,682 \cdot 10^{-4}$

α -Hydroxy-n-buttersäure : Puffer : Phosphat = -17,05 mV ;
KCl/HCl = +267,7 mV

[Säure] mMol/l	[NaOH] mMol/l	mV Lsg.-KCl/HCl	pH	$K_D \cdot 10^4$
10,00	1,951	72,48	3,311	2,027
10,00	3,980	92,73	3,650	2,017
10,00	5,973	112,02	3,973	2,035
9,99	7,974	136,99	4,391	2,021
$pK_D = 3,694$			Mittelwert:	$2,024 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 6 Dissoziationskonstante der α -Hydroxy-n-valeriansäure

Meßbedingungen: Titration des Na-Salzes der Säure mit 0,1 m HClO_4
 Einwaage pro 100 ml: 59,1 mg Säure; 1,107 g NaClO_4 ; 5,0 ml 0,1 n NaOH
 Titrationsvolumen: 50,0 ml; Temperatur: 24,9°C
 Puffer: Phosphat: +0,8 mV ; KCl/HCl: +284,7 mV
 Elektrodensteigung: 59,3
 Elektroden: Beckman Glaselektrode; Kalomelelektrode (ges. NaCl)

mV	ml 0,10n HClO_4	pH	$[\text{H}^+]$ mVal/l	$[\text{NaOH}]_{\text{ges.}}$ mVal/l	$K_D \cdot 10^4$
+127,8	0,040	4,698	0,020	4,200	(1,082)
158,4	0,080	4,182	0,079	3,400	1,535
177,0	0,120	3,890	0,153	2,600	1,641
192,6	0,160	3,626	0,284	1,800	1,754
207,3	0,200	3,378	0,502	1,000	1,852
221,2	0,240	3,145	0,858	0,200	1,970
$\text{pK}_D = 3,750$			Mittelwert: $1,779 \cdot 10^{-4}$		

Tabelle 7 Dissoziationskonstante der α -Hydroxy-n-capronsäure

Meßbedingungen: Ionenstärke $\mu = 0,1$; Temperatur: $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$
 Puffer: Phosphat = -17,90 mV ; KCl/HCl = +264,30 mV

[Säure] mMol/l	[NaOH] mMol/l	mV Lsg.-KCl/HCl	pH	$K_D \cdot 10^4$
10,0018	2,1174	72,40	3,3128	2,207
10,003	4,0753	92,48	3,6437	2,101
9,9995	6,0399	113,28	3,9987	1,964
10,0021	7,9939	139,42	4,4373	1,837
$\text{pK}_D = 3,693$			Mittelwert: $2,0273 \cdot 10^{-4}$	

Tabelle 8 Dissoziationskonstante der Essigsäure bei Ionenstärke 1

Meßbedingungen: Ionenstärke 1,0; Temperatur: $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$
 Puffer: Phosphat -16,8 mV; KCl/HCl +284,1 mV;
 0,01046 m HClO_4 +284,1 mV

[HAc] mMol/l	[NaOH] mMol/l	mV Lsg.-0,01046 HClO_4	$-\lg C_H$	$K_D \cdot 10^5$
10,03	2,00	118,12	3,973	2,68
10,02	3,95	142,95	4,388	2,66
10,01	5,95	164,35	4,746	2,63
10,01	7,92	189,35	5,164	2,59
$\text{pK}_D = 4,578$			Mittelwert: $2,64 \cdot 10^{-5}$	

Tabelle 9 Extinktionswerte der Plutonium(VI)-acetate

Meßbedingungen:

Ionenstärke $\mu = 0,1 \pm 0,01$

$[\text{HAc}] = 3,74 \cdot 10^{-2} \text{ m}$

$[\text{Pu(VI)}] = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

$T = 25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Meßbedingungen:

Ionenstärke $\mu = 0,1 \pm 0,01$

$[\text{HAc}] = 3,74 \cdot 10^{-2} \text{ m}$

$[\text{Pu(VI)}] = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

$T = 25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

pH	Extinktion bei Wellenlänge \AA			pH	Extinktion bei Wellenlänge \AA		
	8306	8362	8400		8306	8363	8400
1,324	0,920	0,030	0,004	1,035	0,915	0,032	0,011
1,698	0,910	0,034	0,003	1,623	0,905	0,035	0,012
2,016	0,900	0,040	0,008	2,135	0,882	0,046	0,016
2,355	0,888	0,045	0,008	2,916	0,815	0,090	0,031
2,517	0,870	0,058	0,012	3,341	0,690	0,160	0,063
2,866	0,830	0,084	0,016	3,779	0,500	0,255	0,111
3,088	0,765	0,118	0,026	4,073	0,355	0,301	0,160
4,459	0,637	0,191	0,055	4,337	0,245	0,312	0,181
3,603	0,580	0,226	0,068	4,674	0,163	0,294	0,200
3,760	0,508	0,262	0,084				
3,937	0,430	0,299	0,118				
4,098	0,356	0,329	0,132				
4,258	0,289	0,341	0,166				
4,445	0,224	0,336	0,180				
4,611	0,176	0,320	0,204				
				Extinktion bei Wellenlänge \AA			
				pH	8306	8363	8400
				1,312	0,945	0,032	0,003
				2,094	0,905	0,042	0,014
				2,906	0,822	0,096	0,033
				3,321	0,702	0,168	0,060
				3,645	0,537	0,242	0,091
				3,941	0,416	0,307	0,146
				4,102	0,330	0,330	0,165
				4,322	0,233	0,330	0,185
				4,495	0,188	0,320	0,198
				4,677	0,148	0,303	0,211

Tabelle 10 Extinktionswerte der Plutonium(VI)-acetate

Meßbedingungen: Ionenstärke $\mu = 1,0 \pm 0,1$; $T = 25 \pm 0,2^\circ\text{C}$
 $[\text{HAc}] : 0,200 \text{ m}$; $[\text{Pu(VI)}] = 1,847 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

pH	Extinktion bei Wellenlänge \AA					
	8306	8353	8406	8440	3000	3300
0,933	1,025	0,040	0,012	0,005	0,561	0,197
1,465	1,010	0,044	0,011	0,005	0,568	0,200
1,772	1,000	0,061	0,013	0,007	0,581	0,210
2,117	0,935	0,082	0,016	0,008	0,616	0,231
2,300	0,906	0,102	0,020	0,010	0,647	0,253
2,615	0,788	0,168	0,033	0,013	0,736	0,313
2,845	0,680	0,212	0,048	0,019	0,847	0,386
3,220	0,456	0,310	0,100	0,038	1,125	0,561
3,420	0,321	0,328	0,130	0,047	1,327	0,688
3,603	0,218	0,317	0,160	0,062	1,555	0,833
3,810	0,123	0,270	0,183	0,083	1,840	1,000
4,010	0,076	0,208	0,185	0,093	2,000	1,147
4,217	0,042	0,147	0,173	0,090		1,245
4,503	0,025	0,095	0,149	0,098		1,351
4,887	0,016	0,057	0,118	0,098		1,416
5,203	0,011	0,043	0,105	0,094		1,427

Tabelle 12 Spektralphotometrische Titration Plutonium(VI)/Glykolsäure

[PuO ₂ ⁺⁺] : 1,72·10 ⁻³ m				[PuO ₂ ⁺⁺] : 1,54·10 ⁻³ m				[PuO ₂ ⁺⁺] : 1,00·10 ⁻³ m			
[Ligand] : 4,04·10 ⁻² m				[Ligand] : 4,04·10 ⁻² m				[Ligand] : 4,04·10 ⁻² m			
pH	E ¹⁾ 8304	E 8353	E 8396	pH	E 8304	E 8353	E 8390	pH	E 8304	E 8353	E 8390
1,31	0,922	0,070	0,018	1,51	0,801	0,082	0,020	1,31	0,536	0,036	0,010
1,90	0,805	0,143	0,031	1,71	0,780	0,106	0,029	1,89	0,480	0,082	0,016
2,29	0,700	0,233	0,053	1,93	0,728	0,134	0,032	2,22	0,415	0,124	0,025
2,74	0,468	0,395	0,103	2,06	0,702	0,163	0,045	2,54	0,334	0,190	0,046
3,12	0,303	0,492	0,171	2,16	0,664	0,185	0,047	2,82	0,256	0,241	0,068
3,27	0,246	0,513	0,195	2,28	0,625	0,212	0,053	2,99	0,209	0,269	0,083
3,47	0,198	0,512	0,231	2,43	0,579	0,262	0,068	3,42	0,121	0,294	0,129
3,60	0,167	0,500	0,250	2,56	0,529	0,307	0,095	3,56	0,104	0,281	0,144
3,75	0,144	0,492	0,277	2,79	0,417	0,372	0,121				
3,94	0,113	0,467	0,295	2,95	0,348	0,421	0,145				
4,08	0,105	0,449	0,308	3,15	0,277	0,456	0,178				
				3,37	0,207	0,470	0,215				
				3,60	0,164	0,472	0,254				
				4,32	0,100	0,400	0,305				

1) Extinktion in 1 cm-Küvetten, Wellenlänge in Å

Tabelle 15 Spektralphotometrische Titration Pu(VI)/Milchsäure

$[\text{PuO}_2^{++}]$: $1,66 \cdot 10^{-3}$ m	Ionenstärke μ	= 0,1	DK	= $1,682 \cdot 10^{-4}$						
[Ligand]	: $4 \cdot 10^{-2}$ m	Temperatur	:	$25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$							
pH	1,324	1,494	1,597	1,898	2,120	2,356	2,531	2,773	2,962	3,110	3,329
$E_{8306 \text{ \AA}}$	0,850	0,825	0,767	0,727	0,632	0,532	0,445	0,338	0,260	0,217	0,128
$E_{8353 \text{ \AA}}$	0,087	0,112	0,132	0,192	0,253	0,340	0,400	0,480	0,525	0,540	0,550
$E_{8400 \text{ \AA}}$	0,017	0,021	0,021	0,027	0,038	0,056	0,069	0,096	0,129	0,141	0,185
B_1	= $694,2 \pm 15,7$					B_2	= $(1,212 \pm 0,143) \cdot 10^4$				

Tabelle 16 Spektralphotometrische Titration Pu(VI)/ α -Hydroxy-n-buttersäure

$[\text{PuO}_2^{++}]$: $1,65 \cdot 10^{-3}$ m	Ionenstärke μ	= 0,1	DK	= $2,025 \cdot 10^{-4}$						
[Ligand]	: $4 \cdot 10^{-2}$ m	Temperatur	:	$25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$							
pH	1,302	1,563	1,842	2,138	2,382	2,583	2,784	3,057	3,273	3,516	
$E_{8306 \text{ \AA}}$	0,810	0,755	0,655	0,540	0,413	0,324	0,238	0,160	0,150	0,125	
$E_{8353 \text{ \AA}}$	0,120	0,168	0,237	0,344	0,434	0,495	0,549	0,563	0,578	0,565	
$E_{8400 \text{ \AA}}$	0,020	0,020	0,035	0,053	0,070	0,090	0,123	0,165	0,220	0,270	
B_1	= $953 \pm 37,6$					B_2	= $(3,445 \pm 1,629) \cdot 10^4$				

Tabelle 17 Spektralphotometrische Titration Pu(VI)/ α -Hydroxy-n-valeriansäure

[PuO₂⁺⁺] : 1,75·10⁻³ m; 1,80·10⁻³ m; 1,65·10⁻³ m Ionenstärke $\mu = 0,1$
 [Ligand] : 4·10⁻² m Temperatur : 25,0 ± 0,2°C
 DK : 1,779·10⁻⁴

PuO₂⁺⁺ : 1,75·10⁻³ m

pH 1,395 1,697 1,920 2,185 2,370 2,544 2,723 2,927 3,145 3,366

E₈₃₀₆ Å 0,870 0,786 0,717 0,585 0,493 0,404 0,329 0,239 0,128 0,130

E₈₃₅₃ Å 0,108 0,168 0,230 0,325 0,399 0,468 0,525 0,567 0,575 0,575

E₈₄₀₀ Å 0,011 0,025 0,035 0,045 0,070 0,080 0,105 0,140 0,160 0,210

[PuO₂⁺⁺] : 1,80·10⁻³ m

pH 1,304 1,594 1,896 2,180 2,484 2,830 3,132 3,405 3,644 3,911 4,202 4,421

E₈₃₀₆ Å 0,895 0,785 0,680 0,598 0,438 0,280 0,189 0,142 0,115 0,100 0,065 0,055

E₈₃₅₃ Å 0,100 0,150 0,225 0,325 0,460 0,560 0,605 0,590 0,565 0,540 0,485 0,450

E₈₄₀₀ Å 0,013 0,022 0,035 0,057 0,160 0,165 0,200 0,260 0,300 0,350 0,360 0,360

[PuO₂⁺⁺] : 1,65·10⁻³ m

pH 1,262 1,523 1,775 1,988 2,207 2,440 2,730 2,973 3,277 3,562 3,830 4,104

E₈₃₀₆ Å 0,826 0,799 0,723 0,640 0,543 0,470 0,237 0,210 0,135 0,100 0,070 0,060

E₈₃₅₃ Å 0,095 0,140 0,193 0,257 0,333 0,410 0,500 0,540 0,544 0,520 0,490 0,450

E₈₄₀₀ Å 0,015 0,025 0,030 0,040 0,055 0,070 0,110 0,140 0,199 0,243 0,275 0,300

B₁ = 834,0 ± 26,5

B₂ = (2,600 ± 0,536)·10⁴

Tabelle 18 Spektralphotometrische Titration Pu(VI)/ α -Hydroxy-n-capronsäure

$[\text{PuO}_2^{++}]$: $1,68 \cdot 10^{-3}$ m	Ionenstärke μ	= 0,1					
[Ligand]	: $4 \cdot 10^{-2}$ m	Temperatur	: $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$					
pH	1,735	2,072	2,456	2,790	3,144	3,408	3,581	3,782
$E_{8306 \text{ \AA}}$	0,656	0,515	0,335	0,207	0,120	0,085	0,075	0,060
$E_{8353 \text{ \AA}}$	0,243	0,348	0,483	0,550	0,560	0,530	0,508	0,467
$E_{8400 \text{ \AA}}$	0,039	0,055	0,098	0,146	0,214	0,260	0,295	0,325
B_1	= $1136 \pm 42,9$		$B_2 = (3,664 \pm 0,993) \cdot 10^{-4}$					

Tabelle 19 Stabilitätskonstanten von Pu(VI) mit α -Hydroxykarbonsäuren

Säure	B_1	$B_2 \cdot 10^{-4}$	Dissoziationskonstante
Glykolsäure	267 ± 9	6110 ± 270	$2,24 \cdot 10^4$
Milchsäure	$694,2 \pm 15,7$	$(1,212 \pm 0,143)$	$1,682 \cdot 10^4$
α -Hydroxy-n-buttersäure	$953,4 \pm 37,6$	$(3,445 \pm 1,629)$	$2,025 \cdot 10^4$
α -Hydroxy-n-valeriansäure	$834,0 \pm 26,5$	$(2,600 \pm 0,536)$	$1,779 \cdot 10^4$
α -Hydroxy-n-capronsäure	$1136 \pm 42,9$	$(3,664 \pm 0,993)$	$2,09 \cdot 10^4$

Tabelle 20 Spektralphotometrische Titration Np(V)/Glykolsäure

$[\text{NpO}_2^{+}]$: $2,53 \cdot 10^{-3}$ m							Ionenstärke $\mu = 0,1$
[Ligand]	: $4,06 \cdot 10^{-2}$ m							Temperatur : $25,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$
pH	1,334	2,592	3,407	3,938	4,485	4,951	5,611	
$E_{9804 \text{ \AA}}$	0,995	0,945	0,810	0,735	0,695	0,675	0,672	
$E_{9860 \text{ \AA}}$	0,205	0,250	0,378	0,465	0,518	0,530	0,545	
$B_1 = 32,4 \pm 1,7$								

Tabelle 21 Spektralphotometrische Titration Np(V)/ α -Hydroxy-n-milchsäure

$[\text{NpO}_2^{+}]$: $2,40 \cdot 10^{-3}$ m												Ionenstärke $\mu = 0,1$
[Ligand]	: $4,00 \cdot 10^{-2}$ m												Temperatur : $25,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$
pH	1,530	1,833	2,127	2,417	2,720	2,918	3,120	3,302	3,523	3,723	3,909	4,120	
$E_{9804 \text{ \AA}}$	0,937	0,925	0,918	0,905	0,860	0,830	0,805	0,765	0,710	0,671	0,632	0,605	
$E_{9860 \text{ \AA}}$	0,168	0,175	0,185	0,208	0,242	0,277	0,312	0,358	0,407	0,450	0,477	0,502	
$B_1 = 56,5 \pm 2,0$													

Tabelle 22 Spektralphotometrische Titration Np(V)/ α -Hydroxy-n-buttersäure

$[\text{NpO}_2^{+}]$: $2,40 \cdot 10^{-3}$ m											Ionenstärke $\mu = 0,1$
[Ligand]	: $3,825 \cdot 10^{-3}$ m											Temperatur : $25,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$
pH	1,444	1,795	2,392	2,691	3,097	3,294	3,479	3,773	4,045	4,264	4,770	
$E_{9804 \text{ \AA}}$	0,935	0,930	0,910	0,858	0,815	0,760	0,732	0,663	0,623	0,605	0,575	
$E_{9860 \text{ \AA}}$	0,190	0,205	0,231	0,260	0,323	0,375	0,420	0,493	0,520	0,553	0,580	
$B_1 = 42,0 \pm 2,3$												

Tabelle 23 Spektralphotometrische Titration Np(V)/ α -Hydroxy-n-valeriansäure

$[\text{NpO}_2^+]$: $2,31 \cdot 10^{-3}$ m	Ionenstärke $\mu = 0,1$
$[\text{Ligand}]$: $4,86 \cdot 10^{-2}$ m	Temperatur : $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$
pH	1,469 1,800 2,097 2,333 2,688 3,111 3,262 3,451 3,653 3,815 3,977 4,321
$E_{9804\text{\AA}}$	0,895 0,900 0,890 0,870 0,838 0,772 0,732 0,683 0,632 0,607 0,565 0,535
$E_{9860\text{\AA}}$	0,193 0,203 0,210 0,220 0,260 0,348 0,383 0,445 0,488 0,513 0,542 0,578
$B_1 = 39,1 \pm 2,2$	

Tabelle 24 Spektralphotometrische Titration Np(V)/ α -Hydroxy-n-capronsäure

$[\text{NpO}_2^+]$: $2,5 \cdot 10^{-3}$ m	Ionenstärke $\mu = 0,1$
$[\text{Ligand}]$: $3,17 \cdot 10^{-2}$ m	Temperatur : $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$
pH	1,305 1,596 1,871 2,335 2,586 2,808 3,072 3,253 3,439 3,643 3,869
$E_{9804\text{\AA}}$	0,975 0,965 0,958 0,942 0,914 0,880 0,853 0,814 0,760 0,708 0,663
$E_{9860\text{\AA}}$	0,195 0,207 0,215 0,247 0,266 0,293 0,343 0,386 0,437 0,480 0,510
pH	4,148 4,364 4,654 5,113
$E_{9804\text{\AA}}$	0,635 0,618 0,588 0,577
$E_{9860\text{\AA}}$	0,549 0,563 0,596 0,600
$B_1 = 42,6 \pm 2,3$	

Tabelle 25 Spektralphotometrische Titration Np(V)/ α -Hydroxy-n-caprylsäure

$[\text{NpO}_2^+]$: $2,61 \cdot 10^{-3}$ m	Ionenstärke $\mu = 0,1$ DK = $1,23 \cdot 10^{-4}$								
$[\text{Ligand}]$: $4,16 \cdot 10^{-2}$ m	Temperatur : $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$								
pH	1,287	1,650	2,006	2,190	2,450	2,575	3,020	3,533	3,798
$E_{9804 \text{ \AA}}$	1,020	1,010	0,980	0,972	0,952	0,922	0,857	0,748	0,690
$E_{9860 \text{ \AA}}$	0,216	0,233	0,233	0,247	0,265	0,292	0,362	0,475	0,523
$B_1 = 85,7 \pm 8,1$									

Tabelle 26 Spektralphotometrische Untersuchung der Hydrolyse

Pu(VI)		Ionenstärke $\mu = 0,1$; T = $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$					
		$[\text{Pu(VI)}] : 1,71 \cdot 10^{-3}$ m					
pH	Extinktion		pH	Extinktion			
	8306 \AA	8462 \AA		8306 \AA	8462 \AA		
2,600	0,930	0,005	5,361	0,496	0,151		
4,884	0,687	0,076	5,417	0,411	0,174		
4,911	0,670	0,086	5,603	0,368	0,190		
5,067	0,598	0,109	5,517	0,366	0,188		
5,198	0,535	0,132	6,230	0,097	0,241		
			6,620	0,038	0,228		
Np(V)		Ionenstärke $\mu = 0,1$; T = $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$					
		$[\text{Np(V)}] : 2,4 \cdot 10^{-3}$ m					
pH	Extinktion		pH	Extinktion			
	9804 \AA			9804 \AA			
1,223	0,942		8,274	0,760			
8,132	0,854		8,296	0,738			
8,185	0,850		8,328	0,682			
8,249	0,790		8,335	0,667			
			8,419	0,636			

Tabelle 27 Potentiometrische Titration der Uran(VI)- α -Hydroxy-n-karbonate

Uran/Glykolsäure

Lösungen:

- 1) $2,5 \cdot 10^{-3}$ m $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$; 0,0925 m NaClO_4
- 2) $5 \cdot 10^{-2}$ m Ligand ; 0,087 m NaClO_4 ; 0,01 m NaOH
- 3) 0,100 m NaClO_4

Elektroden : Glaselektrode Beckman Steigung: 60,00 ; Kalomel (ges. NaCl)

Puffer: pH 2,098 ; pH 6,865

mV : +288,40 -1,80

Ionenstärke $\mu = 0,1$

Hydrolysenkonstante $\beta_{22} = 1,15 \cdot 10^{-6}$

Neutralisationsgrad: 20%

$f_{\text{H}^+} = 0,82$

Angewandte Menge: 25,00 ml Lsg. 1 bzw. 3 Temperatur: $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Zugabe Lsg. 2 ml	Lsg. mit Uran mV	Lsg. ohne Uran mV	$[\text{H}^+]$ ohne Uran 10^3mMol/l	$[\text{H}^+]$ mit Uran 10^3mMol/l	C_L 10^3mMol/l	\bar{n}
5,0	224,60	215,80	0,8418	0,5979	1,484	0,4852
7,5	225,90	218,00	0,8754	0,6564	2,168	0,5216
10,0	226,40	219,20	0,9082	0,6874	2,630	0,6313
12,5	226,70	220,00	0,9103	0,7247	3,518	0,7265
15,0	226,75	220,50	0,9103	0,7382	3,896	0,7651
20,0	226,75	221,30	0,9082	0,7502	4,252	0,7881
22,5	226,75	221,60	0,9040	0,7554	4,552	0,8228
25,0	226,60	221,80	0,9020	0,7589	4,811	0,8636

Uran/Milchsäure

Lösung 2 = $5,2 \cdot 10^{-2}$ m Ligand ; Puffer mV 289,20 und 4,10

Zugabe Lsg. 2 ml	Lsg. mit Uran mV	Lsg. ohne Uran mV	$[\text{H}^+]$ ohne Uran 10^3mMol/l	$[\text{H}^+]$ mit Uran 10^3mMol/l	C_L 10^3mMol/l	\bar{n}
2,5	228,10	219,60	0,925	0,667	1,048	0,3397
5,0	234,30	225,90	1,175	0,813	1,586	0,5998
7,5	236,60	228,80	1,334	1,017	2,868	0,7390
10,0	237,60	230,55	1,331	1,057	3,415	0,7474
12,5	238,10	231,55	1,387	1,102	3,780	0,8667
15,0	238,60	232,60	1,397	1,128	4,164	0,9161
17,5	238,80	233,20	1,400	1,149	4,523	0,9498
20,0	238,80	233,70	1,407	1,175	4,879	0,9586

Tabelle 28 Potentiometrische Titration der Uran(VI)- α -hydroxykarbonate

Uran(VI)/ α -Hydroxy-n-buttersäure

Lösungen:

- 1) $2,5 \cdot 10^{-3}$ m $UO_2(NO_3)_2$; 0,0925 m $NaClO_4$
- 2) $4,1 \cdot 10^{-2}$ m Ligand ; 0,087 m $NaClO_4$; 0,010 m $NaClO_4$
- 3) 0,100 m $NaClO_4$

Ionenstärke $\mu = 0,1$

Elektroden: Glaselektrode Beckman

Neutralisationsgrad: 20%

Steigung 60,0

Angewandte Menge: 25,0 ml Lsg. 1 bzw. 3

Kalomel (ges. NaCl)

Puffer: pH 2,098 ; pH 6,865

mV : + 291,00 + 5,00

Hydrolysenkonstante: $1,15 \cdot 10^{-6}$

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

Zugabe Lsg. 2 ml	Lsg. mit Uran mV	Lsg. ohne Uran mV	$[H^+]$ mit Uran 10^3 mMol/l	$[H^+]$ ohne Uran 10^3 mMol/l	C_L 10^3 mMol/l	\bar{n}
2,5	224,20	211,40	0,7502	0,4583	0,7550	0,3887
5,0	227,90	216,40	0,8437	0,5561	1,402	0,5258
7,5	228,60	218,40	0,8875	0,6000	1,904	0,6656
10,0	228,60	219,60	0,8875	0,6283	2,412	0,7415
12,5	228,60	220,30	0,8875	0,6459	2,844	0,8210
15,0	228,30	220,80	0,8774	0,6579	3,258	0,8716
17,5	227,90	221,30	0,8633	0,6702	3,673	0,8841
20,0	227,70	221,80	0,8574	0,6842	4,053	0,8943

Uran(VI)/ α -Hydroxy-n-valeriansäure

Lösung 2 = $5,5 \cdot 10^{-2}$ m Ligand Puffer: mV +291,20 und +5,20

Zugabe Lsg. 2 ml	Lsg. mit Uran mV	Lsg. ohne Uran mV	$[H^+]$ mit Uran 10^3 mMol/l	$[H^+]$ ohne Uran 10^3 mMol/l	C_L 10^3 mMol/l	\bar{n}
2,5	235,55	226,80	1,149	0,786	1,062	0,4343
5,0	241,45	233,60	1,443	1,043	1,863	0,5961
7,5	244,10	237,20	1,597	1,197	2,537	0,7082
10,0	245,55	239,30	1,649	1,328	3,296	0,6763
12,5	246,55	240,75	1,755	1,403	3,710	0,8250
15,0	247,10	241,80	1,751	1,463	4,291	0,7728
17,5	247,55	242,60	1,825	1,507	4,576	0,9271
20,0	247,80	243,20	1,842	1,542	4,949	0,9616
22,5	248,10	243,75	1,863	1,575	5,272	1,008
25,0	248,15	244,10	1,867	1,597	5,582	1,027

Tabelle 29 Potentiometrische Titration der Uran(VI)- α -Hydroxy-n-capronate

Lösungen:

- 1) $2,5 \cdot 10^{-3}$ m $UO_2(NO_3)_2$; 0,0925 m $NaClO_4$
- 2) $5 \cdot 10^{-2}$ m Ligand ; 0,087 m $NaClO_4$; 0,010 m NaOH
- 3) 0,100 m $NaClO_4$

Elektroden: Beckman Glaselektrode Steigung: 59,91 ; Kalomel (ges. NaCl)

Puffer: pH 2,098 ; pH 6,865

mV : +290,0 +4,40

Ionenstärke $\mu = 0,1$

Neutralisationsgrad: 20%

Angewandte Menge: 25,0 ml Lsg. 1 bzw. 3

Hydrolysenkonstante $B_{22} = 1,15 \cdot 10^{-6}$
 $f_{H^+} = 0,82$

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

Zugabe Lsg. 2 ml	Lsg. mit Uran mV	Lsg. ohne Uran mV	$[H^+]$ mit Uran 10^3 mMol/l	$[H^+]$ ohne Uran 10^3 mMol/l	C_L 10^3 mMol/l	\bar{n}
2,5	222,00	206,80	0,6953	0,3383	0,6614	0,4042
5,0	225,20	210,70	0,7856	0,4510	1,154	0,6159
7,5	225,40	212,70	0,7928	0,4866	1,657	0,7433
10,0	225,20	213,70	0,7856	0,5072	2,119	0,8469
12,5	224,70	214,20	0,7712	0,5154	2,523	0,9422
15,0	224,40	214,70	0,7624	0,5250	2,645	0,9490
17,5	224,00	215,10	0,7502	0,5336	3,264	1,084
20,0	223,60	215,30	0,7399	0,5373	3,576	1,152
22,5	223,30	215,60	0,7315	0,5435	3,884	1,197
25,0	222,90	215,70	0,7198	0,5460	4,171	1,234

Tabelle 32 Gehaltsbestimmung der Pu-Stammlösung

Nr.	ml Stammlösung	Auswaage PuO_2 mg	mg PuO_2 /ml Stammlösung	mg Pu/ml
1	250	11,55	46,20	40,74
2	100	4,74	47,40	41,80
3	250	11,32	45,28	39,93
4	100	4,72	47,20	41,62
5	100	4,82	48,20	42,51
6	250	11,84	47,36	41,77
Mittelwert				41,39

8. Literaturzusammenstellung

- (1) R.E. Connik, Z.Z. Hugus jr. J.Amer.Soc. 74, 6012 (1952)
- (2) E.P. Bullwinkel, P. Noble J.Amer.Chem.Soc. 80, 2956 (1958)
- (3) K. Street, G.T. Seaborg J.Amer.Chem.Soc. 72, 2790 (1950)
- (4) D.M. Gruen, J.J. Katz J.Amer.Chem.Soc. 75, 3772 (1953)
- (5) C. Keller, S.H. Eberle Radiochimica Acta 8, 65 (1967)
- (6) J.C. Sullivan, J.C. Hindman
A.J. Zielen J.Amer.Chem.Soc. 83, 3373 (1961)
- (7) T.W. Newton, F.B. Baker J.Phys.Chem. 61, 934 (1957)
- (8) S.H. Eberle, J.B. Schaefer,
E. Brandau Radiochimica Acta (1968)
im Druck
- (9) S. Ahrland Acta Chem.Scand. 7, 485 (1953)
- (10) D. Cohen J.Inorg.Nucl.Chem. 18, 211 (1961)
- (11) A.A.C. McKay, J.S. Nairn
M.B. Waldren First Un.Nat.Conf. P.U.A.E.
Paper P/304
- (12) S.H. Eberle, W. Robel
J.B. Schaefer Angew.Chemie 79, 987 (1967)
- (13) R.H. Betts, B.G. Harvey J.Chem.Phys. 16, 1089 (1948)
- (14) R.E. Connick, M. Kasha Natl.Nucl.En.Ser. IV 14B paper 4-20
- (15) R. Sjoblom, J.C. Hindman J.Amer.Chem.Soc. 73, 1744 (1951)
- (16) P.G. Hagan, J.M. Cleveland J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 2905 (1966)
- (17) B.G. Harvey J.Chem.Soc. (1947) 1010
- (18) A.I. Moskvina, M.P. Mefodeva Radiochimie 7, 435 (1964)
- (19) K.A. Kraus, F. Nelson AECD - 1864 (1948)
- (20) L. Newman, D.N. Hume J.Amer.Chem.Soc. 79, 4571 (1957)
- (21) K.B. Yatsimirsky Zhur.Neorg.Khim. 1, 231 (1956)
- (22) D. Braess Programmbeschreibung 58/1965
Kernforschungszentrum Karlsruhe
- (23) E. Brandau Dipl.-Arbeit Universität Karlsruhe
(1967)
- (24) R.M. Rush J.Phys.Chem. 67, 821 (1963)
- (25) L.G. Sillen, A.E. Martell "Stability Constants"
The Chemical Society, London
- (26) T.R. Bhat, M. Krishnamurthy J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 587 (1964)
- (27) S. Ahrland Acta Chem.Scand. 5, 1271 (1951)