

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

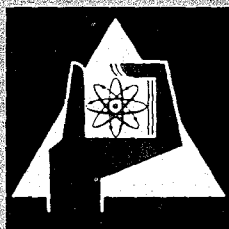
Juli 1968

KFK 766

Institut für Radiochemie

Synergistische Effekte bei der Extraktion von Yttrium
und Americium mit Ketonen

H. Schweizer



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



Kernforschungszentrum Karlsruhe

Juli 1968

K F K 766

Institut für Radiochemie

SYNERGISTISCHE EFFEKTE BEI DER EXTRAKTION VON YTTRIUM
UND AMERICIUM MIT KETONEN

von

Hans Schweizer

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

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. EINLEITUNG	1
1.1. Problemstellung	1
1.2. Eigenschaften der Chelatbildner, Adduktbildner und Lösungsmittel	2
1.2.1. Die Chelatbildner	2
1.2.1.1. 1,3-Diketone	2
1.2.1.2. 1,2-Diketone (Tropolonderivate)	3
1.2.2. Ketone	4
1.2.3. Lösungsmittel	5
1.3. Zur Elektronenstruktur und Komplexchemie des Yttriums und Americiums	5
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN	8
2.1. Mathematische Behandlung der Verteilung	8
2.1.1. Konstanten und Definitionen	8
2.1.2. Beschreibung der Extraktionskurven	9
2.2. Berechnung von Einzelwerten	11
2.2.1. Berechnung der Anionenkonzentration	11
2.2.2. Berechnung der Stabilitätskonstanten	12
2.2.3. Ermittlung der Zusammensetzung von extrahierten Komplexen	13
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	15
3.1. Beeinflussung von Gleichgewichten	15
3.1.1. Das Zentralatom	15
3.1.2. Chelatbildner	16
3.1.3. Der Einfluß der Ionenstärke	18
3.2. Vergleich und Auswertung der Extraktionskurven von Americium(III) und Yttrium(III)	20
3.2.1. Die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe	20
3.2.2. Die Extraktion mit 2-Furoyltrifluoraceton	20
3.2.3. Die Extraktion mit 2-Thenoyltrifluoraceton	21

	Seite
3.2.3.1. Die Extraktion mit Hexon und Chloroform	21
3.2.3.2. Andere Extraktionsmittel	21
3.2.3.3. Systeme mit gemischten Extraktionsmitteln	22
3.2.4. Die Extraktion mit Benzoyltrifluoraceton	23
3.2.4.1. Wäßrige Phase bei konstanter Ionenstärke	23
3.2.4.2. Wäßrige Phase bei veränderter Ionenstärke	23
3.2.5. Die Extraktion mit β -Isopropyltropolon	23
3.2.6. Die Extraktion mit Tropolon	24
3.3. Zusammenfassende Diskussion der Extraktionskurven	24
3.3.1. Die 1,3-Diketone	24
3.3.2. Die 1,2-Diketone	25
3.3.3. Die Ionenstärke	25
3.3.4. Die Sequenz der Extraktion	25
3.4. Berechnung der Stabilitätskonstanten der Chelate des Typs ML_n	26
3.4.1. Allgemeines über die Bestimmung von Stabilitätskonstanten	26
3.4.2. Bestimmung der Stabilitätskonstanten β_3 und der Extraktionskonstanten K_{ex} nach einer numerischen Methode	26
3.5. Tabellen zur Extraktion	27
3.6. Synergistische Effekte bei der Extraktion von Am(III) und Y(III) mit HPTA/Ketone	30
3.6.1. Chemismus der Adduktbildung	30
3.6.2. Ermittlung der Zusammensetzung der gebildeten Addukte und Berechnung ihrer Stabilitätskonstanten	30
3.6.3. Diskussion der synergistischen Erscheinungen	33
4. EXPERIMENTELLER TEIL	38
4.1. Verwendete Chemikalien	38
4.1.1. Lösungsmittel und Chelatbildner	38
4.2. Meßanordnungen	39
4.2.1. pH-Bestimmungen	39

	Seite
4.2.2. Radioaktivitätsmessungen	39
4.2.2.1. α -Messungen	39
4.2.2.2. β -Messungen	39
4.2.2.3. Herstellung der Meßpräparate	39
4.3. Arbeitsweise bei den Extraktionsversuchen	40
5. ZUSAMMENFASSUNG	41
6. LITERATURANGABEN	45
7. ZUSAMMENSTELLUNG VERWENDETER KURZZEICHEN UND SYMBOLE	47
8. ABBILDUNGEN	49

1. EINLEITUNG

1.1. Problemstellung

Bei Untersuchungen zum Extraktionsverhalten von Metallionen mit Komplexbildnern wurde für einige spezielle Lösungsmittelgemische eine wesentliche Verbesserung der Extraktion beobachtet. Seit längerer Zeit sind Verfahren bekannt, bei denen solche Systeme zur Trennung von Metallionen benutzt werden. Derartige Lösungsmittelkombinationen extrahieren zum Teil so gut, daß stark verdünnte Lösungen angewendet werden können oder müssen.

Bei der Plutoniumgewinnung aus bestrahlten Brennelementen (Purex-Prozeß) findet zum Beispiel folgendes System Verwendung: Tributylphosphat (als verdünnte Lösung in Kerosin) als organische Phase und Salpetersäure (in halbkonzentrierter Form) als wäßrige Phase, wobei das Nitration als Komplexbildner und Tributylphosphat (TBP) als "Extraktionshilfe" fungiert. Ähnliche Systeme wie das beim Purex-Prozeß verwendete werden auch für TBP und Tributylphosphinoxid (TBPO) in Verbindung mit 2-Thenoyl-Trifluoraceton (HTTA) als Chelatbildner beschrieben (2).

Eine derartige positive Einwirkung des Lösungsmittels auf die Extraktion wird "synergistischer Effekt" genannt. Das Wort "Synergismus" wurde aus dem theologischen Gedankengut entlehnt. Dort ist es so definiert: "Synergismus ist die Lehre, daß menschliches Bemühen mit göttlicher Gnade zur Läuterung der Seele zusammenarbeiten muß" (1,2). Eine Definition, die für den theologischen und den naturwissenschaftlichen Bereich gleichermaßen gilt, ist folgende: "Synergismus ist eine gemeinschaftliche Aktion mehrerer Handelnder, die größer ist als die Summe der Aktionen jedes Einzelnen" (3).

Das Gegenteil von Synergismus wird oft mit "Antisynergismus" bezeichnet, es sollte aber der Ausdruck "Antagonismus" bevorzugt werden (2).

Die erstmalige naturwissenschaftliche Verwendung des Ausdrucks Synergismus geschah 1957 im Zusammenhang mit der Extraktion von UO_2^{2+} mit verschiedenen Trialkylphosphinoxiden und Trialkylphosphaten (4). Weitere Untersuchungen ähnlicher, einen synergistischen Effekt hervorrufender

phosphorhaltiger Reagentien wurden in den folgenden Jahren durchgeführt (5,6,7,8).

Beim speziellen Fall der Extraktion versteht man unter dem synergistischen Effekt die Erscheinung, daß die extrahierende Wirkung eines Lösungsmittelgemisches größer ist als sie sich aus den Verteilungsquotienten der einzelnen Komponenten des Gemisches interpoliert ergäbe (siehe Abb. 15 und 16, weitere Erläuterungen siehe Abschnitt 3.6.1. und (9)).

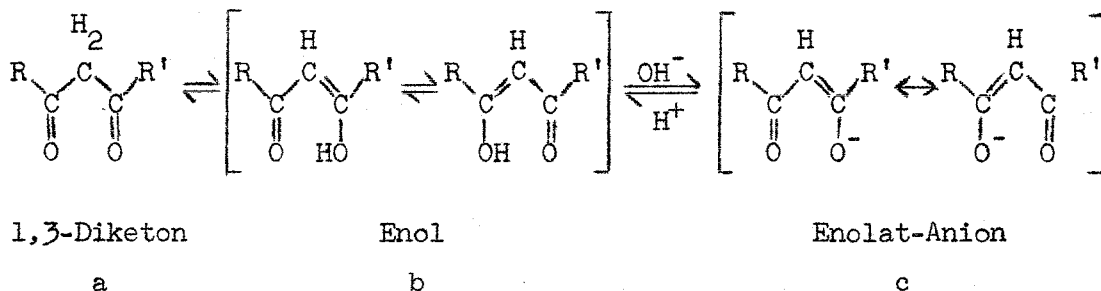
In der vorliegenden Arbeit sollen einige Lösungsmittel untersucht werden, von denen vermutet wird, daß sie bei der Extraktion einen synergistischen Effekt hervorrufen können (9). Als Komplexbildner werden 1,3- und 1,2-Diketone gewählt. Als Extraktionsmittel kommen ausschließlich einfache Ketone zur Anwendung; ihre Eignung als Extraktionsmittel werden dabei stets mit jenen von Chloroform und n-Octan verglichen, die eindeutig keine synergistischen Effekte zeigen.

1.2. Eigenschaften der Chelatbildner, Adduktbildner und Lösungsmittel

1.2.1. Die Chelatbildner

1.2.1.1. 1,3-Diketone

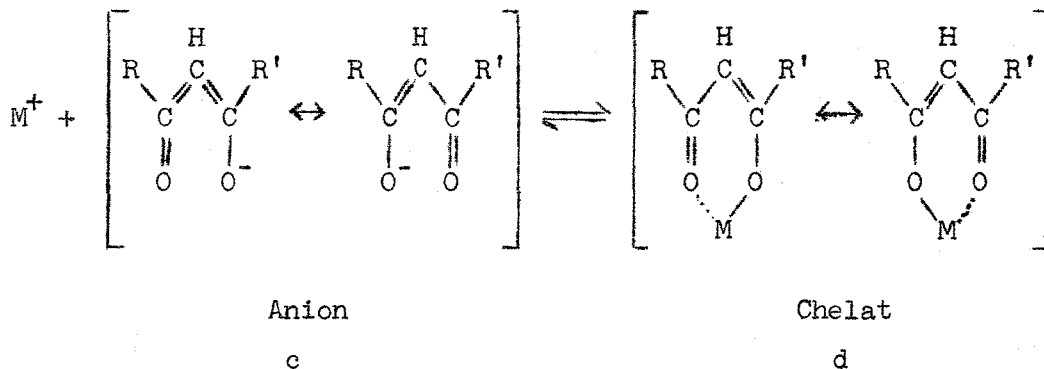
Diese Stoffklasse kann in 3 Formen vorliegen:



Im Gegensatz zu den einfachen Ketonen ist die Enolform (b) durch Konjugation und durch Wasserstoffbrückenbildung energetisch begünstigt, was das Gleichgewicht ($a \rightleftharpoons b$) zugunsten der Form (b) beeinflusst (10,11).

Außerdem kann durch geeignete Ligandenwahl die Konjugation erhöht und durch diesen weiteren Energiegewinn eine weitere Verschiebung des Gleichgewichts erreicht werden.

Das Gleichgewicht ($b \rightleftharpoons c$) ist pH-abhängig. Der pK-Wert dieser Reaktion ist stark von den Liganden R und R' abhängig (siehe Tab. 1). Das Enolat-anion vermag Metallionen zu binden, wobei ein Sechsringschelat entsteht:

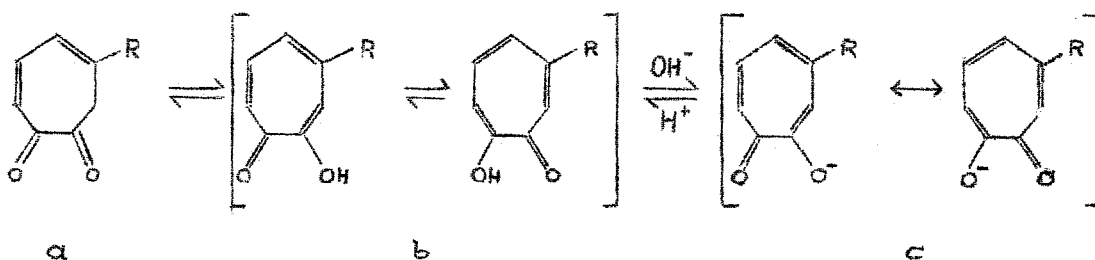


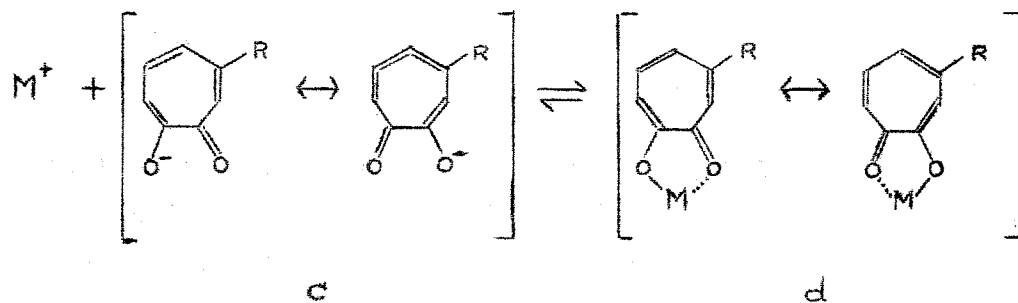
Die Bildung des Chelats ist von der Stabilität des Komplexes und der Konzentration des Enolat-Anions abhängig (zur Berechnung siehe Abschnitte 2.2.1., 2.2.2. und 3.4.).

Chelatsechsringe und in stärkerem Maße Chelatfünfringe zeichnen sich durch besondere Stabilität aus. Es lag daher nahe, auch Chelate zu untersuchen, bei denen Fünfringe auftreten, insbesondere, **da, sobald** großvolumige Metalle Glied eines Fünfrings sind, dieser auf Grund seiner kleineren Bindungswinkel leichter aufgespreizt werden kann als ein entsprechender Sechsring (12).

1.2.1.2. 1,2-Diketone (Tropolonderivate)

Ähnlich den 1,3-Diketonen kann bei Tropolonderivaten bei der Enolisierung ein konjugiertes System aufgebaut werden, das hier sogar aromatischen Charakter hat:





Das Gleichgewicht ($a \rightleftharpoons b$) ist hier so weit zu (b) verschoben, daß (a) als nicht existent angesehen werden darf. Das Gleichgewicht ($b \rightleftharpoons c$) ist wie bei den 1,3-Diketonen pH-abhängig. Ebenso geht die Metallchelatebildung vom Enolat-Anion aus. Extraktionen mit β -Isopropyltropolon (HIPT) führte bereits Dyrssen in größerem Maße aus (13).

Tabelle 1: Zusammenstellung einiger Daten der verwendeten Chelatbildner (Abkürzungen siehe 6.2.)


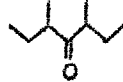


	Molekulargewicht	Fp °C	Kp °C	pK-Wert $\mu = 0,1$ 25°C	lg λ ($CHCl_3/H_2O$)
HAa	100		135-7	8,82 (14)	13,7 (14)
HBTA	222	39-40	224	6,30 (12)	2,71 (12)
HFTA	206	19-21	203-5	5,87 (12)	1,25 (12)
HTTA	216	42-3	Zers.	6,23 (15)	1,84 (16)
HIPT	164	52-3	Zers.	7,04 (17)	3,37 (13)
HT	122	46	Subl. 242	8,12 (18)	

1.2.2. Ketone

Metallchelate besitzen zwar keinen Ionencharakter mehr, jedoch im allgemeinen ein Dipolmoment. Um nun in unpolare Lösungsmittel extrahiert zu werden, kann ein fremder Dipol derart angelagert werden, daß die Summe aller Dipolmomente sehr klein werden kann. Hierdurch erhält die Metallchelateverbindung u.U. unpolaren Charakter, was eine ver-

besserte Löslichkeit in der unpolaren organischen und eine weniger gute Löslichkeit in der wässrigen Phase ergibt.

Die entsprechenden Versuche zur Extraktion wurden mit folgenden Ketonen ausgeführt:

3-Methylpentanon-2 (Methylisobutylketon, Hexon)	(MIBK)		MG = 100,1
3,5-Dimethylheptanon-4 (Diisobutylketon)	(DIBK)		MG = 142,1
3,3'-Dimethylbutanon-2 (Methyl-tert.-butylketon, Pinakolin)	(MTBK)		MG = 100,1
Hexanon-2 (Methylbutylketon)	(MBK)		MG = 100,1

1.2.3. Lösungsmittel

Als organische Phase wurde sowohl ein unpolares als auch ein polares Lösungsmittel eingesetzt. n-Octan wurde als Vertreter der unpolaren, Chloroform als Vertreter der polaren Lösungsmittel gewählt.

	Chloroform	n-Octan
Kp	61,2°C	125-6°C
ϵ	1,2014	1,1822

1.3. Zur Elektronenstruktur und Komplexchemie des Yttriums und Americiums

Übergangsmetalle, Lanthaniden und Actiniden zeichnen sich durch gewisse Ähnlichkeit in der äußeren Elektronenhülle aus. Die Elektronenkonfiguration für die einzelnen Reihen vermittelt Tabelle 2.

Tabelle 2: Die äußere Elektronenkonfiguration der Übergangselemente, der Lanthaniden und der Actiniden

Art	Elemente	Elektronenkonfiguration
Übergangsmetalle	Sc....Zn	$4s^2 3d^m$ } $1 \leq m \leq 10$
Übergangsmetalle	Y.....Cd	$5s^2 4d^m$ }
Übergangsmetalle	Hf....Hg	$6s^2 5d^m$ } $2 \leq m \leq 10$
Übergangsmetalle	Kt (19)..	$7s^2 6d^m$ }
Lanthaniden	La....Lu	$6s^2 5d^1 4f^n$ } $0 \leq n \leq 14$
Actiniden	Ac....Lr	$7s^2 6d^1 5f^n$ }

Beim Aufbau der 5f-Schale der Actiniden zeigt sich, besonders bei den ersten Gliedern der Reihe, eine gewisse Ähnlichkeit zu den Übergangsmetallen. Daraus ist zu schließen, daß in diesem Bereich die 5f- und die 6d-Schale energetisch auf fast gleichem Niveau stehen, wodurch leicht Wertigkeitsänderungen möglich sind. Erst bei den Transamericiumelementen nimmt der f-Charakter und damit die Ähnlichkeit mit den Lanthaniden zu. Ein anderer Fall, wo sich Übergangsmetall- und Lanthanidcharakter begegnen, ist das Yttrium. Hier findet man ein Elektron in der 4d-Schale, wie dies die Lanthaniden mit der 5d-Schale und die höheren Actiniden mit der 6d-Schale zeigen. Ohne nun auf den unterschiedlichen Ionenradius einzugehen, müßten diese beiden Elemente, die auf den ersten Blick sich so unähnlich sind, doch viele Gemeinsamkeiten haben, besonders in komplexchemischer Hinsicht.

Die Komplexchemie der Actiniden folgt der allgemeinen Regel, daß Art und Stabilität der Komplexe in erster Linie durch die Wertigkeit und den Ionenradius bestimmt werden. Beide Größen werden im Ionenpotential $\varphi = \frac{Z}{r}$ zusammengefaßt. In dieser Sicht gelten die Actiniden als mittelstarke, den entsprechenden Lanthaniden etwas überlegene Komplexbildner. Die Unterschiede im Komplexbildungsvermögen von Lanthaniden und Actiniden rühren daher, daß die 5f-Elektronen durch die weiter außen liegenden Elektronen nicht so stark abgeschirmt werden wie die 4f-Elektronen und sich daher mit an der Komplexbildung beteiligen können. Häufig werden hohe Koordinationszahlen erreicht (10 bei Th und U(IV)), was auf das Vorhandensein einer großen Zahl freier Elektronenplätze hindeutet.

Für die einzelnen Wertigkeitsstufen werden folgende Koordinationszahlen beobachtet:

Dreiwertige Ionen besitzen die Koordinationszahlen 6 und 8 für Chelate und 6 für andere Komplexe. Diese Verbindungen besitzen im Vergleich zu denjenigen mit Me(IV) kleinere Stabilitätskonstanten, doch sind sie noch größer als diejenigen der entsprechenden Lanthaniden. Mit steigender Ordnungszahl nimmt die Stabilitätskonstante im allgemeinen zu.

Vierwertige Ionen bilden in der Reihe der Actiniden die stabilsten Komplexe und Chelate, die ähnlich den der dreiwertigen Metalle auch Koordinationszahlen von 6 für anorganische Komplexe und 8 bzw. 10 für Chelate besitzen.

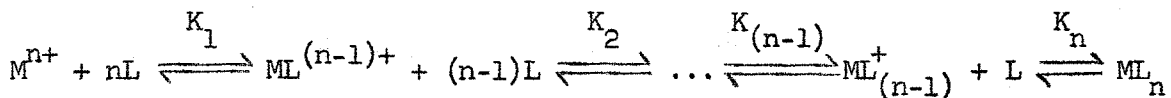
Fünf- und sechswertige Metalle treten als ein- bzw. zweifach positiv geladene yl -Ionen auf (Ausnahme: Protactinium verhält sich ähnlich Tantal und bildet kein yl -Ion, sondern Ionenformen der Art $\text{Pa}(\text{OH})_3^{2+}$ und $\text{PaO}(\text{OH})_2^+$). Diese MeO_2^+ und MeO_2^{++} -Ionen bilden nur schwache Komplexe mit den Koordinationszahlen 6 und 8. Chelate mit den Koordinationszahlen 6 oder 8 sind besonders bei den sechswertigen Transuranen stabiler als analoge Verbindungen der normalen zweiwertigen Elemente wie Ca^{++} , Zn^{++} oder Co^{++} .

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1. Mathematische Behandlung der Verteilung

2.1.1. Konstanten und Definitionen

Die Reaktion eines Metallions M^{n+} mit n Ligandenionen L^- zur Komplexbildung ML_n erfolgt stufenweise über einzelne Gleichgewichtszustände:

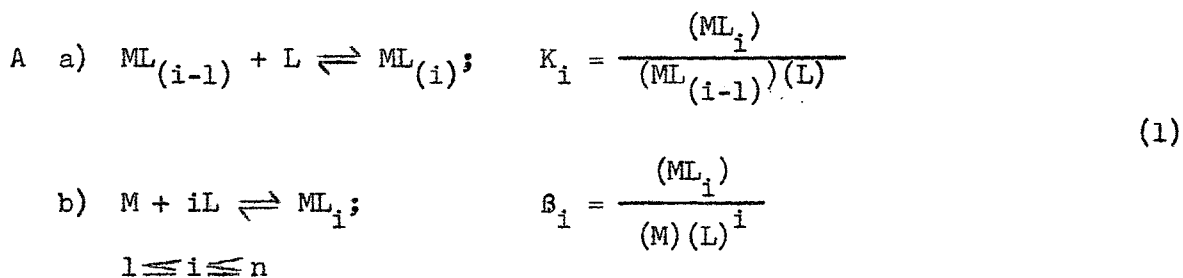


In wässriger Lösung liegen alle diese Komplexe in wechselnden Konzentrationen nebeneinander vor. Bei der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln lösen sich im wesentlichen die nichtionischen Komplexe in der organischen, wenig polaren Phase, während die ionischen Komplexe in der wässrigen Phase zurückgehalten werden.

Diese Bedingungen gestatten es, mathematische Funktionen für verschiedene Spezialfälle abzuleiten (20) und bei Übereinstimmung der theoretisch berechneten Kurven mit den experimentell ermittelten Daten die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe zu bestimmen und deren Stabilitätskonstanten zu berechnen.

Zur Benennung der Gleichgewichtsparameter werden die in (21) angegebenen Beziehungen verwendet. (Die Ladungszeichen der Ionen werden weggelassen, runde Klammern bedeuten Konzentrationen; mit o wird die organische Phase gekennzeichnet, die wässrige Phase wird mit w indiziert.)

Einzelreaktion:



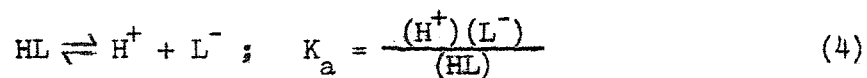
Die Definition des Verteilungsquotienten eines Metalles lautet:

$$q = \frac{\text{Summe d. Konz. aller metallhaltigen Species in d. org. Phase}}{\text{Summe d. Konz. aller metallhaltigen Species in d. wäss. Phase}} \quad (2)$$

Mit λ_n bezeichnet man die Verteilung des Neutralkomplexes ML_n zwischen beiden Phasen

$$\lambda_n = \frac{(ML_n)_o}{(ML_n)_w} \quad (3)$$

Für die in das Chelatbildungsgleichgewicht eingehende Konzentration des Ligandenanions gilt:



2.1.2. Beschreibung der Extraktionskurven

Falls die Liganden am Metallion ausschließlich Anionen des Chelatbildners sind und falls die Komplexbildung stufenweise ohne Hydrolyse bis zum Endprodukt ML_n fortschreitet, läßt sich folgende Beziehung ableiten:

$$(M) = \sum_{i=0}^{i=n} (ML_i)$$

$$(M)_o = (ML_n)_o$$

Daraus ergibt sich nach (2)

$$q = \frac{(ML_n)_o}{\sum_{i=0}^{i=n} (ML_i)}$$

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

$$q = \frac{\lambda_n \cdot \beta_n \cdot (L^-)^n}{\sum_{i=0}^{i=n} \beta_i (L^-)^i}$$

Trägt man die Versuchsdaten in der Form

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

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

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

$$\lg q = \lg (\lambda_n \beta_n) + n \cdot \lg (L^-)$$

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

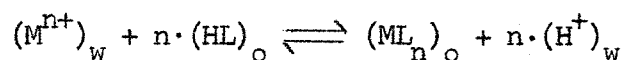
- II) Ist (L^-) groß, d.h. ML_n vorherrschend, so gilt:

$$q = \frac{\lambda_n \beta_n \cdot (L^-)^n}{\beta_n \cdot (L^-)^n} = \lambda_n$$

Der Ordinatenwert bei hoher Ligandenkonzentration ist also gleich dem Verteilungsquotienten λ_n des Metallchelates.

Im mittleren Bereich ist die Steigung der Kurve jeweils proportional der mittleren Ligandenanzahl pro Metallatom. Hier treten nacheinander die intermediären Komplexe auf (siehe 2.1.1.).

Die Bildung eines Chelats vom Typ ML_n in einem Zwei-Phasen-System (o = organische Phase; w = wässrige Phase) lässt sich durch folgende Reaktion beschreiben:



Mit

$$\frac{(ML_n)_o}{(M^{n+})_w} = q$$

erhält man die Definition der Extraktionskonstanten

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

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

Eine sehr anschauliche Darstellung der Extraktionsergebnisse erhält man, wenn der prozentuale Anteil des extrahierten Metalls $E\%$ an der gesamten Metallkonzentration gegen den pH-Wert aufgetragen wird (Abb. 18 bis 21). Dabei gilt für den Fall der Volumengleichheit beider Phasen:

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

2.2. Berechnung von Einzelwerten

2.2.1. Berechnung der Anionenkonzentration

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

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

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

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

$$(\text{HL})_{\text{gesamt}} = (\text{HL})_o + (\text{HL})_w + (L^-) \quad (5)$$

$$= \frac{(L^-)(\text{H}^+)}{K} \lambda + \frac{(L^-)(\text{H}^+)}{K} + (L^-) \quad (5a)$$

$$= (L^-) \cdot \left(\frac{(\text{H}^+)}{K} \lambda + \frac{(\text{H}^+)}{K} + 1 \right) \quad (5b)$$

$$(\text{L}^-) = \frac{(\text{HL})_{\text{gesamt}}}{1 + \frac{(\text{H}^+) (\lambda + 1)}{K}} \quad (6)$$

Durch Logarithmieren der Gleichung (5b) gelangt man zu folgender Beziehung zwischen (L^-) und (H^+) :

$$(\text{HL})_{\text{gesamt}} = (\text{L}) \cdot (\text{H}^+) \cdot \left(\frac{1}{K}\right) \cdot \left(\lambda + 1 + \frac{K}{(\text{H}^+)}\right) \quad (5c)$$

$$\left(\frac{1}{\text{L}}\right) = (\text{H}^+) \cdot \left(\frac{1}{K}\right) \cdot \left(\frac{1}{(\text{HL})_{\text{gesamt}}}\right) \cdot \left(\lambda + 1 + \frac{K}{(\text{H}^+)}\right)$$

$$\text{pA} = -\text{pH} + \text{pK} - \lg(\text{HL})_{\text{gesamt}} + \lg \left(\lambda + 1 + \frac{K}{(\text{H}^+)}\right) \quad (7)$$

Bei den meisten der hier verwendeten Chelatbildnern ist $K_a \approx 10^{-6}$, während (H^+) bei der Extraktion maximal 10^{-5} erreicht, so daß in Betracht der großen λ -Werte das letzte Glied als hinreichend klein angesehen werden kann und folgende Vereinfachung möglich ist:

$$-\lg L = \text{const.} - \text{pH} \quad (7a)$$

Diese lineare Beziehung erlaubt es, die direkt aus den gegen den pH-Wert aufgetragenen Kurven ermittelte Steigung zur Bestimmung der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe heranzuziehen.

2.2.2. Berechnung der Stabilitätskonstanten

Die allgemeine Definition des Verteilungsquotienten lautet:

$$q = \frac{\lambda_n \beta_3 (\text{L})^3}{1 + \beta_1 \text{L} + \beta_2 (\text{L})^2 + \beta_3 (\text{L})^3}$$

Im Bereich des $\text{pH}_{1/2}$ -Wertes sind die Produkte $\beta_1 \text{L}$ und $\beta_2 \text{L}^2$ sehr klein gegen $\beta_3 \text{L}^3$ und können daher vernachlässigt werden:

$$q = \frac{\lambda_n \beta_3 (\text{L})^3}{1 + \beta_3 (\text{L})^3} .$$

Beim Auflösen nach β_3 erhält man den Ausdruck

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

Der Ausdruck gilt nicht bei $\lambda_n = q$.

2.2.3. Ermittlung der Zusammensetzung von extrahierten Komplexen

Ein aus der wäßrigen Phase in eine beliebige organische Phase extrahierter Komplex wird in erster Linie elektrostatisch neutral sein. Dies kann durch Anlagerung von Chelatbildnern und/oder von Anionen aus einer zugesetzten Puffer- oder Inertsalzlösung erfolgen, oft auch OH^- -Ionen aus dem Wasser (Hydrolyse).

Wie in Abschnitt 2.1.2. ausgeführt wurde, läßt sich - bei Auftragung der experimentellen Ergebnisse in der Form $\lg q = f(-\lg(L^-))$ - die Zusammensetzung der extrahierten Chelate anhand der Steigung n der Kurve bestimmen. Die Steigung gibt an, in welchem Verhältnis der auf der Abszisse (logarithmisch) aufgetragene Ligand im Komplex mitextrahiert wird. Die anderen Liganden bleiben hier unberücksichtigt.

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

Dies kann erstens dadurch eintreten, daß die Ligandenanionen im Wasser in größerem Maße mit dem Metall Komplexe des Typs $\text{ML}^{(n-1)}$, $\text{ML}_2^{(n-2)}$, ... bilden, und zweitens dadurch, daß die Säureanionen A^- sich ebenfalls an der Komplexbildung beteiligen, wobei Komplexe des Typs $\text{MA}^{(n-1)}$, $\text{MA}_2^{(n-2)}$, ... entstehen.

So bestimmte Sekine die Stabilität von verschiedenen MCl^{2+} - und MCl_2^{++} -Komplexen auf Grund der Abnahme der Extraktion mit HTTA bei steigender Cl^- -Konzentration in der wäßrigen Phase:

$$\begin{array}{ll} \text{AmCl}^{2+} & \beta_1 = 0,70 \\ \text{AmCl}_2^{+} & \beta_2 = 0,21 \end{array} \quad (9)$$

Eine Extraktion gemischter Halogen-TTA-Komplexe wurde dabei nicht beobachtet. Inwieweit das ClO_4^- -Anion an der Komplexbildung beteiligt ist, läßt sich nur schwer feststellen. Bei der Extraktion von Aluminium und Indium mit HIPT bestimmte Dyrssen die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe zu $\text{Al}(\text{IPT})_2\text{ClO}_4$ und $\text{In}(\text{IPT})_2\text{ClO}_4$. Aufgrund der dabei angewandten hohen Metallionenkonzentration (10^{-3}M) und dazu vergleichsweise niedriger Chelatbildnerkonzentration (10^{-8}M) wurde dabei im wesentlichen die Bildung von Komplexen des Typs ML_2^{+-} angenommen, die dann als ML_2ClO_4 extrahiert wurden. Der Autor selbst schlägt allerdings eine nochmalige Untersuchung dieser Systeme unter Verwendung von Tracermengen an Metall vor ($= 10^{-10}\text{M}$), da dann die Anionenkonzentration des Chelatbildners stets wesentlich größer ist als die Metallionenkonzentration, so daß sich wohl keine gemischten ClO_4^- -IPT-Komplexe bilden werden.

Sind die Steigungen n der Extraktionskurven nicht konstant oder sind die Werte von $n < 3$, so wird dies teils auf Hydrolyse teils auf die Bildung von ionischen, nichtextrahierbaren Chelaten zurückgeführt. Die zuvor erwähnte Mitextraktion von Anionen des Inertsalzes bleibt im Folgenden unberücksichtigt, da die verwendeten Chelatbildner- und Metallkonzentrationen diese Mitextraktion nicht erlauben dürften (9).

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1. Beeinflussung von Gleichgewichten

3.1.1. Das Zentralatom

Die Stabilität einer Komplexverbindung steht in Zusammenhang mit den Eigenschaften ihres Zentralions. Diese Beziehungen wurden bereits genau untersucht (22,23,24,25).

Dyrssen (15) zeigte, daß für die freie Energie einer Komplexverbindung gilt:

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

Diese Beziehung ist leicht zu überprüfen, indem man z.B. bei der Extraktion die $\text{pH}_{1/2}$ -Werte einer homologen Reihe von Elementen mit dem gleichen Komplexbildner gegen $1/r$ aufträgt.

Genow und Kassabow (26) konnten bei der Extraktion der Seltenen Erden mit HTTA nachweisen, daß diese Beziehung jedoch nur in erster Näherung gilt, und daß weiterhin die Struktur der Elektronenhülle einen Einfluß ausübt. Dies bewirkt, daß der Trennfaktor zwischen zwei benachbarten Seltenen Erden mit wachsender Massenzahl kleiner wird entsprechend dem immer geringeren Einfluß der zusätzlichen 4f-Elektronen.

Zur Abschätzung der zu erwartenden Ergebnisse seien hier die Ionenradien der dreiwertigen Actiniden und der dreiwertigen Lanthaniden sowie des Yttriums angegeben (27).

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Elementen Americium und Yttrium ist also aufgrund des Ionenpotentials eine bessere Extrahierbarkeit für Yttrium zu erwarten.

Tabelle 2: Ionenradien des Yttriums, der Lanthaniden und der Actiniden im dreiwertigen Zustand

Zahl der 4f- oder 5f- Elektronen	Übergangselement		Lanthaniden		Actiniden	
	Symbol / Å	Radius Å	Symbol / Å	Radius Å	Symbol / Å	Radius Å
0	Y	0,90	La	1,061	Ac	1,11
1			Ce	1,034	(Th)	(1,08)
2			Pr	1,013	(Pa)	(1,05)
3			Nd	0,995	U	1,03
4			Pm	(0,979)	Np	1,01
5			Sm	0,964	Pu	1,00
6			Eu	0,950	Am	0,99
7			Gd	0,938	Cm	0,98
8			Tb	0,923	Bk	0,97
9			Dy	0,908	Cf	0,96
10			Ho	0,894		
11			Er	0,881		
12			Tm	0,869		
13			Yb	0,858		
14			Lu	0,848		

Die Werte in Klammern sind experimentell noch nicht gesichert.

3.1.2. Chelatbildner

In der homologen Reihe der 1,3-Diketone erniedrigt der Ersatz einer CH_3 -Gruppe durch eine elektronenanziehende Gruppe den pK-Wert und erhöht die Wasserlöslichkeit. Dies ist deutlich bei der Einführung einer CF_3 -Gruppe zu erkennen:

Substanz	pK-Wert	lg λ (Benzol/ H_2O)
HAa	8,82	0,76 (26)
HTAa	6,30	0,18 (27)

Wählt man statt der CH_3 -Gruppe einen aromatischen Rest, so wird zwar der pK-Wert nur wenig beeinflusst, aber λ steigt aufgrund des verstärkten hydrophoben Charakters stark an.

Substanz	pK-Wert	$\lg \lambda$ ($\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$) $\mu = 0,1$
HAa	8,82	1,37
HBAA	8,96	3,44
HDBM	9,35	5,40

Wie Tabelle 1 bereits zeigte, entstehen durch eine Kombination dieser beiden Einflüsse Komplexbildner, von denen man erwarten kann, daß ihre Chelate schon bei niedrigen pH-Werten gebildet werden und eine genügend hohe Löslichkeit in der organischen Phase besitzen.

Die 1,2-Diketone mit Tropolonstruktur vermögen aufgrund der freiwerdenden Aromatisierungsenergie leicht zu enolisieren und haben durch die saure Enolgruppierung etwa den gleichen pK-Wert wie Phenol. Zusätzliche organische Substituenten verstärken den hydrophoben Charakter dieser Verbindungsgruppe.

Es erscheint zweckmäßig, die Chelateextraktion in zwei Stufen aufzuteilen (der Einfachheit halber wird nur die Bildung des Chelates vom Typ ML_n betrachtet):

a) Die Bildung des Chelates in der wässrigen Phase

Diese wird durch seine Stabilitätskonstante β_n und (bei konstanter Metallionenkonzentration) durch die Konzentration der Ligandenanionen (L^-) bestimmt:

$$\beta_n = \frac{(\text{ML}_n)}{(\text{M}^{n+})(\text{L}^-)^n}$$

b) Die Extraktion des Komplexes in die organische Phase

Das Ausmaß der Extraktion in die organische Phase hängt von der Löslichkeit des Komplexes in den beiden Medien ab. Diese wiederum steht in engem Zusammenhang mit dem Verteilungskoeffizienten des Chelatbildners. Die Verbindungen mit stärker polarem Charakter werden somit weniger vollständig in die organische Phase übergeführt als die weniger polaren.

HTTA scheint von den bekannten 1,3-Diketonen deswegen die beste Extraktion zu bringen, weil einerseits sein Verteilungskoeffizient λ nicht zu hoch ist und daher in der wäßrigen Phase noch genügend Ligandenanionen zur Chelatbildung vorliegen, andererseits gehen die gebildeten Chelate noch nahezu vollständig in die organische Phase über.

3.1.3. Der Einfluß der Ionenstärke

Während einer Extraktion ändert sich die Ionenstärke der Lösung und damit auch der Aktivitätskoeffizient der Ionen laufend. Um konstante - wenn auch unbekannt - Aktivitätskoeffizienten zu erhalten, versetzt man die Lösung mit einem Überschuß eines Inertsalzes. Allgemein verwendet man hierzu NaClO_4 bzw. NH_4ClO_4 , da das ClO_4^- -Ion unter allen Anionen die geringste Tendenz zur Komplexbildung aufweist (Ausnahmen siehe bei (9)). Der größte Teil der Versuche wurde bei der Ionenstärke $\mu = 0,1$ durchgeführt; jedoch wurde auch untersucht, welche Änderungen eintreten, wenn die Ionenstärke erhöht wird.

Abbildung 32 zeigt die Extraktion von Yttrium mit HBTA bei den Ionenstärken $\mu = 0,1$ und $\mu = 1,0$. Der $\text{pH}_{1/2}$ -Wert ist bei der höheren Ionenstärke um etwa 0,3 Einheiten geringer und λ_n erhöht sich beträchtlich.

Die letztere Erscheinung ist durch die von der höheren Ionenkonzentration hervorgerufenen Verminderung des "freien" Wassers bedingt und wird oft zum "Aussalzen" organischer Substanzen benutzt. So fand Zebroski (30), daß der Verteilungskoeffizient λ von HTTA zwischen Benzol und Wasser von 49 auf 447 ansteigt, wenn die Ionenstärke von 0,6 auf 6,1 vergrößert wird. Die Verschiebung des $\text{pH}_{1/2}$ -wertes wird

im wesentlichen durch die größere Dissoziation des Chelatbildners hervorgerufen:

Die Dissoziationskonstante einer schwachen Säure ist definiert:

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

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

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

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

Z = Wertigkeit eines Ions i

a = sein Abstand in der Ionenwolke vom Nachbarion

α und β = Konstanten für Temperatur und Lösungsmittel,

so erhält man den Ausdruck:

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

Der pK-Wert wird also mit wachsender Ionenstärke der Lösung geringer. Die Erhöhung der H^+ -Konzentration mit steigender Ionenstärke konnte Brönsted (32) mittels der spezifisch durch (H^+) katalysierten Zersetzung des Diazoessigesters nachweisen.

Für den Verteilungskoeffizienten λ zwischen Chloroform und Wasser und die Dissoziationskonstante des HBTA bei $\mu = 0,1$ und $1,0$ wurden folgende Werte gefunden (12), die die obige Aussage bestätigen:

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

3.2. Vergleich und Auswertung der Extraktionskurven von Americium(III) und Yttrium(III)

3.2.1. Die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe

Aus den Abbildungen 22 bis 31 wurde der Bereich zwischen $-1 \leq \lg q \leq 0$ zur Bestimmung der Steigung der Extraktionskurven gewählt. Bei höheren $\lg q$ -Werten krümmt sich die Kurve zur Waagrechten, so daß genaue Werte für die Steigung möglichst weit vom Beginn der Waagrechten, jedoch bei noch gut meßbaren Verteilungsquotienten abgelesen werden müssen.

3.2.2. Die Extraktion mit 2-Furoyltrifluoraceton

Bei der Extraktion mit HFTA (Abb. 22 und 23) im Tracermaßstab war es mit Chloroform als organischer Phase nicht möglich, λ_n -Werte zu bestimmen, da die Gesamtaktivität, d.h. die Metallkonzentration oberhalb $\text{pH} = 4,1$ in beiden Phasen stark abnahm. Gleichzeitig bildete sich bei Verwendung makroskopischer Mengen Yttrium ($\geq 10^{-4} \text{ M Y}^{3+}$) eine feste, weiße Phase, die sich an der Trennlinie der beiden flüssigen Phasen ansammelte und bis etwa 90 % der Metallmenge enthielt. Die Aktivität dieser Zwischenschicht wurde gemessen und gegen den pH -Wert aufgetragen (Abb. 35). Da die Zugabe unterschiedlicher Mengen Träger keinen Einfluß auf diese Abnahme der Aktivität in beiden Phasen hatte, muß angenommen werden, daß es sich um eine rein pH -abhängige hydrolytische Spaltung des Y(FTA)_3 - und auch besonders des Am(FTA)_3 -Chelates handelt. Bei HTTA, HBTA und HIPT tritt diese Hydrolyse nicht auf. Beim Vergleich des Extraktionsverhaltens in Chloroform und in Hexon zeigen Am und Y nahezu ideales Verhalten in Hexon, d.h. Steigung 3 und einen $\text{pH}_{1/2}$ -Wert im relativ stark sauren Bereich, so daß keine Hydrolyse auftritt. Die Extraktionskurve von Yttrium mit einem Gemisch Chloroform/Hexon zeigte zwar ebenfalls Steigung 3, jedoch erfolgte auch hier bei höheren pH -Werten Hydrolyse (Abb. 34). Die gleiche Erscheinung trat bei Verwendung von n-Octan anstatt Chloroform auf (Abb. 33).

In beiden Systemen (Hexon und Chloroform) wurde Y erwartungsgemäß besser extrahiert. Größere Unterschiede zeigten sich nur mit Chloro-

form, wo Y die maximale Steigung 2, Am jedoch nur Steigung 1 erreichte (Hydrolyseeffekte).

3.2.3. Die Extraktion mit 2-Thenoyltrifluoracetone


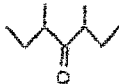

3.2.3.1. Die Extraktion mit Hexon und Chloroform

Diese Extraktionskurven besitzen erwartungsgemäß die Steigungen 3 sowohl in Hexon (Abb. 26) als auch in Chloroform (Abb. 27), d.h. es erfolgt eine Bildung und Extraktion von stöchiometrischen 1:3-Chelaten. Hydrolyse tritt nicht auf; es wird ausschließlich der Komplex $M(TTA)_3$ extrahiert. Dies ist besonders bemerkenswert, da bei den Homologen des Yttriums, Lanthan und Actinium auch andere Anionen in den extrahierten Komplex eingebaut werden. Es tritt dann Steigung 2 auf (12,33,34,35).

3.2.3.2. Andere Extraktionsmittel

Bei der Verwendung von anderen Ketonen als organische Extraktionsmittel ergeben sich keine großen Änderungen gegenüber Hexon. Abbildung 36 zeigt die Extraktionskurven von Diisobutylketon (b) und Butylcyclohexanon (c) im Vergleich zu Hexon (a) mit Yttrium als Metallion. Hier fällt bei Butylcyclohexanon auf, daß es zwar gut extrahiert und bei kleineren pH-Werten einen Anstieg 3 hat, daß jedoch kurz oberhalb des $pH_{1/2}$ -wertes der Anstieg viel geringer wird.

Tabelle 3: Zur Extraktion von Yttrium mit HTTA bei Verwendung verschiedener Ketone als organische Phasen

Keton	Struktur	$pH_{1/2}$	λ_n	Löslichkeit des Ketons in H_2O (Gew.-%) ²
Hexon		2,87	2,70	1,0 %
Diisobutylketon		2,92	2,50	0,6 %
2-Butyl-1-cyclohexanon		2,75	2,07	2,7 %

Beim 2-Butylcyclohexanon ist die Ketogruppe durch ihre Fixierung im Ring frei zugänglich, die Butylgruppierung kann aufgrund sowohl des Sessel- als auch des Wannenmodells (10) von Cyclohexanderivaten nie mit der Ketogruppe in derselben Ebene stehen. Daher muß 2-Butylcyclohexanon von den drei genannten Ketonen am leichtesten Addukte mit Metallchelaten bilden können. Dies wäre eine Erklärung für die niederen $pH_{1/2}$ -Werte bei der Extraktionskurve. Da dieses Keton jedoch analog Cyclohexanol beträchtlich in Wasser löslich ist, geht die Extraktionskurve schon früh in die Waagrechte über.

Bei der Extraktion von Americium mit Diisobutylketon treten dieselben Erscheinungen auf (Abb. 37), wie sie bei Yttrium und dem gleichen Keton festgestellt worden waren.

3.2.3.3. Systeme mit gemischten Extraktionsmitteln

Bei Extraktionen im technischen Maßstab benutzt man zum Teil aus Wirtschaftlichkeitsgründen oft verdünnte Lösungen eines Extraktionsmittels in Kerosin oder einem anderen inerten Lösungsmittel. Aus diesem Grunde wurden auch Extraktionskurven mit 1-molarer Hexonlösung in n-Octan mit denen des reinen Hexon verglichen. Diese Vergleiche (für Am Abb. 38; für Y Abb. 39) zeigen, daß durch den synergistischen Effekt die verdünnte Lösung eines Ketons zumindest für Tracermengen nahezu gleiche Extraktionseigenschaften wie sie das reine Keton besitzt.

Tabelle 4: Zur Extraktion von Yttrium und Americium mit HTTA bei Verwendung verdünnter Ketone

Metall	Extraktionsmittel	$pH_{1/2}$	λ_n	n
Am	Hexon	3,075	2,68	3
Am	1M Hexon in n-Octan	2,925	2,90	3
Y	Hexon	2,85	2,70	3
Y	1M Hexon in n-Octan	2,85	2,70	3

3.2.4. Die Extraktion mit Benzoyltrifluoraceton

3.2.4.1. Wäßrige Phase bei konstanter Ionenstärke

Alle Extraktionskurven mit HBTA verlaufen nahezu ideal (Abb. 24 und 25). Die Extraktionseigenschaften von HBTA liegen bei Chloroform und bei Hexon zwischen denjenigen von HFPA und HTTA, wobei allerdings Hexon eine Inversion der Sequenz bewirkt.

3.2.4.2. Wäßrige Phase bei veränderter Ionenstärke

Wie für Am(III) bereits festgestellt (12) ist auch die Y-Extraktion mit HBTA in Chloroform von der Konzentration eines Inertsalzes (in unserem Falle: NH_4ClO_4) stark abhängig (Abb. 32).

Tabelle 5: Zur Extraktion mit verschiedenen Ionenstärken

Ionenstärke μ	$\text{pH}_{1/2}$		$\lg \lambda_n$	
	Am	Y	Am	Y
0,1	(4,40)	4,15	(2,06)	2,63
	((3,72))		((1,99))	
1,0	((3,40))	4,025	((2,50))	3,17

Eigene Werte: (HBTA) = 0,1M

() = (HBTA) = 0,1M } Werte nach (12)
 (()) = (HBTA) = 0,5M }

3.2.5. Die Extraktion mit β -Isopropyltropolon

Die Abbildungen 28 und 29 zeigen das Extraktionsverhalten von Y und Am in Hexon und Chloroform mit HIPT. Die Extraktionen mit Hexon weisen im Diagramm unterhalb des $\text{pH}_{1/2}$ -wertes noch Steigung 3 auf, um dann oberhalb kontinuierlich in die Waagrechte überzugehen. Dieses "Abknicken" der Extraktionskurve scheint für HIPT in Verbindung mit Hexon

als Extraktionsmittel charakteristisch zu sein.

Bei der Verwendung von Chloroform zur Extraktion tritt eine eigenartige Erscheinung auf: Die Steigung ist von der zugesetzten Trägermenge abhängig. Für Americium wurde Yttrium als nichtisotoper Träger zugesetzt ($(Y) = 10^{-4} M$), die gleiche Menge wurde auch bei Y selbst verwendet. Erst bei dieser Metallionenkonzentration wurde die Steigung 3 erreicht (vgl. (9)), bei niedrigerer Metallionenkonzentration war $n < 3$ und nicht reproduzierbar.

3.2.6. Die Extraktion mit Tropolon

Bei der Extraktionskurve mit Hexon (Abb. 30) zeigten Am und Y schlechte Extraktionseigenschaften. Die $\log \lambda_n$ -Werte lagen bei -0,18 (Y) und bei -0,05 (Am); das heißt, es ließ sich kein $pH_{1/2}$ ermitteln, da die maximale Extraktion bei 45-48 % lag. Der Anstieg beider Kurven lag unter 1.

Chloroform als Extraktionsmittel (Abb. 31) ergab noch stärkere Veränderung der Extraktionseigenschaften mit wechselnden Trägermengen. Bei Trägerkonzentrationen von $10^{-4} M Y^{3+}$ (auch für Am) wurden stets Steigungen 3 ermittelt. Trägerfreies Am konnte wie bei Hexon nur zu 50 % extrahiert werden, die Steigung betrug hier 1,5.

3.3. Zusammenfassende Diskussion der Extraktionskurven

3.3.1. Die 1,3-Diketone

Mit Hexon als organischer Phase zeigen HFTA, HBTA und HTTA sehr gute Extraktionseigenschaften für Yttrium und Americium, wobei stets 1:3-Chelate extrahiert wurden (Abb. 19 und 21). Die Steigung 3 ließ sich (Abb. 22, 24, 26) bis über $\log q = 1$ verfolgen. Die $pH_{1/2}$ -Werte ergaben, daß für Hexon HFTA der beste Chelatbildner dieser Gruppe war, gefolgt von HBTA und HTTA. Die $\lg q_n$ -Werte zeigten, daß die Extraktionen fast quantitativ verliefen.

In Chloroform (Abb. 18 und 20) ergab sich eine Umkehrung in der Sequenz

der Chelatbildner: HTTA extrahierte hier am besten. Die Steigung β ließ sich bei HTTA und HBTA auch bis über $\log q = 1$ verfolgen (Abb. 25 und 27). Bei HFPA trat Hydrolyse ein (Abb. 23), wobei das Hydrolyseprodukt ausflockte (Abb. 35).

Hinweise darauf, daß ein synergistischer Effekt vorliegt, wurden durch Extraktionen mit 1 molaren Hexonlösungen in n-Octan und in Chloroform erhalten (Abb. 33 und 34).

3.3.2. Die 1,2-Diketone (Tropolone)

Hier zeigte es sich, daß die Chelatbildung durch die energetisch günstigeren Fünfringchelate in allen Fällen bei niedrigeren pH-Werten als bei den 1,3-Diketonen einsetzt. Im Fall der Extraktion mit HIPT und Hexon wurden normale Extraktionskurven erhalten (Abb. 28). Mit Chloroform wurden bei HIPT und HT von der Konzentration des Trägers abhängige Extraktionskurven ermittelt, wobei mit Trägerkonzentrationen von 10^{-4} Mol/l sehr gute Extraktionsdaten und Steigung β erhalten wurden (Abb. 18 bis 21, 30 und 31). Hexon mit Tropolon extrahierte schlecht (Abb. 29).

3.3.3. Die Ionenstärke

Durch den "Aussalzeffekt" einer 1,0 molaren NH_4ClO_4 -Lösung wurden die Extraktionsdaten verbessert (Abb. 32).

3.3.4. Die Sequenz der Extraktion

In allen Fällen wird Yttrium bei niedrigeren pH-Werten und mit höheren Verteilungskoeffizienten als Americium extrahiert. Die Unterschiede betragen - am $\text{pH}_{1/2}$ -Wert gemessen - zwischen 0,13 und 0,40 pH-Einheiten.

3.4. Berechnung der Stabilitätskonstanten der Chelate des Typs ML_n

3.4.1. Allgemeines über die Bestimmung von Stabilitätskonstanten

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

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

3.4.2. Bestimmung der Stabilitätskonstanten β_3 und der Extraktionskonstanten K_{ex} nach einer numerischen Methode

Nach (12) kann bei der Definitionsgleichung für q folgende Vereinfachung vorgenommen werden:

$$\text{Definition: } q = \frac{\lambda_n \cdot \beta_3 \cdot (L)^3}{1 + \beta_1 L + \beta_2 (L)^2 + \beta_3 (L)^3}$$

$$\text{Vereinfachung: } q = \frac{\lambda_n \cdot \beta_3 \cdot (L)^3}{1 + \beta_3 \cdot (L)^3} \quad (1)$$

Begründung: im Bereich der Steigung $n = 3$ gilt:

$$\beta_1 L + \beta_2 (L)^2 \ll \beta_3 (L)^3$$

Aus (1) folgt durch Umformen:

$$\beta_3 = \frac{-q}{(L)^3(q - \lambda_n)} \quad (1a)$$

Mittels dieses Ausdrucks (1a) wurden die Stabilitätskonstanten aus den Meßergebnissen errechnet (Tab. 8 und 9).

Die einzelnen Extraktionskonstanten K_{ex} wurden ohne weitere Vereinfachung ihrer Definitionsgleichung (2) aus dieser berechnet:

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

mit $\lg (H^+)_w = -pH$

und $(HL)_o = (HL)_{ges} - (L^-)_w; (HL)_{ges} = 0,1M$

3.5. Tabellen zur Extraktion

Tabelle 6: $pH_{1/2}$ - und $\lg \lambda_n$ -Werte bei den Extraktionskurven

Abb. Nr.	Chelatbildner HL	Metall M	$pH_{1/2}$	Sequenz $pH_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$	$\lg \lambda_n$
----------	------------------	----------	------------	--------------------	-------------------	-----------------

Extraktionsmittel: Chloroform

23	HFTA	Am Y	(5,67) (4,92)	V	(0,75)	
25	HETA	Am Y	4,42 4,15		0,27	2,08 2,65
27	HTTA	Am Y	4,07 3,85		0,22	1,80 2,70
29	HIPT	Am Y	3,40 ⁺ 3,10		0,30	2,77 ⁺ 3,08
31	HT	Am Y	3,60 ⁺ 3,28		0,32	1,53 ⁺ 1,63

Tabelle 6: Fortsetzung


Abb. Nr.	Chelatbildner HL	Metall M	$pH_{1/2}$	Sequenz $pH_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$	$lg \lambda_n$
Extraktionsmittel: MIBK						
22	HFTA	Am	2,83		0,13	2,40
		Y	2,70			2,40
24	HBTA	Am	2,97		0,22	2,53
		Y	2,75		2,65	
26	HTTA	Am	3,08		0,23	2,67
		Y	2,85		2,70	
28	HIPT	Am	2,95	0,40	2,58	
		Y	2,55	2,77		
30	HT	Am			-0,05	
		Y			-0,18	

Tabelle 7: $pH_{1/2}$ - und λ_n -Werte für die Extraktion von Am(III) mit HTTA/Ketone

Abb. Nr.	Extraktionsmittel HL	Metall M	$pH_{1/2}$	$\Delta pH_{1/2}$	$lg \lambda_n$
36	DIBK	Am	2,95	0,07	2,66
38	DIBK	Y	2,88		2,50
35	BCH	Y	2,70		2,07
37	n-Octan + 1M-MIBK	Y	3,06		2,68
38	$CHCl_3$ + 1M-MIBK	Y	2,85		2,70

Tabelle 8: Zusammensetzung und Stabilität der extrahierten Chelate

Chelatbildner	Metall	Ligandenverhältnis	lg β_3	lg K_{ex}
HL	M	M:L		
Extraktionsmittel: Chloroform				
HFTA	Am	1:1		
	Y	1:2		
HBTA	Am	1:3	14,72	-10,26
	Y	1:3	14,99	- 9,45
HTTA	Am	1:3	13,29	- 9,20
	Y	1:3	13,55	- 8,55
HIPT	Am	1:3 ⁺)	21,32	- 7,20
	Y	1:3 ⁺)	21,97	- 6,30
HT	Am	1:3 ⁺)	19,35	- 7,80
	Y	1:3 ⁺)	20,16	- 6,84
Extraktionsmittel: MIBK				
HFTA	Am	1:3		- 5,94
	Y	1:3		- 5,10
HBTA	Am	1:3		- 5,91
	Y	1:3		- 5,25
HTTA	Am	1:3		- 6,24
	Y	1:3		- 5,55
HIPT	Am	1:3 ⁺)		- 5,85
	Y	1:3		- 4,65
HT	Am	1:1		
	Y	1:1		

+) bei Trägeransatz ($10^{-4} M Y^{3+}$)

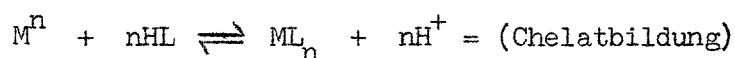
Tabelle 9: Zusammensetzung und Extraktionskonstanten für die Extraktion von Am(III) und Y(III) mit HTTA/Ketone

Extraktionsmittel LM	Metall M	Ligandenverhältnis M:L	lg K _{ex}
DIBK	Am	1:3	-5,85
DIBK	Y	1:3	-5,64
BCH	Y	1:3	-5,10
n-Octan + 1M MIBK	Y	1:3	-6,18
CHCl ₃ + 1M MIBK	Y	1:3	-5,55

3.6. Synergistische Effekte bei der Extraktion mit verdünnten Ketonlösungen in Gegenwart von Chelatbildnern

3.6.1. Chemismus der Adduktbildung

Bei den in Abschnitt 3.1. bis 3.5. behandelten Extraktionen erwies es sich, daß Ketone sehr gute Extraktionsmittel sind. Extraktionskurven mit verdünnten Lösungen der Ketone (Abb. 38 und 39) zeigten, daß die Extraktionsdaten bei diesen Lösungen nicht linear interpolierbar waren⁺⁾ , wenn man den %-Gehalt und die Daten der reinen Lösungsmittel einer Berechnung zu Grunde legte. Diese thermodynamisch nicht idealen Zustände lassen sich durch Adduktbildung erklären:



3.6.2. Ermittlung der Zusammensetzung der gebildeten Addukte und Berechnung ihrer Stabilitätskonstanten

Aus den Abbildungen 1-11 wurde zunächst der Verlauf der Kurven

⁺⁾ Die Abbildungen 15 und 16 zeigen errechnete Kurven für starke (A) und schwache (B) Adduktbildung, ferner für ideales Verhalten (C) und für den antagonistischen Effekt (D)

$\lg q/q_0 = f(\lg c_{\text{Keton}})$ bei hohen Ketonkonzentrationen verfolgt. Hier zeigen nahezu alle Kurven in einem Bereich den Anstieg $m = 2$.

Ähnliche Überlegungen wie in Abschnitt 2.1.2. ergeben, daß hiermit der Einbau zweier Ketonmoleküle in den extrahierten Komplex angezeigt wird.

Eine eingehendere Untersuchung, die die Berechnung der beiden Adduktstabilitätskonstanten β_1' und β_2' ermöglicht, ist in Abbildung 33 dargestellt. Hierbei wurde $\lg c_{\text{Keton}}$ - die eingesetzte Ketonkonzentration - gegen $\lg (q/q_0)$ aufgetragen. q_0 ist der Extraktionswert ohne Keton bei dem jeweiligen pH-Wert. Die Adduktstabilitätskonstanten werden nun folgendermaßen definiert:

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

Mit Hilfe der oben erwähnten grafischen Darstellung lassen sich nach der "curve fitting" Methode von Sillén (64) die Stabilitätskonstanten β_1' und β_2' bestimmen. Zu diesem Zweck wird die experimentelle Kurve mit einer "normalisierten" Kurvenschar (Abb. 33) verglichen, die unter der Verwendung der Hilfsvariablen v mit $Y = \lg(1 + pv + v^2)$ gegen $X = \lg v$ konstruiert wird. Aus dieser Schar versucht man nun die Kurve herauszufinden, die mit den experimentellen Werten am besten übereinstimmt und kann, da deren Parameter bekannt sind, die Stabilitätskonstanten bestimmen.

Nachdem p und v eliminiert worden waren, erhielt Sillén zur Bestimmung dieser Konstanten β_1' und β_2' folgende Beziehungen zu den Parametern p_1 und p_2 :

$$p_1 = 1/2 \log \beta_2';$$
$$p_2 = \beta_1 \beta_2^{-1/2}; \quad \log p_2 + p_1 = \log \beta_1'$$

Die Meßwerte und Berechnungen sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

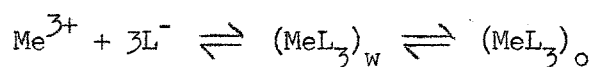
Tabelle 10: Berechnung der Stabilitätskonstanten β_1' und β_2'

Chelat- bildner HL	Extraktions- mittel + Keton LM + A	Metall. M	Kurven- anstieg m	Parameter		Stabilitäts- konstanten	
				p_1	p_2	$\lg \beta_1'$	$\lg \beta_2'$
HFTA	CHCl ₃ /MIBK	Am	2	0,70	1,0	0,70	1,40
HFTA	CHCl ₃ /MIBK	Y	2	1,05	1,0	1,05	2,10
HFTA	Octan/MIBK	Am	2	1,34	1,3	1,45	2,68
HFTA	Octan/MIBK	Y	2	1,70	1,5	1,88	3,40
HBTA	CHCl ₃ /MIBK	Am	4	-	-	-	-
HBTA	CHCl ₃ /MIBK	Y	4	-	-	-	-
HBTA	Octan/MIBK	Am	2	1,22	1,2	1,30	2,44
HBTA	Octan/MIBK	Y	2	1,05	1,2	1,13	2,10
HTTA	CHCl ₃ /MIBK	Am	2	0,60	2,0	0,90	1,20
HTTA	CHCl ₃ /MIBK	Y	2	0,59	2,5	0,99	1,18
HTTA	Octan/MIBK	Am	2	1,52	1,5	1,70	3,04
HTTA	Octan/MIBK	Y	2	1,70	2,2	2,04	3,40
HIPT	CHCl ₃ /MIBK	Am	2	0,30	1,0	0,30	0,60
HIPT	CHCl ₃ /MIBK	Y	2	0,17	1,0	0,17	0,34
HIPT	Octan/MIBK	Am	<1	-	-	-	-
HIPT	Octan/MIBK	Y	<1	-	-	-	-
HTTA	CHCl ₃ /MBK	Am	2	0,63	2,0	0,92	1,24
HTTA	CHCl ₃ /MIBK	Am	2	0,57	2,0	0,87	1,14
HTTA	CHCl ₃ /MBK	Y	2	0,68	4,0	1,28	1,36
HTTA	CHCl ₃ /MIBK	Y	2	0,54	1,3	0,65	1,08
HTTA	CHCl ₃ /DIBK	Y	2	0,72	2,0	1,02	1,44
HTTA	Octan/DIBK	Y	2	1,89	2,0	2,19	3,78

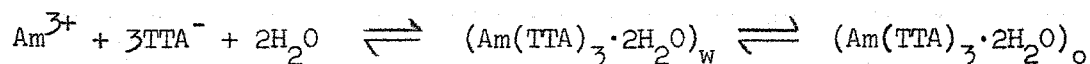
3.6.3. Diskussion der synergistischen Erscheinungen

Die in dieser Arbeit aufgefundenen synergistischen Effekte in den Systemen $\text{Am}^{3+}(\text{Y}^{3+})/1,3\text{-Diketon/aliph. Monoketon}/\text{CHCl}_3(\text{n-Octan})$ äußern sich darin, daß die Extraktion des dreiwertigen Metallions bei beträchtlich niedrigerem pH-Wert als ohne Zusatz von Adduktbildner erfolgt. Wie bereits schon von Keller und Schreck (12) gezeigt wurde, wird bei der Adduktbildung λ_n nicht sehr verändert.

Die Extraktion von Me^{3+} mit 1,3-Diketonen in nicht adduktbildende Lösungsmittel wird üblicherweise durch die Reaktionsfolge



beschrieben. In dem entstandenen Chelat besitzt das Me^{3+} dann die Koordinationszahl 6. Da jedoch Am^{3+} und SE^{3+} in Chelatverbindungen überwiegend die KZ = 8 bevorzugen - an den Lasereigenschaften zeigenden Chelaten wie $[\text{Eu}(\text{BTA})_4]^-$ oder $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 1 \text{ o-Phenanthrolin}$ ist dies bei 1,3-Diketonaten deutlich zu sehen -, muß angenommen werden, daß die beiden restlichen Koordinationsstellen des ML_3 durch Wasser besetzt sind, so daß die Extraktion von z.B. Am^{3+} mit $\text{HTTA}/\text{CHCl}_3$ zu formulieren wäre:

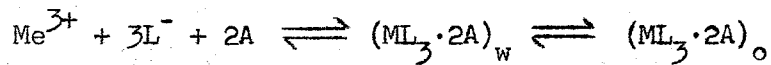


Da die Löslichkeit von Wasser in n-Octan geringer ist als in CHCl_3 , kann man annehmen, daß auch das hydratisierte Chelat eine geringe Löslichkeit besitzt, was gleichbedeutend mit einem kleineren λ_n ist.

Setzt man nun zu dem Extraktionssystem einen Adduktbildner, hier ein Monoketon, hinzu, so kann dieser das Wasser im Chelat verdrängen und sich an seine Stelle setzen. Allerdings ist dabei nicht von dem Fall zu unterscheiden, daß sich direkt das Adduktchelate bildet, d.h. es findet kein Austausch $\text{Addukt} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ statt, sondern der Adduktbildner lagert sich direkt an das gebildete ML_3 -Chelat an. Eine Differenzierung über beide Mechanismen dürfte nur kinetisch über NMR-Studien zu treffen sein.

Der synergistische Effekt bei der Extraktion von ML_3 in Gegenwart von

Monoketonen (A) als Adduktbildner läßt sich dann durch die Reaktionsfolge



beschreiben. Damit ist auch erklärlich, daß für die Addukte der Verteilungskoeffizient λ_n in n-Octan größer oder zumindest gleich groß ist wie in Chloroform.

Die Adduktbildung ist als ein stufenweiser Prozeß anzusehen. Bei niedrigen Konzentrationen an Monoketonen liegt ein 1:1-Addukt vor, an welches sich bei höheren Konzentrationen ein weiteres Molekül Adduktbildner zu einem 1:2-Addukt anlagert:

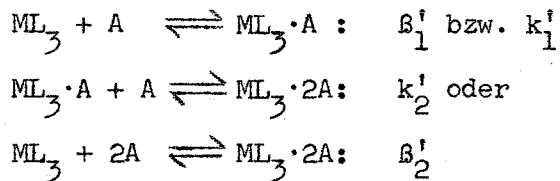


Tabelle 11: Vergleich der Stabilitätskonstanten von Addukten verschiedener isomerer Ketone mit $\text{M}(\text{TTA})_3$ in Chloroform ($\mu = 0,1$; 25°C) ($\Delta \lg \beta_1' = \pm 0,22$; $\Delta \lg \beta_2' = \pm 0,16$)

Keton	$\lg \beta_1'$		$\lg \beta_2'$	
	Am	Y	Am	Y
Methyl-n-Butylketon (MBK)	0,92	1,28	1,24	1,36
Methylisobutylketon (MIBK)	0,90	0,99	1,20	1,18
Methyl-tert.-Butylketon (MTBK)	0,87	0,65	1,14	1,08

Wie aus den Tabellen 11 und 12 hervorgeht, ist die Stabilität der ML_3 -Keton-Addukte nicht sehr hoch. Beim Vergleich der Adduktbildner n-Hexanol, Tributylphosphat (TBP) und Trioctylphosphinoxid mit MIBK ist anhand Tabelle 13 festzustellen, daß die durch MIBK hervorgerufenen synergistischen Effekte weitaus geringer sind als die durch TBP oder gar TOPO erzeugten.

Tabelle 12: Vergleich der Stabilitätskonstanten von Addukten symmetrischer und asymmetrischer Ketone mit $Y(TTA)_3$ in Chloroform und n-Octan ($\mu = 0,1$; $25^\circ C$)

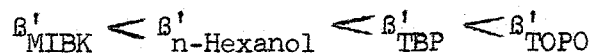
Keton	$\lg \beta'_1$		$\lg \beta'_2$	
	n-Octan	$CHCl_3$	n-Octan	$CHCl_3$
Methylisobutylketon (MIBK)	2,04	0,99	3,40	1,18
Diisobutylketon (DIBK)	2,19	1,02	3,78	1,44

Tabelle 13: Vergleich verschiedener Adduktbildner anhand der Stabilitätskonstanten β' ihrer Addukte mit Chelaten des Typs $M(BTA)_3$

Chelat	Reaktions- bedingungen	Lösungsmittel/ Adduktbildner	maximales Liganden- verhältnis	Stabilitätskonstanten	
				$\lg \beta'_1$	$\lg \beta'_2$
ML_3	$\mu/^\circ C$	LM/A	$ML_3:A$		
$Am(BTA)_3$	0,1/25	Octan/MIBK	1:2	1,30	2,44
$Y(BTA)_3$	0,1/25	Octan/MIBK	1:2	1,13	2,10
$La(BTA)_3$		Benzol/TOPO	1:2	7,00	12,30
$La(BTA)_3$		Benzol/TBP	1:2	4,38	7,80
$La(BTA)_3$		Benzol/n-Hexanol	1:2	1,95	3,30
$Eu(BTA)_3$		Benzol/TOPO	1:2	6,85	11,70
$Eu(BTA)_3$		Benzol/TBP	1:2	4,55	7,40
$Eu(BTA)_3$		Benzol/n-Hexanol	1:2	1,85	3,10
$Lu(BTA)_3$		Benzol/TOPO	1:1	7,50	-
$Lu(BTA)_3$		Benzol/TBP	1:2	4,70	6,00
$Lu(BTA)_3$		Benzol/n-Hexanol	1:2	1,65	2,70

Werte für die Chelate des La, Eu und Lu nach (52)

Auch n-Hexanol zeigt größere synergistische Effekte als MIBK; beide liegen jedoch in der gleichen Größenordnung. Die Sequenz der Effekte, gemessen an β_2' , ist:



Untersucht man den Einfluß, den eine strukturelle Veränderung des Ketongerüsts auf die Stabilität des Addukts besitzt, so ergibt sich folgendes:

- a) bei den isomeren Methylbutylketonen sinkt die Stabilität mit der Verzweigung des Kohlenstoffgerüsts. Dies ist besonders deutlich bei $\text{Me}^{3+} = \text{Y}$, da hier wegen des im Vergleich zu Am^{3+} kleineren Ionenradius von Y^{3+} und der damit notwendigen dichteren Packung des Chelats sterische Einflüsse mehr zur Geltung kommen;
- b) der Ersatz einer Methyl- gegen eine Isobutylgruppe führt zu einer geringfügigen Zunahme von β_2' , was eigentlich im Widerspruch zu a) steht. Eine eindeutige Erklärung dafür steht noch aus.

Vergleicht man die Stabilitätskonstanten β_1' und β_2' (oder k_1' und k_2'), so fällt auf, daß bei allen Addukten der Wert von $\lg \beta_2'$ den doppelten Betrag von $\lg \beta_1'$ nicht übersteigt, d.h. $\lg k_1' > \lg k_2'$. Für die untersuchten Chelataddukte mit Ketonen gelten also die allgemeinen Vorstellungen über den Chemismus von Anlagerungen, wie sie vom synergistischen Effekt des TBP schon lange bekannt sind.

Im System $\text{Am}^{3+}(\text{Y}^{3+})/\text{HBTA}/\text{MIBK}/\text{CHCl}_3$ tritt unerwartet bei höheren Hexongehalten eine Kurve mit Steigung $m = 4$ auf; ein 1:4-Addukt $\text{ML}_3 \cdot 4\text{A}$ ist aus räumlichen Gründen nicht möglich. Die einzige Möglichkeit, dieses Phänomen zu erklären ist ein Vergleich mit der Kurve (A) aus den Abbildungen 15 und 16. Dies bedeutet, daß hier kein synergistischer Effekt vorliegt. In diesen Systemen war auch das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten für die reinen Extraktionsmittel MIBK bzw. CHCl_3 mit $q_{\text{MIBK}}/q_{\text{CHCl}_3} = 4,16$ (Am) bzw. 4,04 (Y) am größten. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß in (12) für $\text{Am}^{3+}/\text{HBTA}/\text{MIBK}/$

CHCl_3 bei mittleren MIBK-Konzentrationen eine reine Steigung 2 gefunden wurde, was einem 1:2-Addukt $\text{Am}(\text{BTA})_3 \cdot 2\text{MIBK}$ entspricht.

Die Chelate $\text{M}(\text{IPT})_3$ des Am^{3+} und Y^{3+} mit β -Isopropyltropolon HIPT besitzen eine weitaus geringere Neigung zur Bildung von Addukten als die 1,3-Diketonchelate, was auf rein räumliche Gründe sowie den "starren" Bau des Chelatfünfrings zurückzuführen ist. Relativ instabile 1:2-Addukte ließen sich nur bei der Extraktion in Chloroform nachweisen. Die Werte der Stabilitätskonstanten lagen mit $\lg \beta'_2 = 0,60$ (0,34) für Am (Y) weit unter jenen der Addukte mit 1,3-Diketonchelaten, deren $\lg \beta'_2$ -Werte durchweg über 1,0 lagen (Tab. 13).

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. Verwendete Chemikalien

4.1.1. Lösungsmittel und Chelatbildner

Sämtliche Substanzen besaßen p.a. Qualität. Chloroform wurde durch Ausschütteln mit Wasser vom zugesetzten Alkohol befreit. Wasser wurde bidestilliert verwendet.

Die Bezugsquellen waren:

Merck, Darmstadt	für Chloroform MIBK
Fluka, Buchs (CH)	für n-Octan HIPT MBK MTBK
Ega-Chemie	für HPTA HBTA HT
Dojin, Kumamoto (Japan)	für HFPA

4.1.2. Radionuklide

²⁴¹Am war von der USAEC als Dioxid geliefert worden. Zur vollständigen Entfernung der zur Abtrennung benötigten α -Hydroxyisobuttersäure wurde das Oxid mit HClO_4 abgeraucht und in wenig verdünnter HClO_4 aufgenommen. Diese Arbeit wurde in einer Glove-Box durchgeführt. Zur Prüfung auf radiochemische Reinheit wurde ein γ -Spektrum angefertigt (Abb. 14). Yttrium wurde in Form des ^{90}Y ($t_{1/2} = 64,5 \text{ h}$) (53) eingesetzt, das aus einem mit dem Mutternuklid ^{90}Sr ($t_{1/2} = 28 \text{ a}$) (53) beladenen Ionenaustauscher (Dowex 50) mit einem Weinsäure-Tartratpuffer eluiert wurde. Die radiochemische Reinheit wurde durch eine Abfallskurve geprüft, die eine geringfügig größere Halbwertszeit ($t_{1/2} = 66,5 \text{ h}$) ergab, die jedoch noch innerhalb der Meßgenauigkeit lag. Ein Untergrund wurde nicht

beobachtet; d.h. der Trennfaktor betrug mindestens $3 \cdot 10^4$.

4.2. Meßanordnungen

4.2.1. pH-Bestimmungen

Zur pH-Bestimmung diente ein Knick-pH-Meter mit einer Glas-Kalomel-Elektrodenkette (Einstabmeßkette der Firma Schott und Gen.), das mit Puffern nach National Bureau of Standards geeicht wurde. Die pH-Messungen der wäßrigen Phase mußten nach der Extraktion erfolgen, da während der Extraktion stets eine Verschiebung eintrat.

4.2.2. Radioaktivitätsmessungen

4.2.2.1. α -Messungen

^{241}Am wurde mit einem Methandurchflußzähler der Firma Friesecke und Hoepfner, Erlangen, bestimmt.

4.2.2.2. β -Messungen

^{90}Y besitzt eine energiereiche β -Strahlung von 2,27 MeV (53). Dadurch war es möglich, durch Erhöhung der Betriebsspannung beim Methandurchflußzähler auch die β -Zählungen mit der gleichen Anordnung vorzunehmen.

4.2.2.3. Herstellung der Meßpräparate

Von jeder Phase wurden 0,5 ml auf Edelstahlschälchen gegeben, die Flüssigkeit unter der IR-Lampe eingedampft und die Schälchen dann im Spiegelbrenner geglüht. So entstehen rückstandsfreie Zählpräparate, da das in diesem Falle als Inertsalz zugegebene NH_4ClO_4 sich beim Verglühen vollständig zersetzt.

4.3. Arbeitsweise bei den Extraktionsversuchen

Die Chelatbildner wurden in Chloroform bzw. Hexon gelöst und die erhaltene Lösung mit der gleichen Menge Wasser der bei der entsprechenden Extraktion benutzten Ionenstärke durch Rühren mit einem Magnetrührer ins Gleichgewicht gebracht. Dadurch konnten größere pH-Änderungen während der Extraktion vermieden werden. Nach dem Abtrennen wurde die wäßrige Phase mit Aktivität versetzt, durch Tüpfeln mit HClO_4 oder NH_4OH der gewünschte pH-Wert eingestellt und 10 ml davon in ein Zentrifugengläschen gegeben. Auf diese Weise wurde nacheinander jeder gewünschte pH-Wert eingestellt.

Die Zentrifugengläschen waren eigens angefertigt und besaßen einen Schliff, damit sie mit einem Glasstopfen verschlossen werden konnten. Nach der pH-Einstellung wurde zu den wäßrigen Phasen je 10 ml der organischen Phase zupipettiert und ein Magnetrührstäbchen geeigneter Größe zugegeben. Ein Thermostatisiergefäß war auf einem Rührmotor mit einem großen Magneten aufgestellt, in welches kreisförmig in bestimmtem Abstand zur Mittelachse 5 Zentrifugengläschen aufgestellt werden konnten. Bei laufendem Motor sorgten die Taumel- und Drehbewegungen der Magnetrührstäbchen für eine sehr gute Mischung der beiden Phasen. Die Temperatur konnte auf $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden. Nach 2 Stunden wurden die Gläschen entnommen, die Phasen durch Zentrifugieren getrennt und in der wäßrigen Phase der pH-Wert gemessen, welcher als der pH-Wert der Extraktion angenommen wurde. Zur Messung der q-Werte wurden beiden Phasen Proben entnommen, wobei sehr vorsichtig und sauber gearbeitet werden mußte, um Vermischungen und Kontaminationen der beiden Lösungen untereinander zu vermeiden. Die q-Werte wurden teils durch Hinextraktion, teils durch Rückextraktion ermittelt; ein Unterschied konnte dabei nicht festgestellt werden.

5. ZUSAMMENFASSUNG

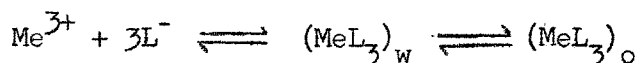
1. Beim Vergleich der Extraktion von Am(III) und Y(III) mit substituierten 1,2- und 1,3-Diketonen in Chloroform und Methylisobutylketon (Hexon) als organischer Phase wurde eine bevorzugte Extraktion in Hexon festgestellt. Diese Erscheinung wird als synergistischer Effekt gedeutet.

Folgende Chelatbildner wurden verwendet:

2-Furoyltrifluoraceton	(HFTA)
2-Thenoyltrifluoraceton	(HTTA)
Benzoyltrifluoraceton	(HBTA)
β -Isopropyltropolon	(HIPT)
Tropolon	(HT)

Außer bei Hexon konnte ein synergistischer Effekt auch bei den Monoketonen Methylbutylketon (MBK), Methyl-tert.-Butylketon (MTBK), Diisobutylketon (DIBK) und Butylcyclohexanon (BCH) festgestellt werden.

2. Die Extraktion von Am(III) und Y(III) mit 1,2- und 1,3-Diketonen läßt sich durch die Beziehung



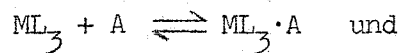
wiedergeben. Die Summenstabilitätskonstante β_3

$$\beta_3 = \frac{(\text{MeL}_3)}{(\text{Me}^{3+})(\text{L}^-)^3}$$

der untersuchten Chelate nimmt in der Reihe HIPT > HBTA > HTTA > HFTA ab. Die Yttriumchelate sind dabei stabiler als die Chelate des Americiums (Tab. 8). Erwartungsgemäß liegen auch die $\text{pH}_{1/2}$ -Werte des Yttriums um 0,13 bis 0,40 Einheiten niedriger als diejenigen des Americiums.

3. Bei gleichem Chelatbildner und gleicher organischer Phase besitzt YL_3 einen höheren Verteilungskoeffizienten λ_n als AmL_3 .

4. Der synergistische Effekt bei der Extraktion von ML_3 in Monoketone (A) als organische Phase wird auf die Bildung von Adduktchelaten zurückgeführt. Eindeutig nachgewiesen wurden Adduktchelate der Zusammensetzung $ML_3 \cdot A$ und $ML_3 \cdot 2A$. Die Stabilitätskonstanten β_1 und β_2 dieser Addukte, denen die Reaktionen



zugrunde liegen, wurden mit Hilfe einer graphischen Methode berechnet (Berechnung siehe Tabelle 13, Zusammenfassung der Ergebnisse Tabelle 16).

5. Die Y-Adduktchelate sind stabiler als diejenigen des Americiums. Der Einfluß der Struktur des Monoketons auf die Stabilität des Adduktes ist im Falle des Yttriums bedeutend stärker ausgeprägt als bei Americium und ist besonders für β_1' sehr charakteristisch. Mit steigender Verzweigung des Butylrestes der Methylbutylketone nimmt die Stabilität der Addukte ab. Dies ist auf eine sterische Behinderung zurückzuführen.
6. Die Adduktchelate von $ML_3 \cdot A$ und $ML_3 \cdot 2A$ mit Monoketonen besitzen eine beträchtlich geringere Stabilität als die entsprechenden Addukte mit phosphorhaltigen Komponenten.

Tabelle 14: Zusammenstellung der Stabilitätskonstanten β_3 und der Extraktionskonstanten K_{ex} der 1:3-Chelate

($\mu = 0,1$; $t = 25^\circ\text{C}$; (HL) = 0,1M)

($\Delta \lg \beta_3 = \pm 0,25$; $\Delta \lg K_{ex} = \pm 0,20$)

Konstante	Lösungs- mittel	Metall	Chelatbildner				
			HFTA	HBTA	HTTA	HIPT	HT
$\lg \beta_3$	CHCl ₃	Am	-	14,72	13,29	21,32	19,35
		Y	+))	14,99	13,55	21,97	20,16
$\lg K_{ex}$	CHCl ₃	Am	-	-10,26	-9,20	-7,20	-7,80
		Y	+))	-9,45	-8,55	-6,30	-6,84
	MIBK	Am	-	-5,94	-5,91	-6,24	-5,85
		Y	+))	-5,10	-5,25	-5,55	-4,65

+) Hydrolyse

++) Kein 1:3-Chelat

Tabelle 15: Zusammenstellung der Extraktionsdaten $\text{pH}_{1/2}$ und $\lg \lambda_n$ aus den Extraktionsversuchen

($\mu = 0,1$; 25°C ; (HL) = 0,1M)

($\Delta \text{pH}_{1/2} = \pm 0,02$; $\Delta \lg \lambda_n = \pm 0,15$)

Werte	Lösungs- mittel	Metall	Chelatbildner				
			HFTA	HBTA	HTTA	HIPT	HT
$\text{pH}_{1/2}$	CHCl ₃	Am	5,67 ^{+))}	4,42	4,07	3,40	3,60
		Y	4,92 ^{+))}	4,15	3,85	3,10	3,28
	MIBK	Am	2,83	2,97	3,08	2,95	- ++)
		Y	2,70	2,75	2,85	2,55	- ++)
$\lg \lambda$	CHCl ₃	Am	-	2,08	1,80	2,77	1,53
		Y	-	2,65	2,70	3,08	1,63
	MIBK	Am	2,40	2,53	2,67	2,58	-0,05 ⁺⁺⁾
		Y	2,40	2,65	2,70	2,77	-0,18 ⁺⁺⁾

+) Hydrolyse

++) Kein 1:3-Chelat

Tabelle 16: Zusammenfassende Übersicht der Ergebnisse aus den Versuchen zum Synergistischen Effekt

Extraktionsmittel/ Chelatbildner/ Adduktbildner	Metall	extrahierte Species	Stabilitätskonstanten der Addukte	
			$\lg \beta'_1$	$\lg \beta'_2$
IM/HL/A	M	$ML_n A_m$		
CHCl ₃ /HFTA/MIBK	Am	Am(FTA) ₃ (MIBK) ₂	0,70	1,40
	Y	Y(FTA) ₃ (MIBK) ₂	1,05	2,10
Octan/HFTA/MIBK	Am	Am(FTA) ₃ (MIBK) ₂	1,45	2,68
	Y	Y(FTA) ₃ (MIBK) ₂	1,88	3,40
CHCl ₃ /HBTA/MIBK	Am	Am(BTA) ₃	-	-
	Y	Y(BTA) ₃	-	-
Octan/HBTA/MIBK	Am	Am(BTA) ₃ (MIBK) ₂	1,30	2,44
	Y	Y(BTA) ₃ (MIBK) ₂	1,13	2,10
CHCl ₃ /HTTA/MIBK	Am	Am(TTA) ₃ (MIBK) ₂	0,90	1,20
	Y	Y(TTA) ₃ (MIBK) ₂	0,99	1,18
Octan/HTTA/MIBK	Am	Am(TTA) ₃ (MIBK) ₂	1,70	3,04
	Y	Y(TTA) ₃ (MIBK) ₂	2,04	3,40
CHCl ₃ /HIPT/MIBK	Am	Am(IPT) ₃ (MIBK) ₂	0,30	0,60
	Y	Y(IPT) ₃ (MIBK) ₂	0,17	0,34
Octan/HIPT/MIBK	Am	Am(IPT) ₃	-	-
	Y	Y(IPT) ₃	-	-
CHCl ₃ /HTTA/MBK	Am	Am(TTA) ₃ (MBK) ₂	0,92	1,24
	Y	Y(TTA) ₃ (MBK) ₂	1,28	1,36
CHCl ₃ /HTTA/MTBK	Am	Am(TTA) ₃ (MTBK) ₂	0,87	1,14
	Y	Y(TTA) ₃ (MTBK) ₂	0,65	1,08
CHCl ₃ /HTTA/DIBK	Y	Y(TTA) ₃ (DIBK) ₂	1,02	1,44
Octan/HTTA/DIBK	Y	Y(TTA) ₃ (DIBK) ₂	2,19	3,78

6. LITERATURANGABEN

1. Oxford English Dictionary, 13th edition, London (1961)
2. H.M.N.H. Irving "Solvent Extraction Chemistry"
North-Holland, Amsterdam (1967)
3. Webster's Dictionary, 2nd edition, Springfield, Mass. (1957)
4. J.M. Schmitt USAEC-Report ORNL-2346 (1957)
5. C.A. Blake, C.F. Baes,
K.B. Brown, C.F. Coleman,
J.C. White Proc. of the Second Int. Conf. on
the Peaceful Use of Atomic Energy,
Genf (1958)
6. C.A. Blake, D.E. Horner,
J.M. Schmitt USAEC-Report ORNL-2259 (1959)
7. M. Zangen J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1051 (1963)
8. G.W. Mason, S. McCarty,
D.F. Peppard J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 967 (1962)
9. D. Dyrssen, D.H. Liem Acta Chem. Scand. 14, 1091 (1960)
10. H.A. Staab "Einführung in die theoretische
organische Chemie", Verlag Chemie,
Weinheim, S. 646 (1964)
11. J.L. Burdett, M.T. Rogers J. Am. Chem. Soc. 86, 2105 (1964)
12. C. Keller, H. Schreck Kernforschungszentrum Karlsruhe
KFK-Bericht Nr. 672 (1968)
13. D. Dyrssen "Extraction of Metal Ions with
 β -Isopropyltropolone", Trans. Roy.
Inst. Technol. Nr. 188, Stockholm
(1962)
14. J. Rydberg Svensk. Kem. Tidskr. 65, 37 (1953)
15. D. Dyrssen Svensk. Kem. Tidskr. 68, 212 (1956)
16. T. Sekine, D. Dyrssen J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1727 (1964)
17. D. Dyrssen J. Inorg. Nucl. Chem. 16, 367 (1961)
18. B.E. Bryant, W.C. Fernelius J. Amer. Chem. Soc. 76, 1696 (1954)
19. J. Zvara, Y. Churbukov,
R. Caletka, T.S. Zwararowa,
M.R. Shalayesky, B.V. Shilov Dubna, Report D-2710 (1966)
20. J. Stary "The Solvent Extraction of Metal
Chelates", Pergamon, London (1964)
21. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach,
L.G. Sillén "Stability Constants", The Chemical
Society, London (1957)
22. D.P. Mellor, L. Maley Nature 161, 436 (1948)
23. H. Irving, R.J.P. Williams J. Chem. Soc. 3192 (1952)
24. H. Irving J. Chem. Soc. 3494 (1954)
25. C.M. Callahan Anal. Chim. Acta 16, 101 (1957)

26. L. Genow, G. Kassabow
27. G.T. Seaborg
28. N.P. Rudenko, J. Stary
29. E.M. Larsen, G. Terry
30. E. Zebroski
31. A.A. Frost, R.G. Pearson
32. J.N. Brönsted, C.E. Tector
33. C. Keller, K. Mosdzelewski
34. C. Keller, S.H. Eberle,
K. Mosdzelewski
35. J. Fajer
36. J. Bjerrum
37. L.G. van Uitert
38. J. Schubert
39. R.T. Foley, R.C. Anderson
40. J. Lingane
41. H.L. Riley, V. Gallafent
42. R.M. Keefer
43. J. Rydberg
44. J. Rydberg
45. J. Rydberg
46. J. Rydberg
47. T. Sekine, D. Dyrssen
48. L. Newmann, P. Klotz
49. T. Shigematsu, M. Tabushi,
M. Matusi, T. Honjyo
50. T. Sekine, D. Dyrssen
51. L.G. Sillén
52. T. Shigematsu, M. Tabushi,
M. Matsui, T. Honiyo
53. W. Seelmann-Eggebert,
G. Pfennig
- Monatsh. 98, 2 (1967)
"Man Made Transuranium Elements"
Prentice Hall, London, S. 93
(1963)
Zhur.Neorg.Khim. 5, 1091 (1956)
J.Amer.Chem.Soc. 75, 1560 (1953)
J.Amer.Chem.Soc. 73, 5646 (1951)
"Kinetics and Mechanism", Wiley
and Sons, London (1960)
J.Phys.Chem. 28, 579 (1924)
ref. nach (27)
Radiochim.Acta 7, 185 (1967)
Radiochim.Acta 5, 185 (1966)
USAEC-Report BNL-782 (S. 63)
"Metal Ammine Formation in Aqueous
Solution", P. Haase und Sohn,
Kopenhagen (1941)
Thesis, Penn. State College (1951)
J.Phys.Collod.Chem. 52, 340 (1948)
J.Amer.Chem.Soc. 70, 1195 (1948)
Chem.Rev. 29, 1 (1941)
J.Chem.Soc. 2029 (1931)
J.Amer.Chem.Soc. 62, 2951 (1940)
Acta Chem.Scand. 4, 1503 (1950)
Arkiv Kemi 5, 413 (1953)
Arkiv Kemi 9, 81 (1955)
Arkiv Kemi 9, 109 (1955)
J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1728 (1964)
J.Inorg.Chem. 5, 461 (1966)
Bull.Chem.Soc. Japan 39, 165 (1966)
J.Inorg.Nucl.Chem. 29, 1457 (1967)
Acta Chem.Scand. 10, 186 (1956)
Bull.Chem.Soc. Japan, 40, 2807 (1967)
"Nuklidkarte" W. Gersbach Verlag,
München (1965)

7. ZUSAMMENSTELLUNG VERWENDETER KURZZEICHEN UND SYMBOLE

A	=	Adduktbildner
BCH	=	2-Butylcyclohexanon
E %	=	Extrahierter Metallanteil in Prozent
DEM	=	Dibenzoylmethan
DIEK	=	Diisobutylketon
HAA	=	Acetylaceton
HTAA	=	Trifluoracetylaceton
HFTA	=	2-Furoyltrifluoraceton
HBTAA	=	Benzoyltrifluoraceton
HTTA	=	2-Thenoyltrifluoraceton
HIPT	=	β -Isopropyltropolon "Thujaplicin"
HT	=	Tropolon
HL	=	Chelatbildner, allgemein
K	=	Sukzessive Stabilitätskonstante
K_{ex}	=	Extraktionskonstante
IM	=	Lösungsmittel, Extraktionsmittel
L^-	=	Anion des Chelatbildners
M^{z+}	=	Metallion der Wertigkeit z
MIBK	=	Hexon (Methylisobutylketon)
MEK	=	Methyl-n-Butylketon
MTEK	=	Pinakolin (Methyl-tert.-Butylketon)
TBP	=	Tributylphosphat
TBPO	=	Tributylphosphinoxid
TOPO	=	Trioctylphosphinoxid
c	=	Konzentration
i	=	beliebige Ligandenzahl $0 \leq i \leq n$
m	=	maximale Ligandenzahl für Adduktbildner
n	=	maximale Ligandenzahl für Chelatbildner
o	=	der organischen Phase zugeordnet
p	=	Parameter
pA	=	$-\lg(L^-)$
$pH_{1/2}$	=	pH-Wert, bei dem E % = 50
q	=	Verteilungskoeffizient
w	=	der wässrigen Phase zugeordnet
z	=	Ionenladung (oft wertgleich mit n)
β	=	Summenstabilitätskonstante für Chelate

- β' = Summenstabilitätskonstante für Addukte
- ϵ = Dielektrizitätskonstante
- λ = Verteilungskoeffizient des Chelatbildners
- λ_n = Verteilungskoeffizient des Metallchelats
- μ = Ionenstärke

Runde Klammern () bedeuten:

in mathematischen Gleichungen: Konzentrationen

in chemischen Reaktionsgleichungen: Anlagerungskomplexe

im Text: Literaturangaben

8. ABBILDUNGEN

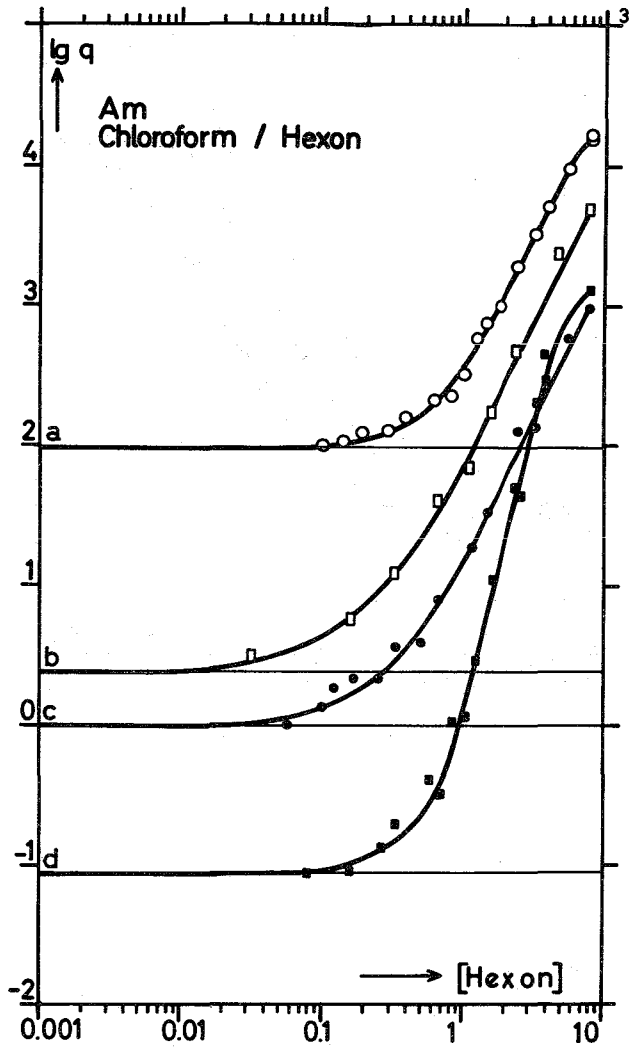


Abbildung 1:

Synergistische Effekte bei der Extraktion von Am(III) im System Chloroform/MIBK mit den Chelatbildnern:

- a) HIPT
- b) HFPA
- c) HTPA
- d) HBTA

($\mu = 0,1$; (HL) = 0,1M)

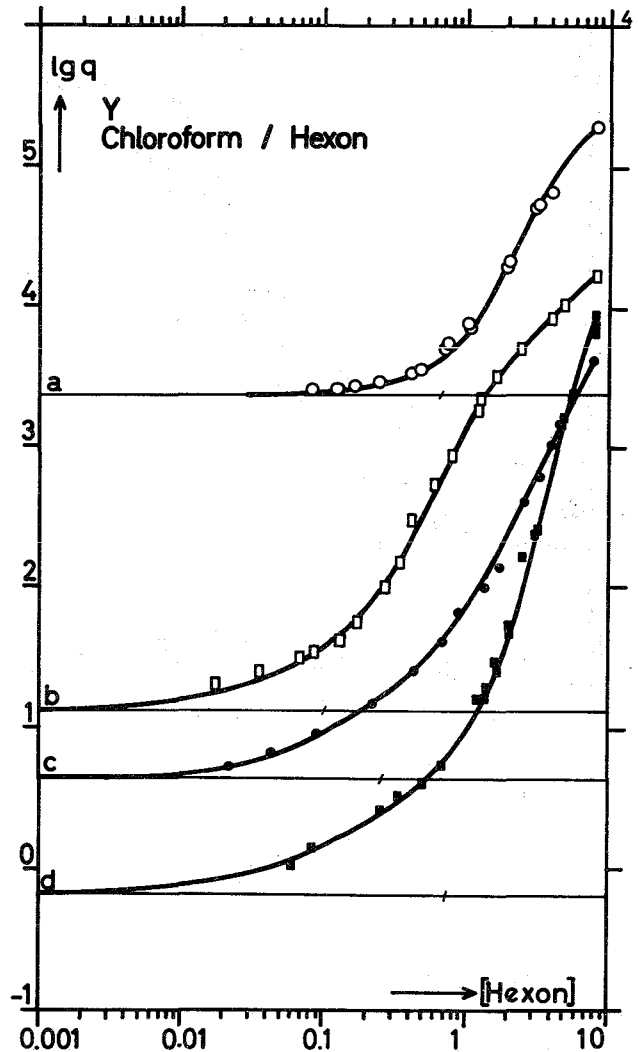


Abbildung 2:

Synergistische Effekte bei der Extraktion von Y(III) im System Chloroform/MIBK mit den Chelatbildnern:

- a) HIPT
- b) HFPA
- c) HTPA
- d) HBTA

($\mu = 0,1$; (HL) = 0,1M)

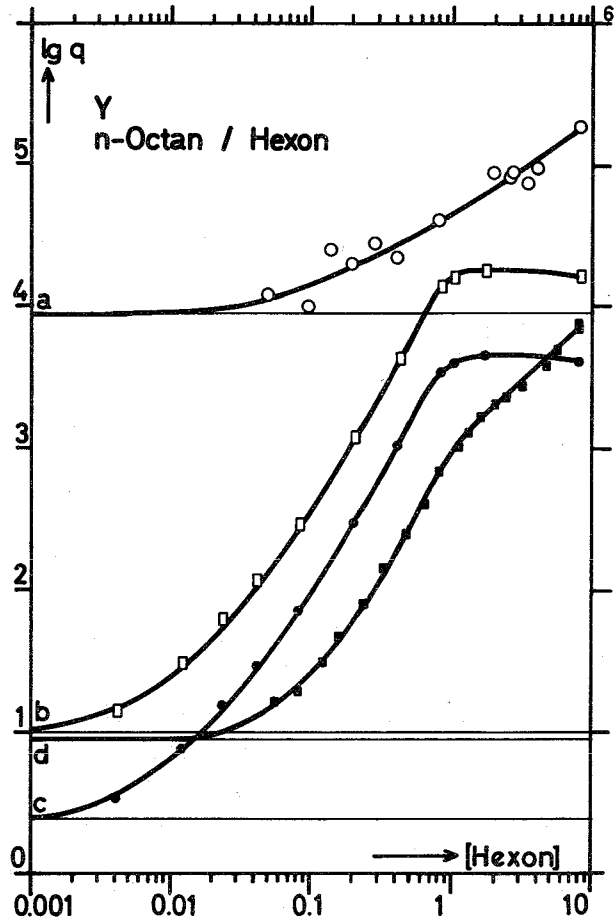
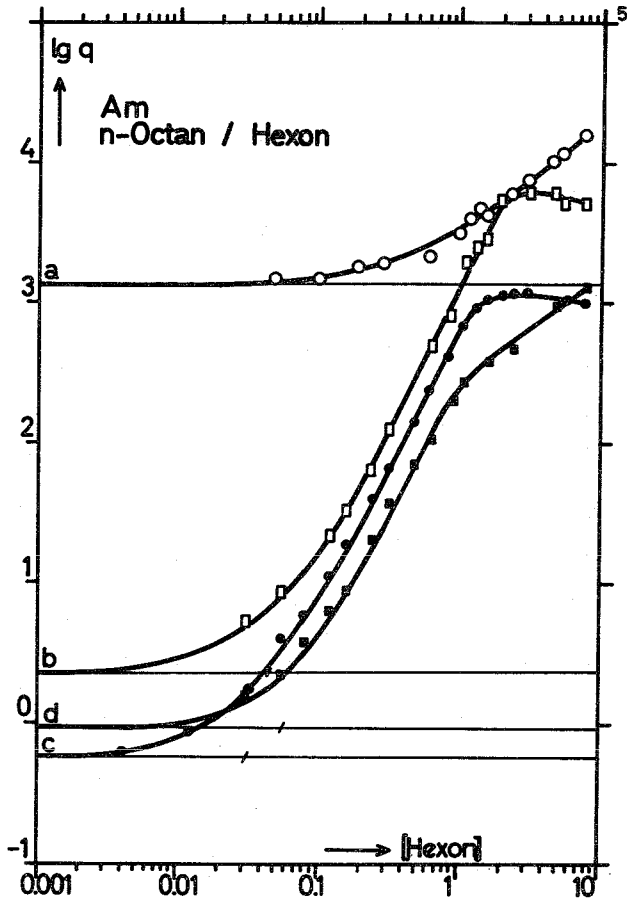


Abbildung 3:

Synergistische Effekte bei der Extraktion von Am(III) im System n-Octan/MIBK mit den Chelatbildnern:

- a) HIPT
- b) HFTA
- c) HTTA
- d) HBTA

($\mu = 0,1$; (HL) = 0,1M)

Abbildung 4:

Synergistische Effekte bei der Extraktion von Y(III) im System n-Octan/MIBK mit den Chelatbildnern:

- a) HIPT
- b) HFTA
- c) HTTA
- d) HBTA

($\mu = 0,1$; (HL) = 0,1M)

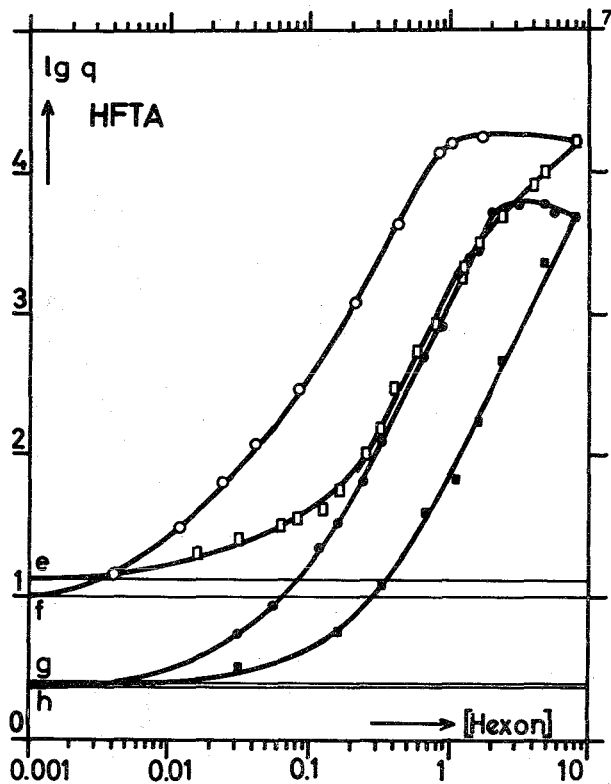


Abbildung 5:

Synergistische Effekte für den Chelatbildner HFTA in den Systemen:

- e) Y(III)-Chloroform/MIBK
- f) Y(III)-n-Octan/MIBK
- g) Am(III)-Chloroform/MIBK
- h) Am(III)-n-Octan/MIBK

($\mu = 0,1$; (HL) = 0,1M)

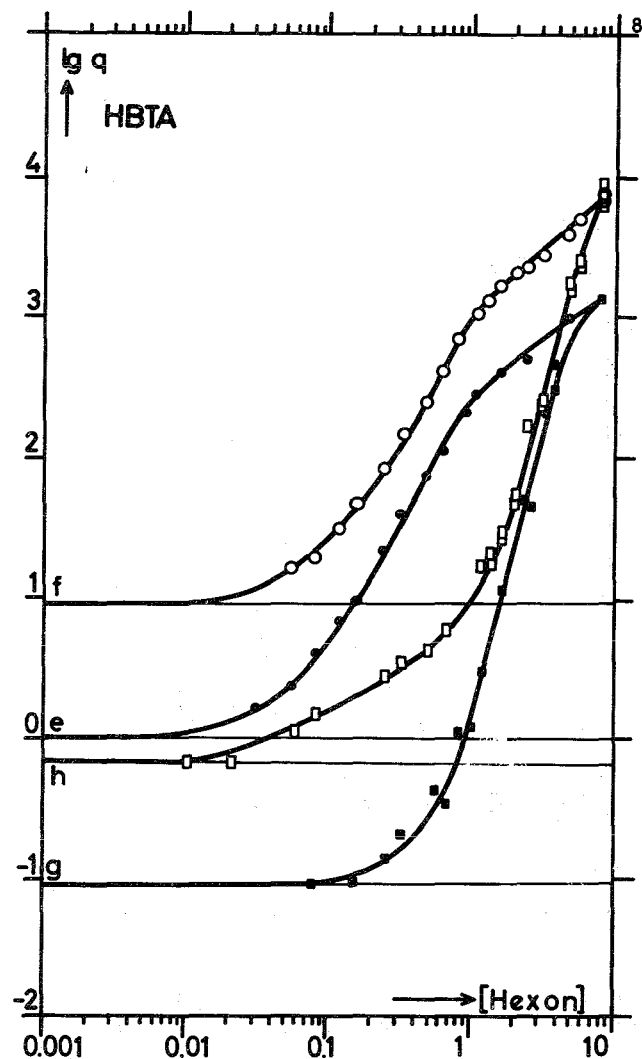


Abbildung 6:

Synergistische Effekte für den Chelatbildner HBTA in den Systemen:

- e) Y(III)-Chloroform/MIBK
- f) Y(III)-n-Octan/MIBK
- g) Am(III)-Chloroform/MIBK
- h) Am(III)-n-Octan/MIBK

($\mu = 0,1$; (HL) = 0,1M)

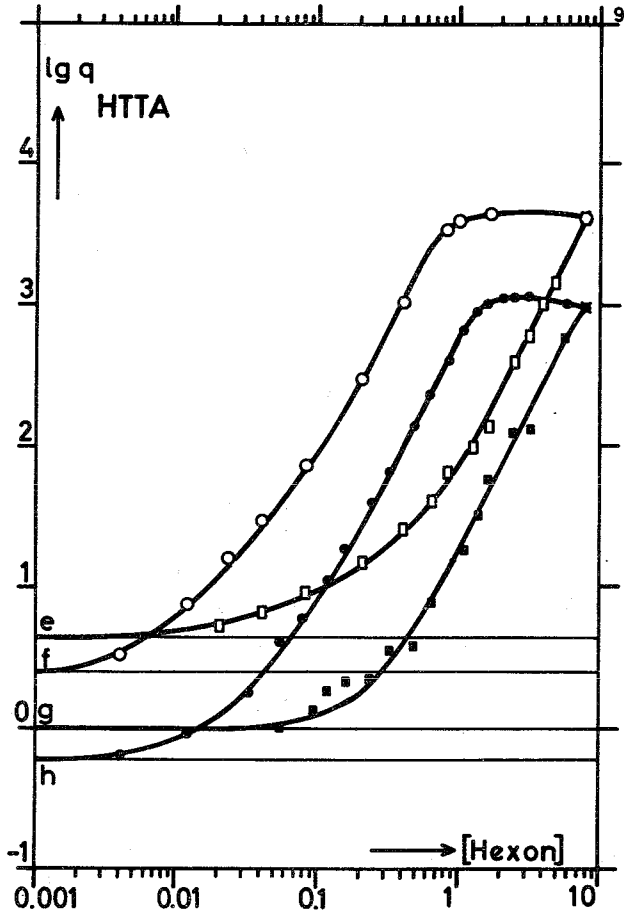


Abbildung 7:

Synergistische Effekte für den
Chelatbildner HBTA in den Systemen:

- e) Y(III)-Chloroform/MIBK
- f) Y(III)-n-Octan/MIBK
- g) Am(III)-Chloroform/MIBK
- h) Am(III)-n-Octan/MIBK

($\mu = 0,1$; (HL) = 0,1M)

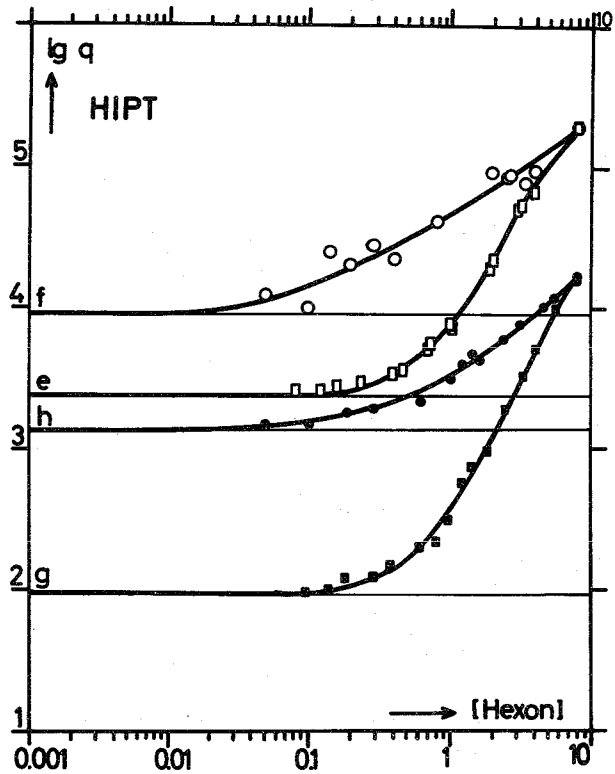


Abbildung 8:

Synergistische Effekte für den
Chelatbildner HIPT in den Systemen:

- e) Y(III)-Chloroform/MIBK
- f) Y(III)-n-Octan/MIBK
- g) Am(III)-Chloroform/MIBK
- h) Am(III)-n-Octan/MIBK

($\mu = 0,1$; (HL) = 0,1M)

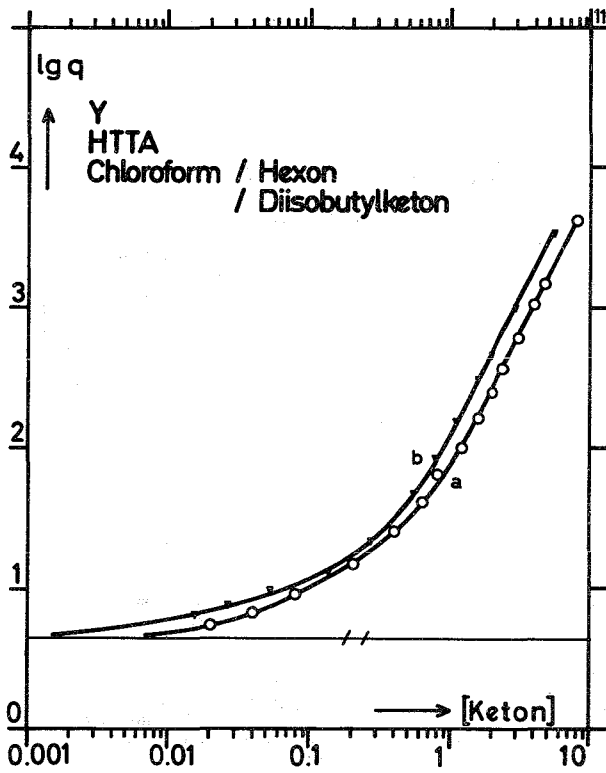


Abbildung 9:

Synergistischer Effekt für den
Chelatbildner HTTA in den Systemen

- a) Y(III)-Chloroform/MIBK
- b) Y(III)-Chloroform/DIBK

($\mu = 0,1$; (HL) = 0,1M)

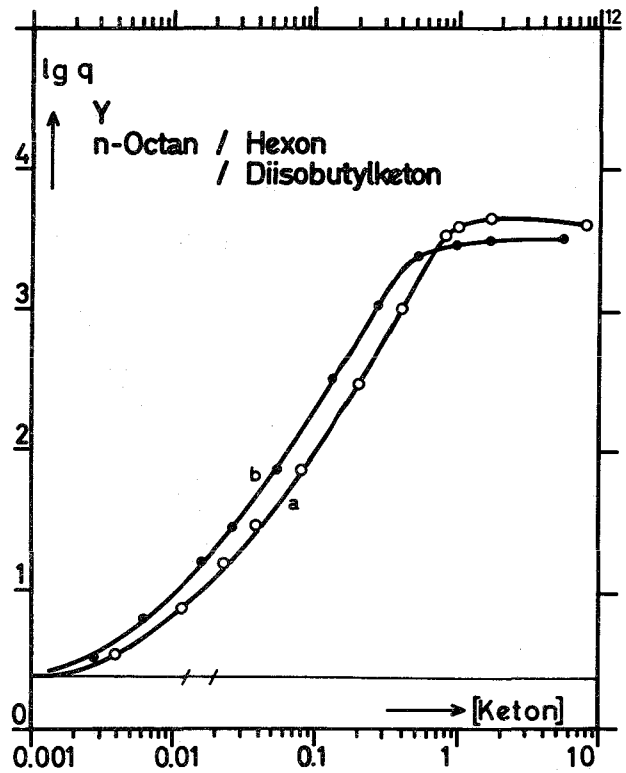


Abbildung 10:

Synergistischer Effekt für den
Chelatbildner HTTA in den Systemen:

- a) Y(III)-n-Octan/MIBK
- b) Y(III)-n-Octan/DIBK

($\mu = 0,1$; (HL) = 0,1M)

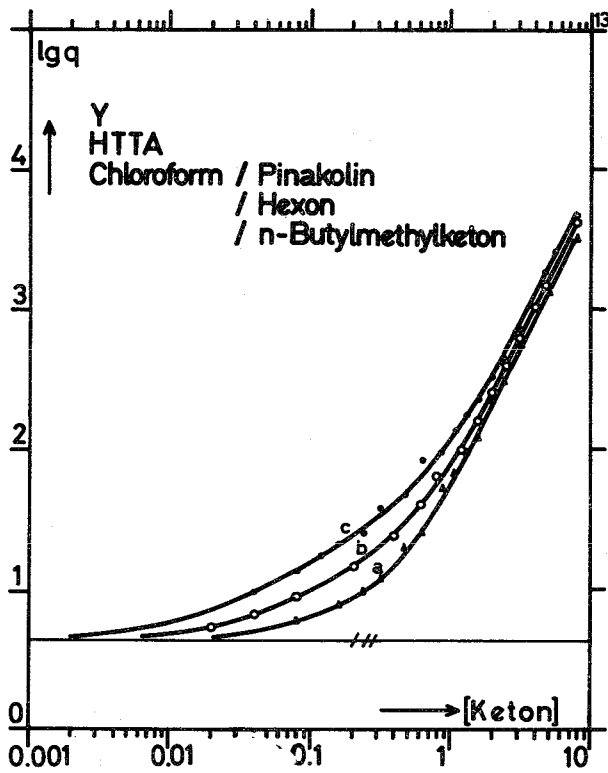


Abbildung 11:

Synergistischer Effekt für den
Chelatbildner HTTA in den Systemen:

- a) Y(III)-Chloroform/MTBK
- b) Y(III)-Chloroform/MIBK
- c) Y(III)-Chloroform/MBK

($\mu = 0,1$; (HL) = 0,1M)

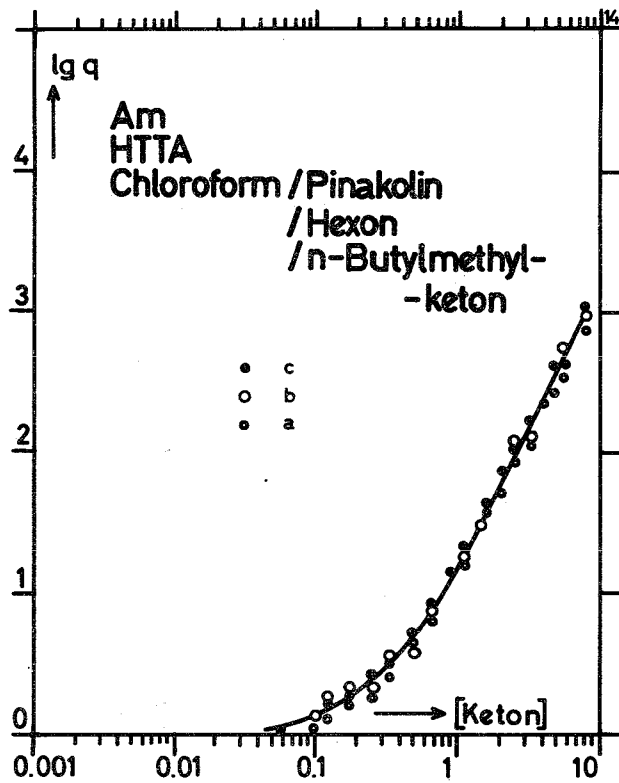


Abbildung 12:

Synergistischer Effekt für den
Chelatbildner HTTA in den Systemen:

- a) Am(III)-Chloroform/MTBK
- b) Am(III)-Chloroform/MIBK
- c) Am(III)-Chloroform/MBK

($\mu = 0,1$; (HL) = 0,1M)

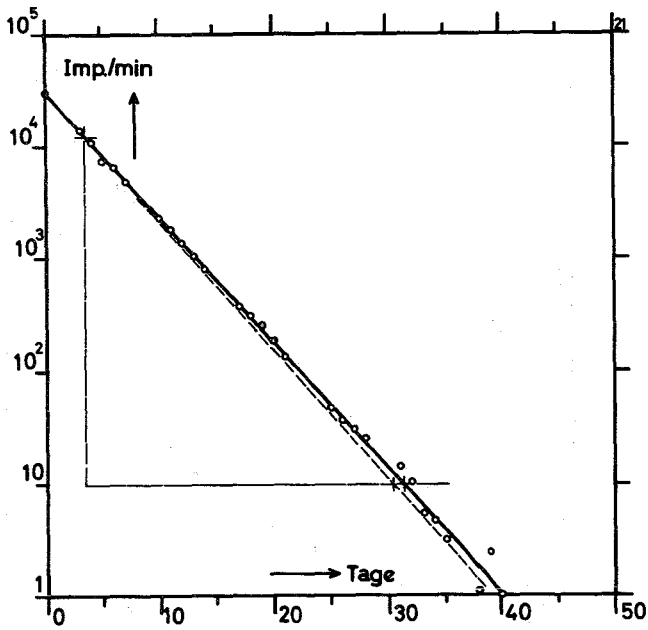


Abbildung 13:

Radiochemische Reinheit
des von ^{90}Sr abgetrenn-
ten ^{90}Y : Abfallkurve
über 40 Tage (= 15 HWZ)

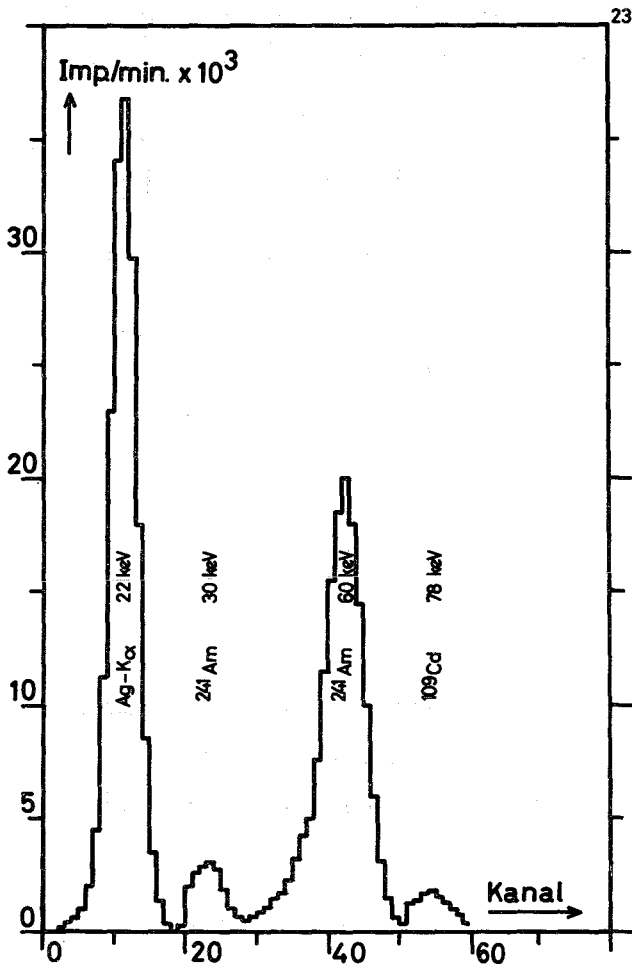


Abbildung 14:

γ -Spektrum des ver-
wendeten ^{241}Am

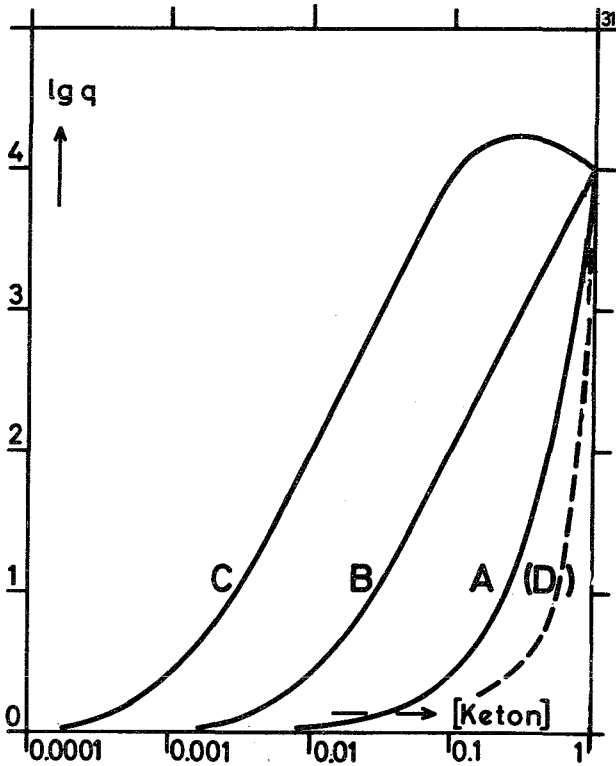


Abbildung 15:

Berechnete Kurven zur Erläuterung
des synergistischen Effekts:
(logarithmisch aufgetragen)

- A Ideale Extraktion mit zwei
Komponenten
- B Schwächerer synergistischer
Effekt
- C Stärkerer synergistischer
Effekt
- (D) Antagonistischer Effekt

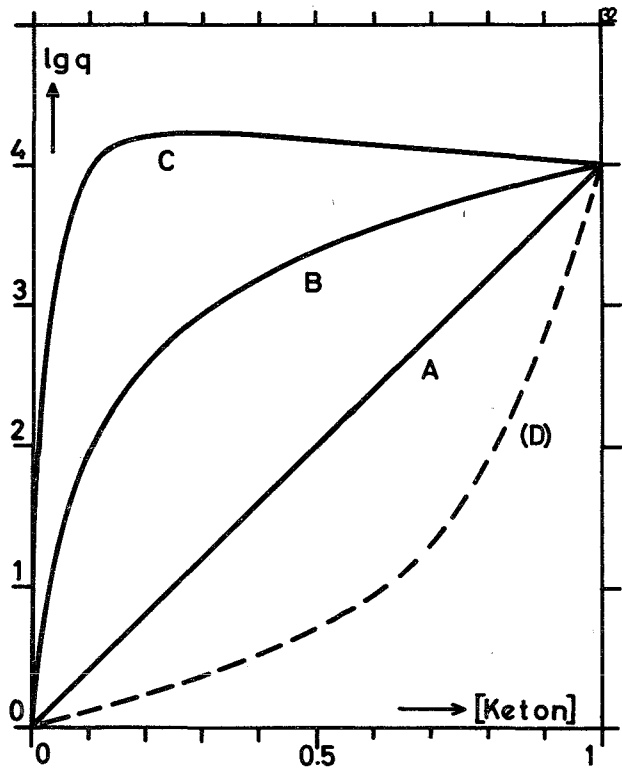


Abbildung 16:

Berechnete Kurven zur Erläuterung
des synergistischen Effekts:
(linear aufgetragen)

- A Ideale Extraktion mit zwei
Komponenten
- B Schwächerer synergistischer
Effekt
- C Stärkerer synergistischer
Effekt
- (D) Antagonistischer Effekt

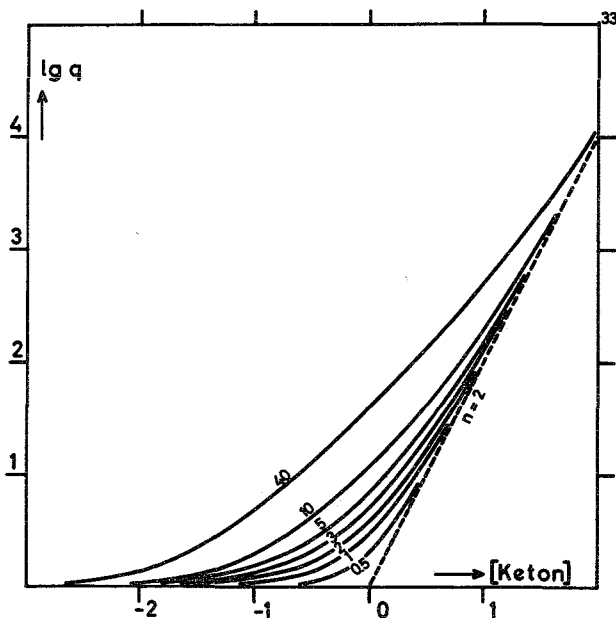


Abbildung 17:

Kurven zur Ermittlung der Stabilität
des 1:1-Addukts neben einem 1:2-
Addukt (Errechnete Kurvenschar)

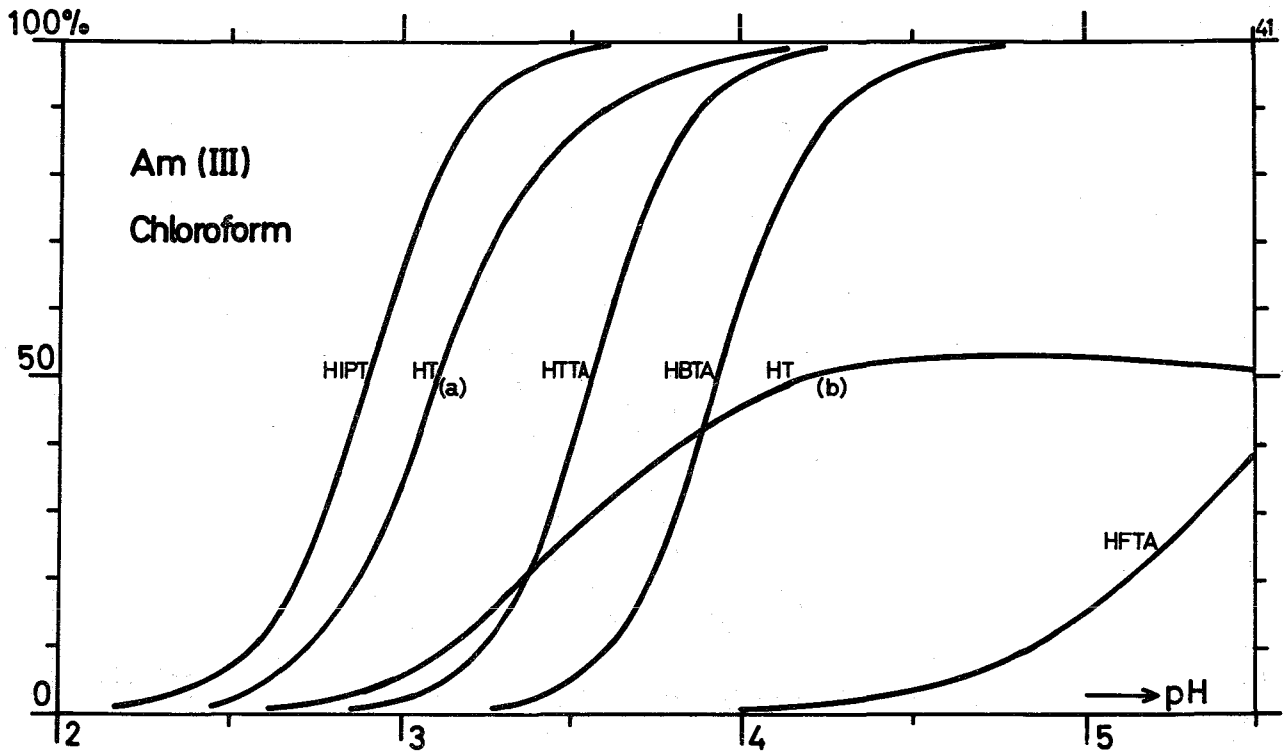


Abbildung 18: Vergleich der Extraktionskurven $E\% = f(\text{pH})$ ($\mu = 0,1\text{M}$)

Metall: Am(III); Trägerzusatz: (a) Am + 10^{-4}M Y
Chloroform als org. Phase (b) Am trägerfrei

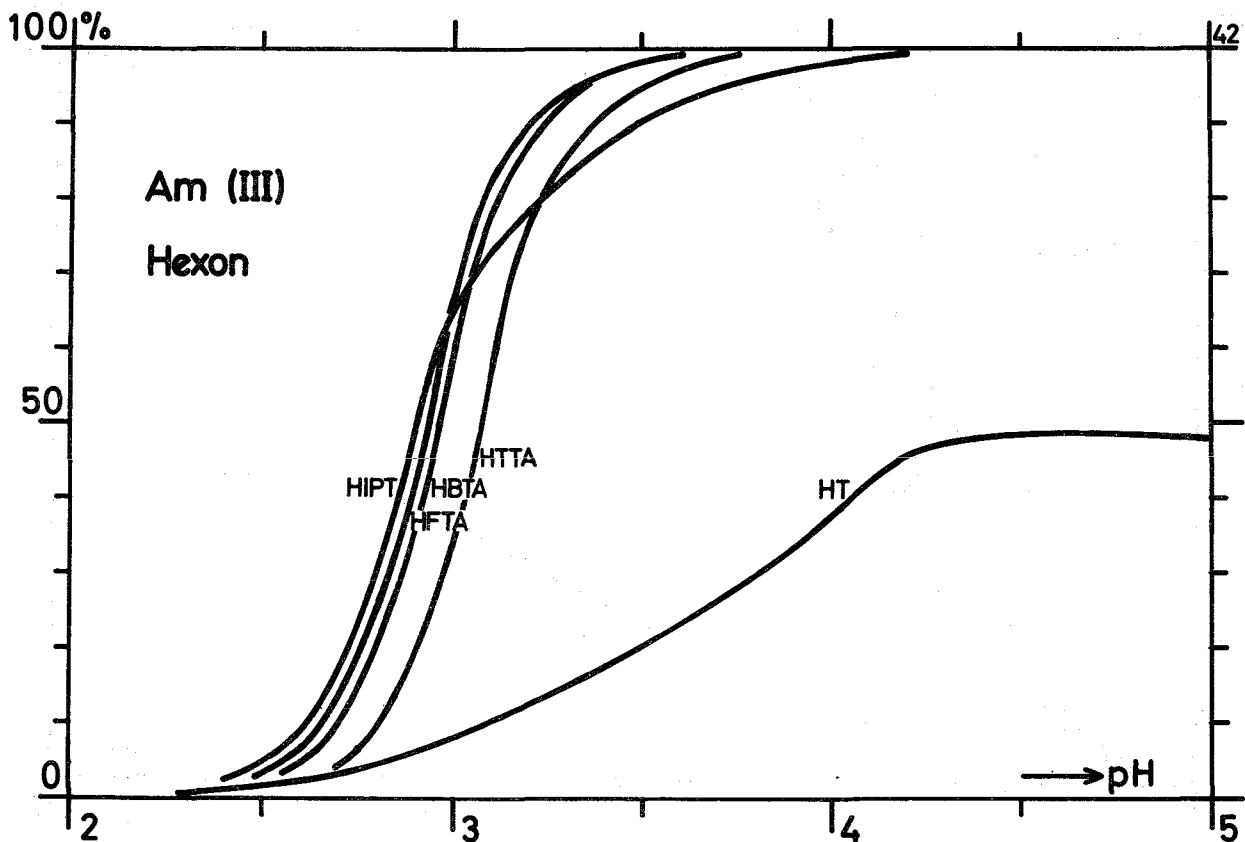


Abbildung 19: Vergleich der Extraktionskurven $E\% = f(\text{pH})$

Metall: Am(III)
MIBK als org. Phase
($\mu = 0,1\text{M}$)

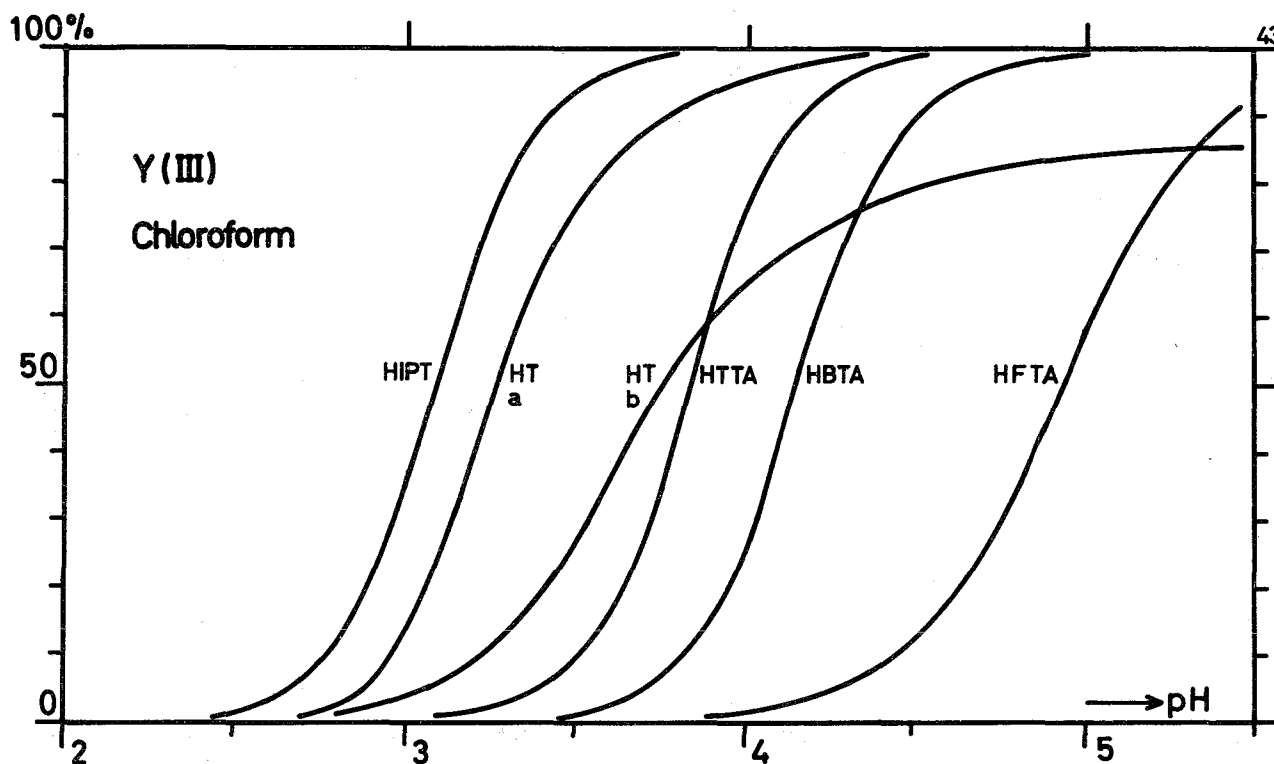


Abbildung 20: Vergleich der Extraktionskurven $E\% = f(\text{pH})$ ($\mu = 0,1\text{M}$)

Metall: Am(III); Trägerzusatz: (a) $Y + 10^{-4}\text{M } Y$
 Chloroform als org. Phase (b) $Y + 10^{-6}\text{M } Y$

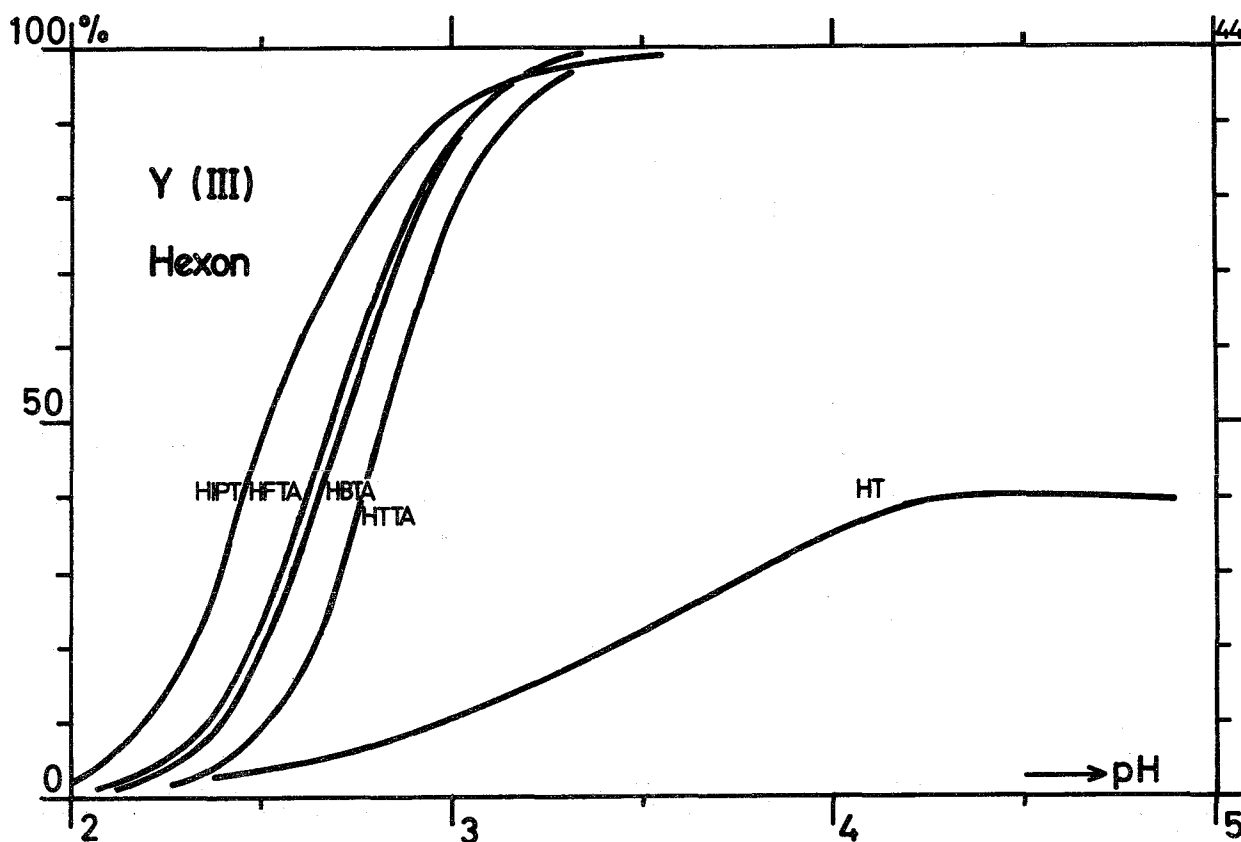


Abbildung 21: Vergleich der Extraktionskurven $E\% = f(\text{pH})$

Metall: Y(III)
 MIBK als org. Phase
 Komplexbildner: HFTA, HBTA, HTTA, HIPT, HT
 ($\mu = 0,1\text{M}$)

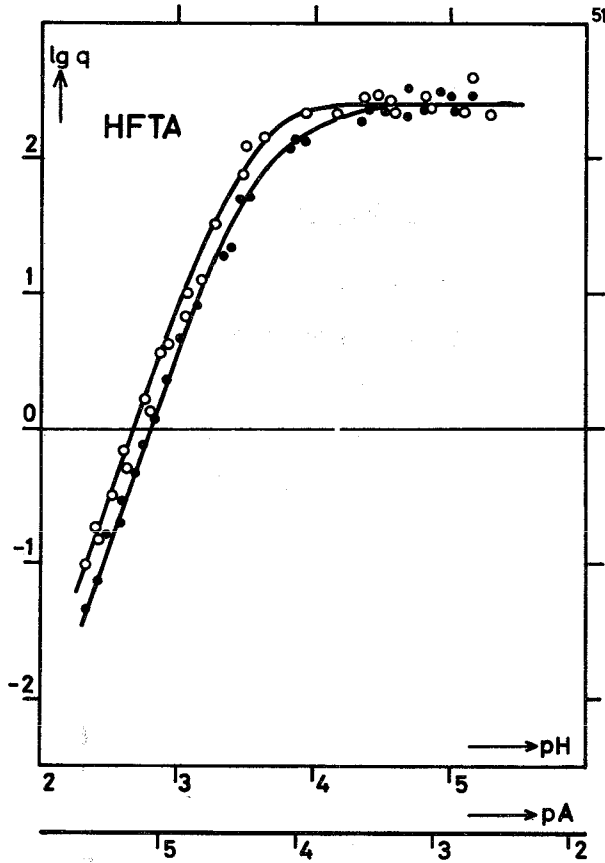


Abbildung 22:

Die Extraktion von Y und Am mit HFTA/MIBK

○ = Y

● = Am

($\mu = 0,1$; (HFTA) = 0,1M)

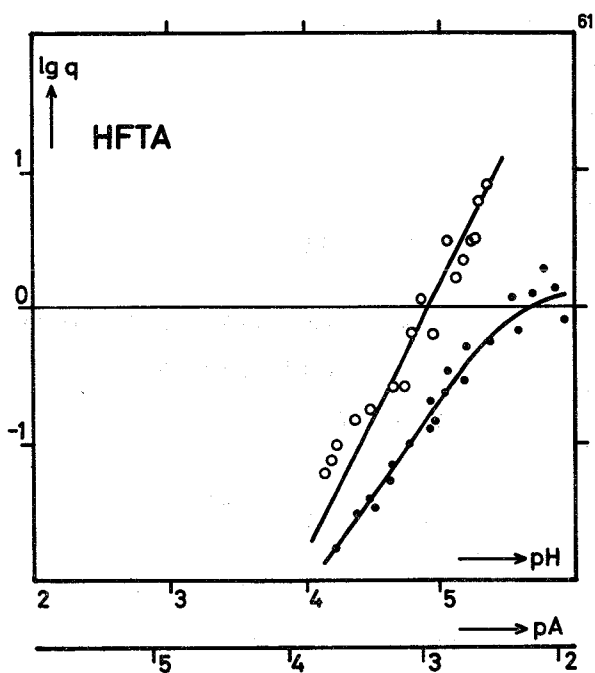


Abbildung 23:

Die Extraktion von Y und Am mit HFTA/Chloroform

○ = Y

● = Am

($\mu = 0,1$; (HFTA) = 0,1M)

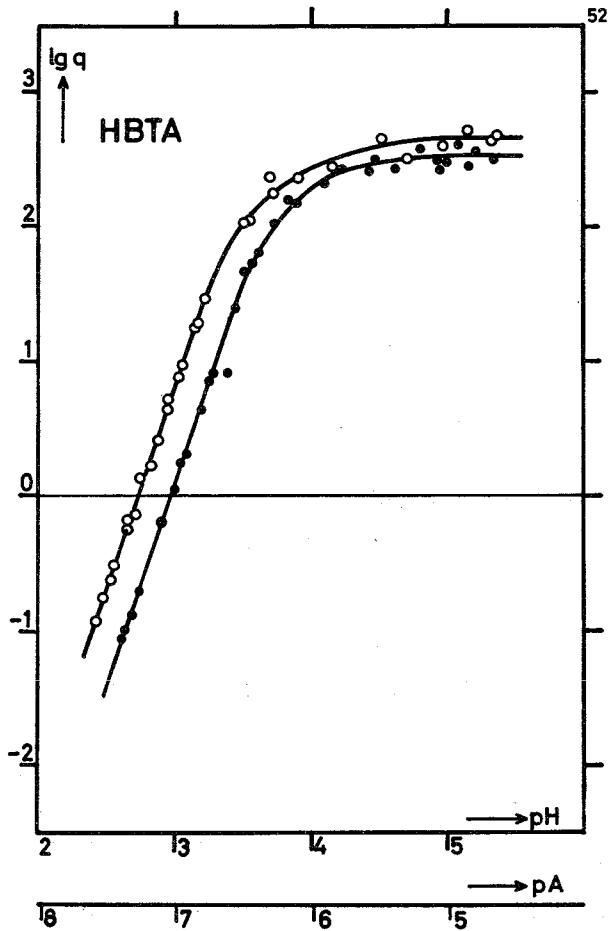


Abbildung 24:

Die Extraktion von Y und Am mit HBTA/MIBK

○ = Y

● = Am

($\mu = 0,1$; (HBTA) = 0,1M)

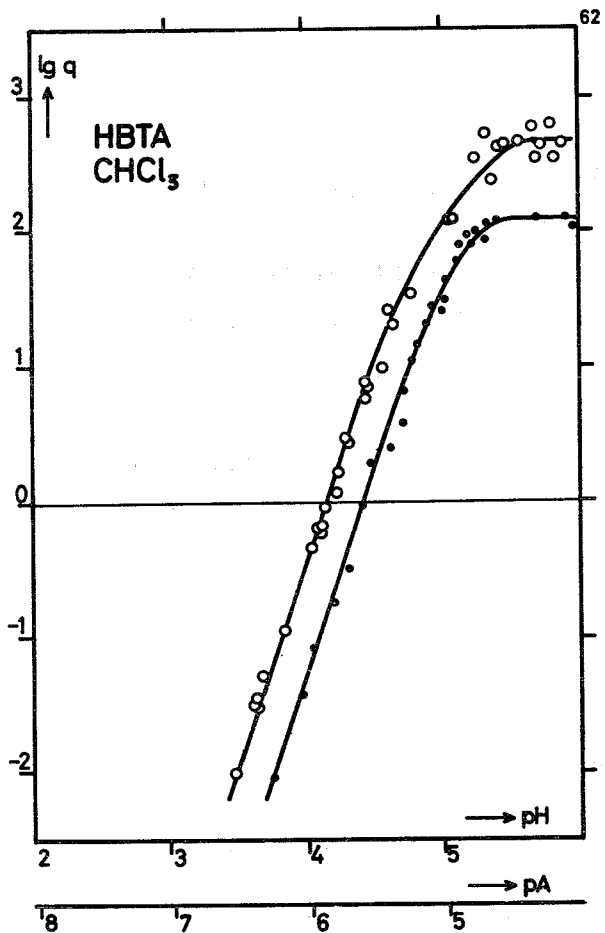


Abbildung 25:

Die Extraktion von Y und von Am mit HBTA/Chloroform

○ = Y

● = Am

($\mu = 0,1$; (HBTA) = 0,1M)

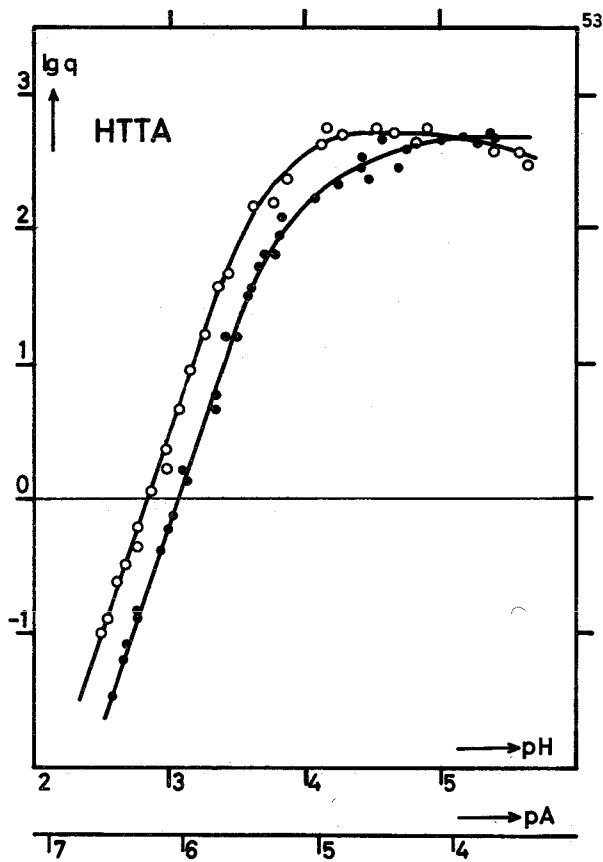


Abbildung 26:

Die Extraktion von Y und
Am mit HTTA/MIBK

○ = Y

● = Am

($\mu = 0,1$; (HTTA) = 0,1M)

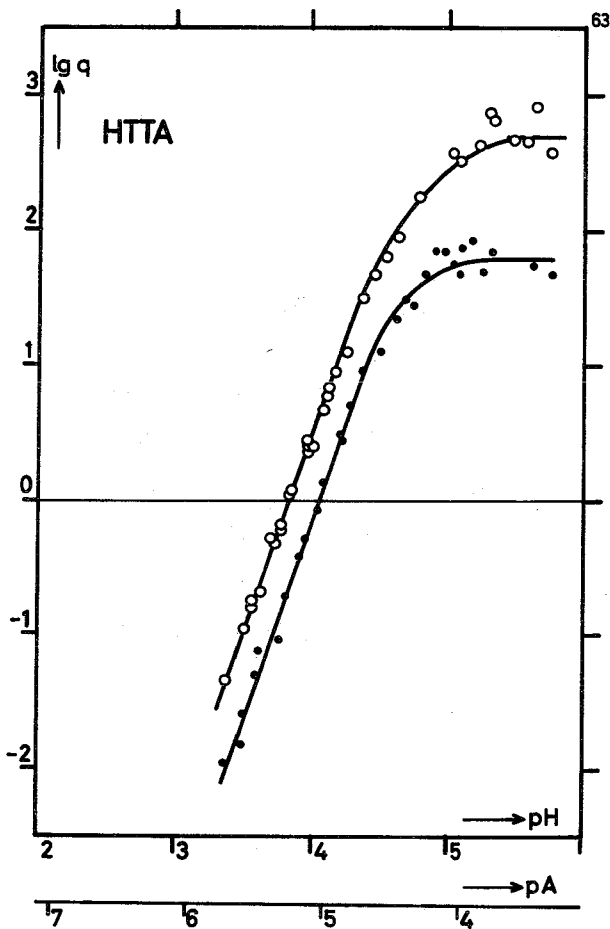


Abbildung 27:

Die Extraktion von Y und
Am mit HTTA/Chloroform

○ = Y

● = Am

($\mu = 0,1$; (HTTA) = 0,1M)

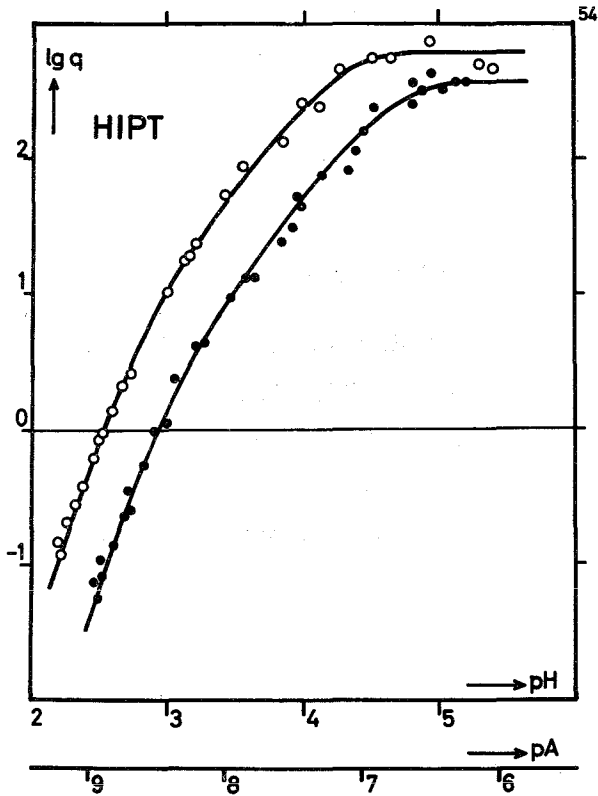


Abbildung 28:

Die Extraktion von Y und
Am mit HIPT/MIBK

○ = Y

● = Am

($\mu = 0,1$; (HIPT) = 0,1M)

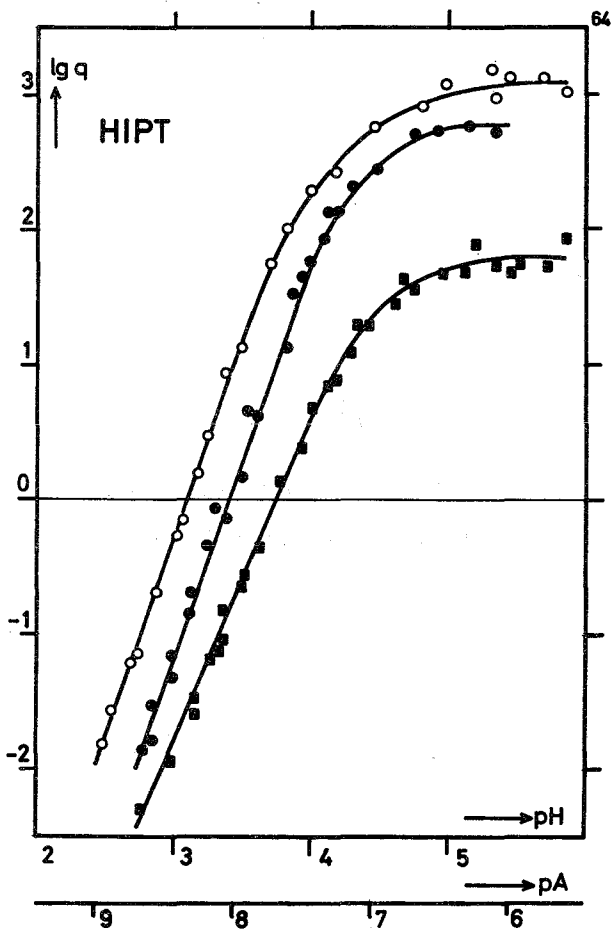


Abbildung 29:

Die Extraktion von Y und
Am mit HIPT/Chloroform

○ = Y

● = Am + 10^{-4} MY

■ = Am, tragerfrei

($\mu = 0,1$; (HIPT) = 0,1M)

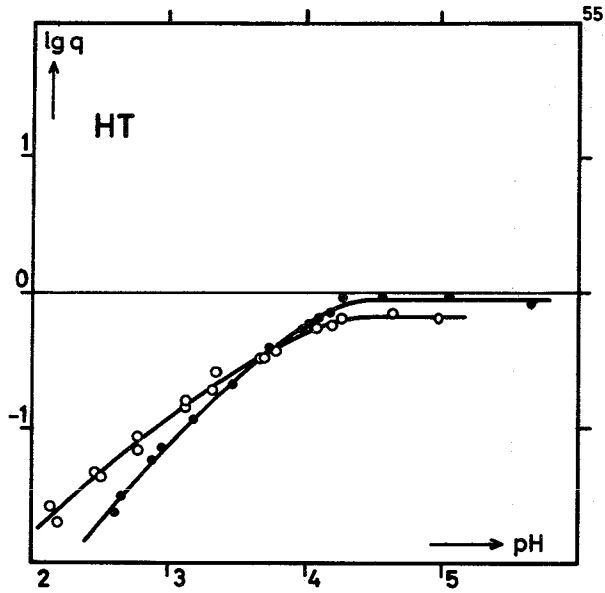


Abbildung 30:

Die Extraktion von Y und
Am mit HT/MIBK

o = Y

o = Am

($\mu = 0,1$; (HT) = 0,1M)

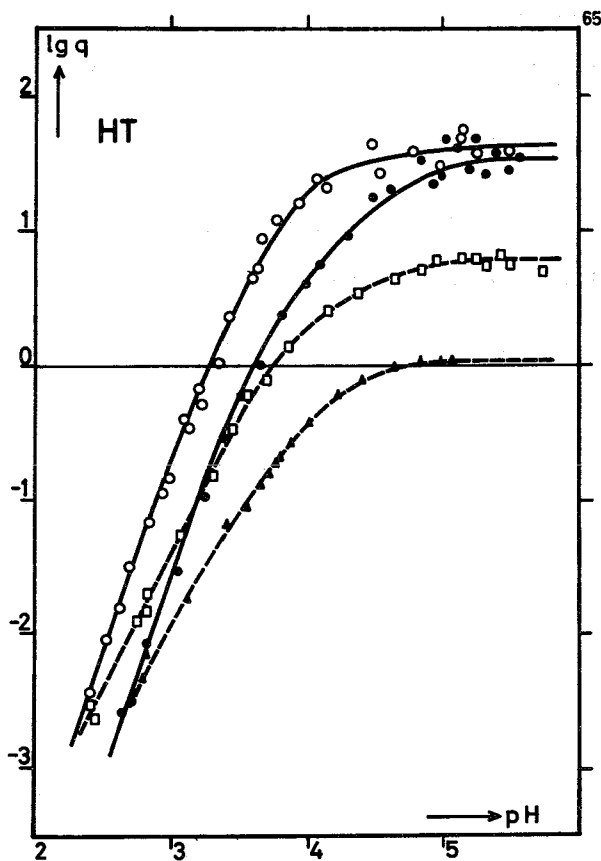


Abbildung 31:

Die Extraktion von Y und
Am mit HT/Chloroform

o = Y mit Träger 10^{-4} M Y

o = Am mit Träger 10^{-4} M Y

□ = Y mit Träger 10^{-6} M Y

△ = Am trägerfrei

($\mu = 0,1$; (HT) = 0,1M)

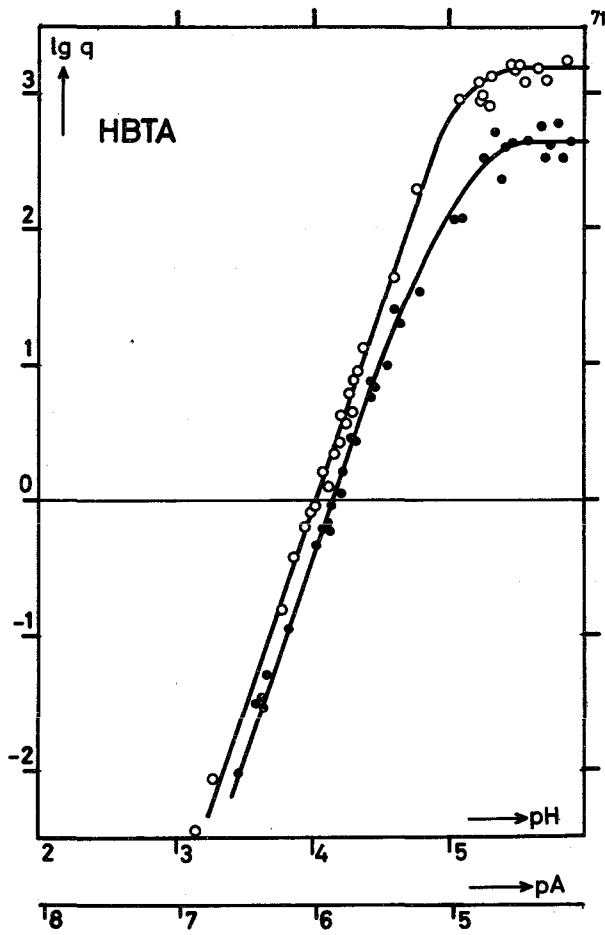


Abbildung 32: Die Extraktion von Y mit HBTA/Chloroform
bei verschiedenen Ionenstärken

- $\mu = 1,0$
- $\mu = 0,1$
- (HBTA) = 0,1

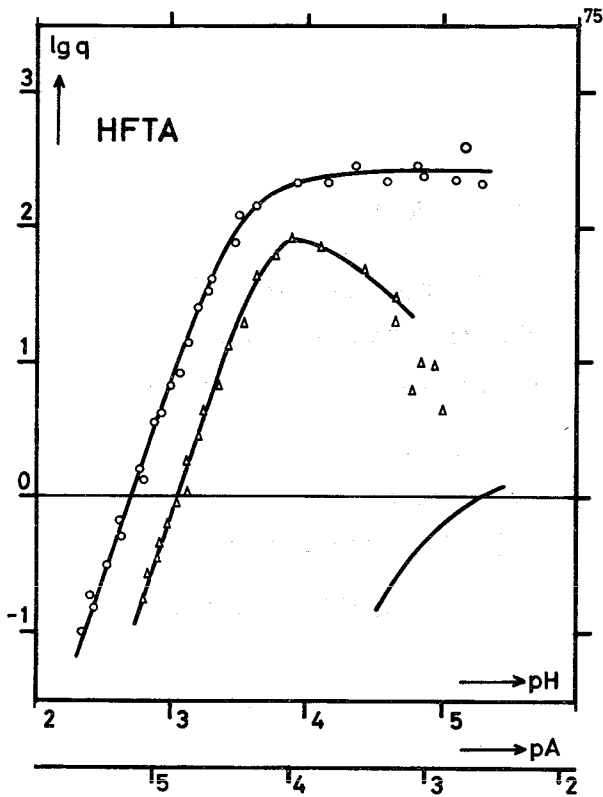


Abbildung 33:

Die Extraktion von Y mit HFTA
in verschiedenen org. Lösungsmitteln:

- a) Hexon
- b) 1M Hexon in n-Octan
- c) n-Octan

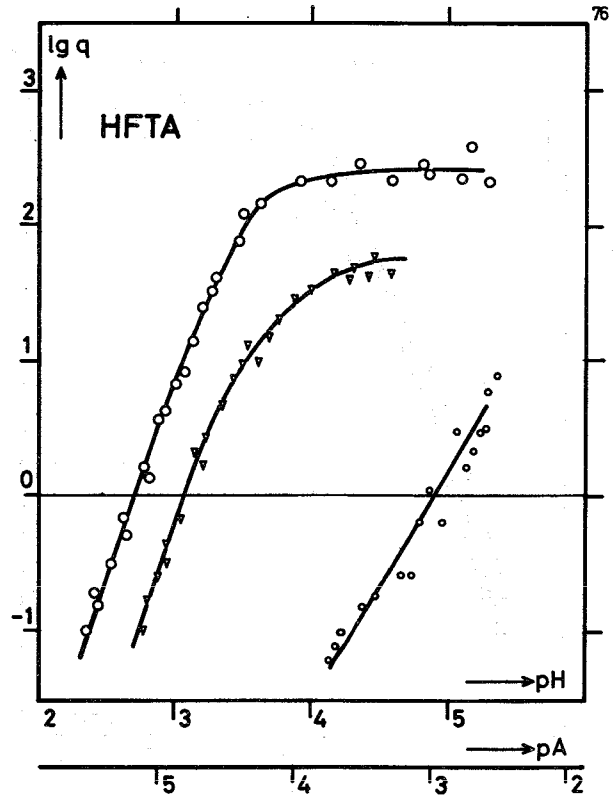


Abbildung 34:

Die Extraktion von Y mit HFTA
in verschiedenen org. Lösungsmitteln:

- a) reines Hexon
- b) 1M Hexon in Chloroform
- c) reines Chloroform

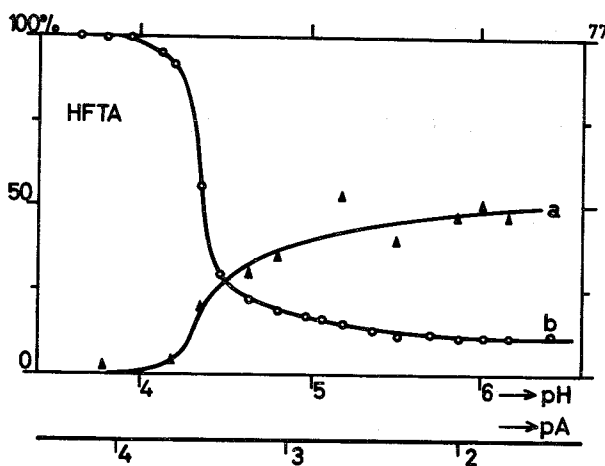


Abbildung 35:

Zum Nachweis der Hydrolyse
von Y bei der Extraktion mit
HFTA/Chloroform

- a) Aktivität des ausgewaschenen
Filters mit den Hydrolyse-
produkten
- b) Aktivität im Filtrat
(Summe beider Phasen)

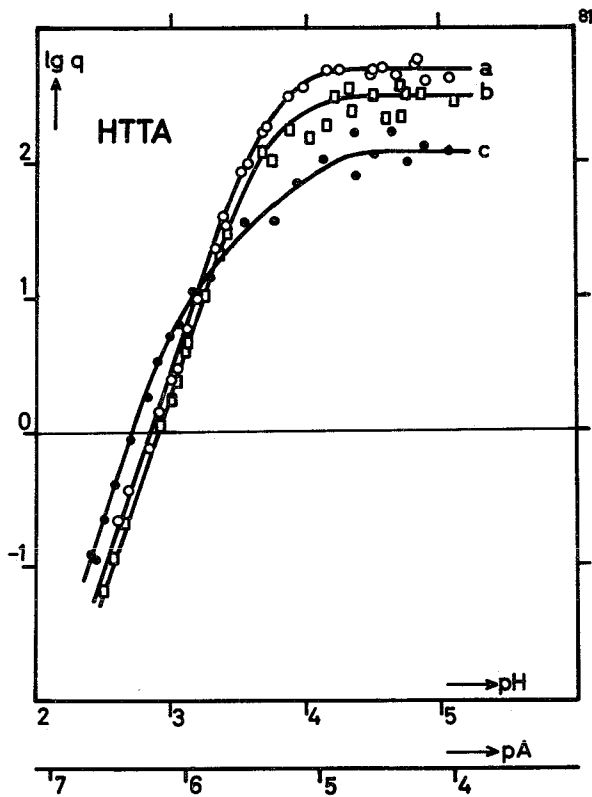


Abbildung 36:

Die Extraktion von Y mit HTTA mit verschiedenen reinen unverdünnten Ketonen

- a) Hexon
- b) Diisobutylketon
- c) Butylcyclohexanon

($\mu = 0,1$; (HTTA) = 0,1M)

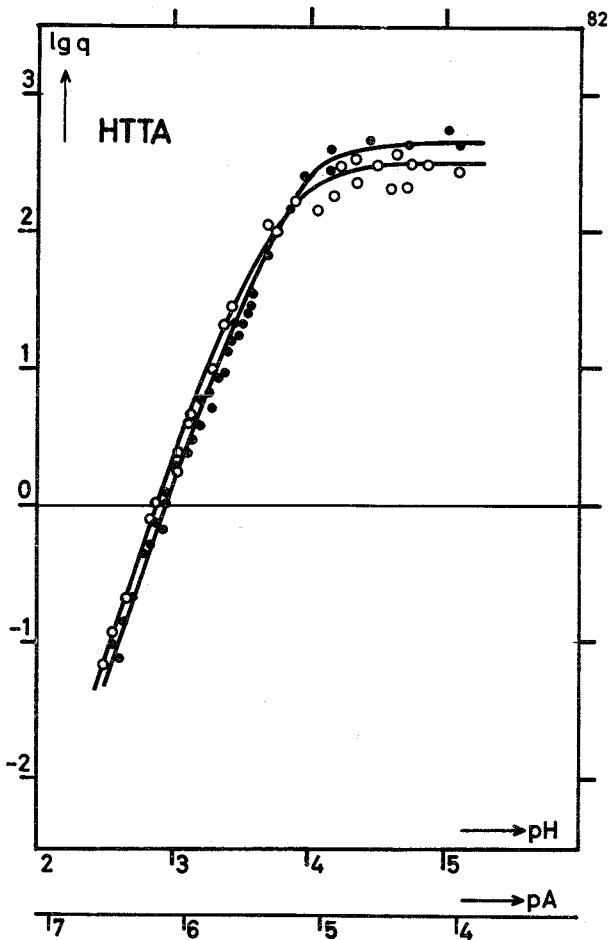


Abbildung 37:

Die Extraktion von Am und Y mit HTTA/Diisobutylketon

o = Am

• = Y

($\mu = 0,1$; (HTTA) = 0,1M)

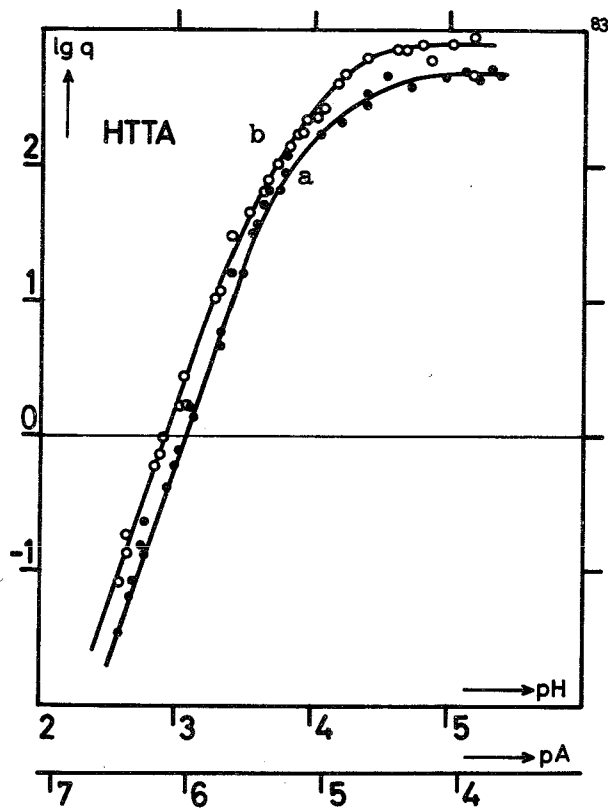


Abbildung 38:

Die Extraktion von Am mit HTTA in

- a) 1M Hexon/n-Octan
- b) Hexon

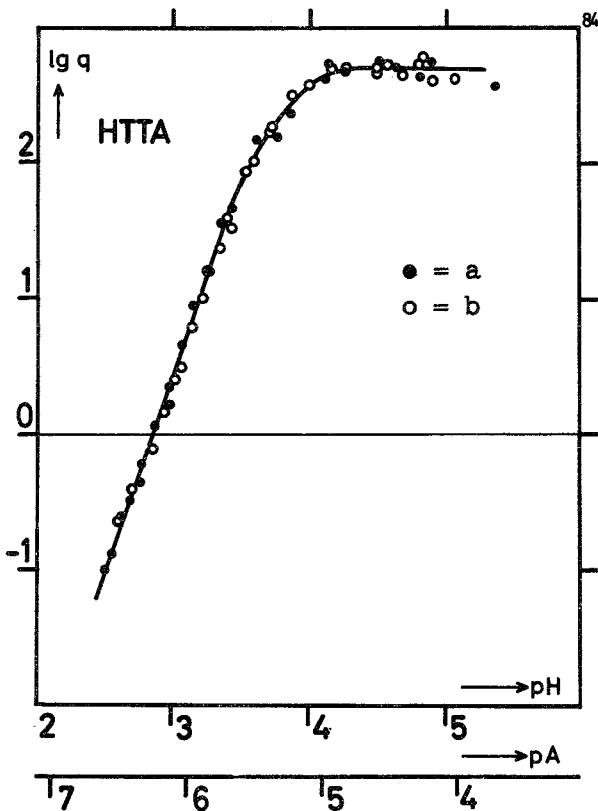


Abbildung 39:

Die Extraktion von Y mit HTTA in

- a) 1M Hexon/n-Octan
- b) Hexon

Druckfehlerberichtigung

Seite 59 - 63, 66; Abb. 22 - 30, 37
nicht o = Am, sondern ● = Am

Seite 62, Abb. 29
richtig: o = Y
 ● = Am mit Träger $10^{-4}M$ Y
 ■ = Am trägerfrei

Seite 63, Abb. 31
richtig: o = Y mit Träger $10^{-4}M$ Y
 ● = Am mit Träger $10^{-4}M$ Y
 □ = Y mit Träger $10^{-6}M$ Y
 ▲ = Am trägerfrei

Seite 64, Abb. 32
nicht: o $\mu = 0,1$, sondern ● $\mu = 0,1$

Seite 65, Abb. 33, 34
Die Bezeichnungen a, b und c entsprechen den Kurven in
der Reihenfolge von links nach rechts.