

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

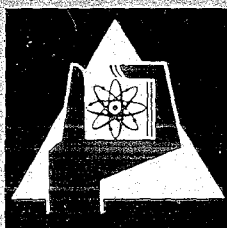
September 1970

KFK 1068

Institut für Radiochemie

Komplexbildung von fünf- und sechswertigen Actiniden
mit heterocyclischen Karbonsäuren

E. Brandau



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Oktober 1970

K F K 1068

Institut für Radiochemie

KOMPLEXBILDUNG VON FÜNF- UND SECHSWERTIGEN ACTINIDEN MIT
HETEROCYCLISCHEN KARBONSÄUREN *)

von

Egbert Brandau

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

*) Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe genehmigte
Dissertation

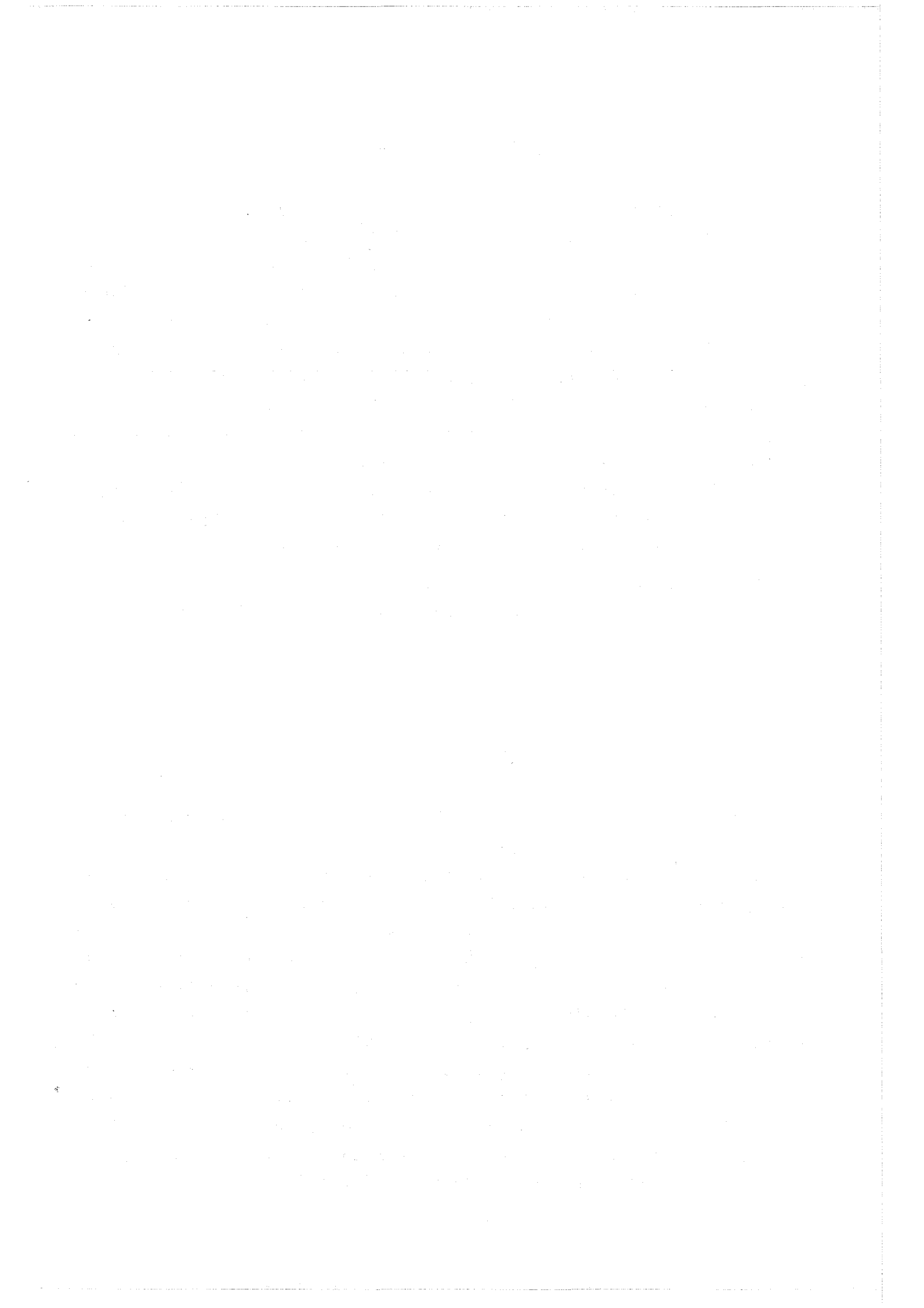
Kurzzusammenfassung

Die Komplexbildung mit heterocyclischen Karbonsäuren (Heteroatome: S,O,N) mit den Actinidenionen UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} und NpO_2^+ wurde präparativ und in Lösung untersucht. Als Verbindungstypen konnten ML_2 , $ML_2 \cdot H_2O$, AML_3 ($A = Na^+$, NH_4^+), $M_2L_3(OH) \cdot 4H_2O$ und $ML \cdot 2H_2O$ dargestellt werden. Die Komplexgleichgewichte in Lösung zeigten 1:1-, 1:2- und bei N-Heterocyclen vorgelagerte Hydrogenkomplexbildung, deren Stabilitätskonstanten aus potentiometrischen und spektral-photometrischen Daten mit Hilfe von Rechenprogrammen berechnet wurden. IR-Spektren und thermogravimetrische Untersuchungen dienten zur weiteren Charakterisierung der festen Verbindungen und führten zu der Aussage, daß Pyridin-2-karbonsäure und deren N-Oxid Chelate bilden. Sauerstoff- und Schwefelatome (Furan- und Thiophen-2-karbonsäure) zeigten nur geringe Komplexbildungstendenz.

Die Hydrolyse des sechswertigen Plutoniumions ließ sich bis $pH \approx 6,5$ als monomere 1:1- und folgende 1:2-Hydrolyse klären und berechnen.

Abstract

Complexing of the actinide ions UO_2^{2+} , NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} and NpO_2^+ has been investigated preparatively and in solution with heterocyclic carbonic acids (S,O,N-hetero atoms). The following types of compounds are obtained: ML_2 , $ML_2 \cdot H_2O$, AML_3 ($A = Na^+$, NH_4^+), $M_2L_3(OH) \cdot 4H_2O$, and $ML \cdot H_2O$. The equilibria in solution showed 1:1 and 1:2-complexes and, for the N-heterocyclic acids, hydrogen complexes beside the normal ones. The stability constants are calculated from potentiometric and spectrophotometric data using programs for computer calculation. Infrared and thermogravimetric investigations of the solid compounds showed that pyridine-2-carbonic acid and its N-oxide formed a real chelate. For oxygen and sulfur hetero atoms (furoic acid and thiophenic acid) only weak complexing has been found. The hydrolysis of hexavalent plutonium has been investigated also and showed a monomeric 1:1 followed by 1:2-hydrolysis ($pH \approx 6,5$).



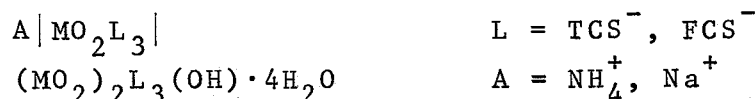
Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	III
1. Einleitung	1
2. Präparativ dargestellte Verbindungen	3
2.1 Verbindungen von Thiophen-2-karbonsäure und Furan-2-karbonsäure mit sechswertigen Actiniden	3
2.1.1 Darstellungsbedingungen, Analysendaten und Thermogravimetrie	4
2.1.2 Röntgenuntersuchung der Uran(VI)-Verbindungen .	10
2.1.3 Infrarotspektren der Urankomplexe	12
2.2 Verbindungstypen des fünfwertigen Neptuniums mit heterocyclischen Säuren	16
2.2.1 Darstellungsbedingungen, Analysendaten und Thermogravimetrie	16
2.2.2 Infrarotspektren der Neptunium(V)-Komplexe	17
3. Stabilitätskonstanten von sechs- und fünfwertigen Actiniden mit heterocyclischen Karbonsäuren	21
3.1 Stabilitätskonstanten von U(VI) und Pu(VI) mit Thiophen- und Furan-2-karbonsäure	21
3.1.1 Stabilitätskonstanten des sechswertigen Urans mit Thiophen- und Furan-2-karbonsäure	21
3.1.2 Stabilitätskonstanten des sechswertigen Plutoniums mit Thiophen- und Furan-2-karbonsäure	23
3.2 Stabilitätskonstanten der Verbindungen des fünfwertigen Neptuniums mit heterocyclischen Säuren	25
3.2.1 Komplexbildung der HAPS, HAPSNO, HFCS und HTCS mit Np(V)	27
3.2.2 Komplexbildung von Np(V) mit HMAPS, HNIC, HINIC	30
3.2.3 Komplexbildung von Np(V) mit HAPES, H ₂ PIDES, H ₂ MPIDES	31
3.3 Interpretation der Stabilitätskonstanten	34
4. Plutonium(VI)-Hydrolyse	38
5. Extraktion von U(VI) und Pu(VI) mit HTCS und HFCS	44

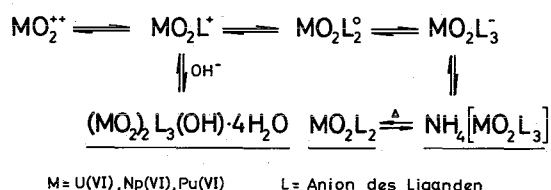
	Seite
6. Bestimmung von Dissoziationskonstanten und H^+ - Ionenaktivitätskoeffizient	48
6.1 Dissoziationskonstanten	48
6.2 Aktivitätskoeffizient für $NaClO_4$ -Lösungen der Ionenstärke 0,1	49
6.3 Korrekturglied zur H^+ -Ionenkonzentrationsberechnung bei Ionenstärke 1,0 in $NaClO_4$ -Lösungen	49
7. Berechnungsverfahren	51
7.0 Abkürzungen und Symbole	51
7.1 Dissoziationskonstantenberechnung von ein- und mehrbasigen Säuren	52
7.2 Anionenkonzentrationsberechnung mit dem Rechenprogramm EXTRA1	53
7.3 Stabilitätskonstantenberechnung mit AHRPOT1 mit Hydrolyseberücksichtigung	54
7.4 Berechnung mit PHOTO4	56
7.5 Graphische Auswertung der Hydrogenkomplexbildung aus Absorptionsspektren	57
7.6 Extraktionsberechnungen mit dem umgeformten JONAS-Rechenprogramm	58
7.7 Peakauflösung mit dem Rechenprogramm PEAKRCH2	59
8. Konstitution und Diskussion der Komplexverbindungen	61
9. Experimentelles	65
9.1 Umlaufküvette KOBRA	65
9.2 Präparative Darstellung der HTCS- und HFCS- Verbindungen mit U(VI), Np(VI) und Pu(VI)	67
9.3 Np(V)-Verbindungen	67
9.4 Dissoziationskonstantenbestimmung	67
9.5 Extraktionsversuche	67
9.6 Spektralphotometrische Titration	68
9.7 Potentiometrische Titration	68
9.8 Meßeinrichtungen	68
9.9 Chemikalien	69
9.10 Arbeiten mit radioaktiven Substanzen	69
9.11 Kalottenmodelle	69
10. Tabellenanhang	70
11. Literaturverzeichnis	85

Zusammenfassung

Die Y1-Ionen der sechswertigen Actiniden Uran, Neptunium und Plutonium bilden aus wäßriger Lösung mit Thiophen-2-karbonsäure (HTCS) und Furan-2-karbonsäure (HFCS) zwei Verbindungstypen:



In Lösung lassen sich der 1:1- und 1:2-Komplex nachweisen, wobei letzterer durch thermischen Abbau der 1:3-Verbindung in fester Form erhalten werden kann. Folgendes Schema zeigt die vorliegenden Verbindungstypen:



Neptunium(V) bildet mit heterocyclischen Karbonsäuren eine 1:1-Verbindung: $MO_2 L \cdot 2H_2O$ (L = HAPS, HAPSNO, HTCS, HFCS). 1:1- und 1:2-Komplexe wurden in Lösung nachgewiesen. Bei den Pyridinkarbonsäuren ist der Entstehung des normalen Komplexes eine Hydrogenkomplexbildung vorgelagert.

Die Stabilitätskonstanten der Komplexe wurden bei Uran(VI) potentiometrisch, bei Plutonium(VI) und Neptunium(V) spektralphotometrisch bestimmt (Tabelle Z).

Bei den Verbindungen der Pyridin-2-karbonsäure und deren N-Oxid mit Neptunium(V) handelt es sich um Chelate, die über die Carboxylgruppe und mit dem Heteroatom N bzw. O gebunden sind, wie aus den IR-Spektren hervorgeht.

Pyridin-2-iminodiessigsäure und deren 6-Methylderivat bilden mit Np(V) Hydrogen- und 1:1-Chelate. In letzteren kann eine chelatartige Koordination über den Iminstickstoff angenommen werden. Der Pyridinstickstoff hat nur geringen Einfluß auf die Chelatreaktion.

TABELLE Z Stabilitätskonstanten von heterocyclischen Säuren mit U(VI), Pu(VI) und Np(V)

Ligand	Metall	Ionen- stärke	$\lg \beta_{HL}$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$
HTCS	U(VI)	0,1	-	1,91	3,49
		1,0		1,82	3,20
	Pu(VI)	0,1	-	1,70	2,95
		1,0	-	1,57	2,69
	Np(V)	1,0	-	$\approx 0,5$	-
	HFCS	U(VI)	0,1	-	1,71
1,0			-	1,61	2,63
Pu(VI)		0,1	-	1,41	2,87
		1,0	-	1,24	2,33
Np(V)		1,0	-	≈ 0	-
HAPS		Np(V)	0,1		3,59
	1,0		3,55		6,34
HAPSNO	Np(V)	0,1		1,94	2,96
		1,0		2,03	3,05
HNIC	Np(V)	1,0	+	1,29	-
HINIC	Np(V)	1,0	+	1,63	-
HMAPS	Np(V)	1,0	0,7	1,41	-
HAPES	Np(V)	0,1	+	1,58	-
		1,0	0,0	1,30	1,72
H ₂ PIDES	Np(V)	0,1	1,78	5,86	-
		1,0	1,65	5,72	-
H ₂ MPIDES	Np(V)	0,1	2,48	5,54	-
		1,0	2,61	5,43	-

Alle anderen untersuchten Komplexe mit U(VI), Np(VI), Pu(VI) und Np(V) sind keine Chelate oder es besteht nur eine geringe Wechselwirkung zwischen Zentralion und den koordinationsfähigen Heteroatomen. Daß Chelatfünfringe stabiler als Chelatsechsringe sind, zeigt ein Vergleich der HAPS und HAPES, bzw. HAPSNO-Chelate des fünfwertigen Neptuniums.

Die Extrahierbarkeit der Thiophen- und Furan-karbonsäure-komplexe von U(VI) und Pu(VI) ist relativ gering, vermutlich infolge Bildung basischer Komplexe.

Bis pH \approx 6,5 kann die Plutonium(VI)-Hydrolyse als monomere 1:1- und 1:2-Hydrolyse beschrieben werden ($\lg \beta_1 = -5,70$; $\lg \beta_2 = -10,73$). Bei höheren pH-Werten laufen noch weitere ungeklärte Reaktionen ab.

1. Einleitung

Fünf- und sechswertige Actiniden liegen in Lösung als Yl-Ionen MO_2^+ , MO_2^{2+} vor. Diese linear gebauten Dioxokationen sind hinsichtlich der Bindung ihrer Sauerstoffatome stabil und bleiben bei chemischen Reaktionen meist erhalten. Ihre Stabilität ersieht man aus der langen Halbwertszeit des O-18-Austausches in wässriger Lösung (104 Stunden bei UO_2^{2+} und PuO_2^{2+}).

Mit steigender Ordnungszahl nimmt bei den drei- und vierwertigen Actiniden die Komplexstabilität zu, was man mit dem kleiner werdenden Ionenradius erklärt. Bei den Yl-Ionen ist der Einfluß des Radius des Zentralions auf die Komplexstabilität nicht leicht vorauszusehen. Mit abnehmendem Durchmesser steigt zwar das Ionenpotential, aber gleichzeitig rücken die beiden Sauerstoffe näher, wodurch eine Verdrängung der Liganden möglich wird. Je nachdem, welcher Einfluß überwiegt, sinkt oder steigt die Komplexbildungstendenz mit steigender Ordnungszahl.

Im Vergleich zu den Lanthaniden zeigen die Actiniden - ebenfalls f-Elemente - eine ausgeprägtere Komplexbildungstendenz. Bei den Actiniden existieren im Gegensatz zu den Lanthaniden Komplexe mit π -bindenden Liganden. Da die Energiedifferenzen der 5f-, 6d-, 7s- und 7p-Niveaus von einem Niveau zum anderen in der Größenordnung chemischer Bindungsenergien liegen, kann die Elektronenstruktur eines Actinidenions in verschiedenen Verbindungen von der Natur des Liganden abhängen. Es ist daher oft nicht sinnvoll zu entscheiden, welche Bahnfunktion bei einer Bindung beansprucht wird, oder ob eine Bindung ionisch oder kovalent ist.

Aufgabenstellung

Als charakteristische Vertreter der Yl-Ionen fünf- und sechswertiger Actiniden wurden in dieser Arbeit die Reaktionen von U(VI), Np(VI), Pu(VI) und Np(V) mit heterocyclischen Karbonsäuren untersucht (Tabelle 1.-1).

TABELLE 1.-1 Untersuchte heterocyclische Liganden

Heterocyclus	Abkürzung
Thiophen-2-karbonsäure	HTCS
Furan-2-karbonsäure	HFCS
Pyridin-2-karbonsäure	HAPS
6-Methyl-Pyridin-2-karbonsäure	HMAPS
Pyridin-3-karbonsäure	HNIC
Pyridin-4-karbonsäure	HINIC
Pyridin-2-karbonsäure-N-Oxid	HAPSNO
Pyridin-2-essigsäure	HAPES
Pyridin-2-iminodiessigsäure	H ₂ PIDES
6-Methyl-Pyridin-2-iminodiessigsäure	H ₂ MPIDES

Diese Liganden besitzen neben einer Karboxylgruppe noch ein koordinationsfähiges Heteroatom. Sie können somit Komplexe - nur über die Karboxylgruppe gebunden - oder Chelate - zusätzlich über das Heteroatom koordiniert - bilden.

Zur Charakterisierung der Komplexe wurden deren Zusammensetzung, Thermogravimetriekurven, IR-Spektren, Stabilitätskonstanten und das Extraktionsverhalten herangezogen.

2. Präparativ dargestellte Verbindungen

2.1 Verbindungen von Thiophen-2-karbonsäure und Furan-2-karbonsäure mit sechswertigen Actiniden

Die zweifach positiv geladenen Yl-Ionen können von den einbasigen, formal einzähnigen Liganden wie Essigsäure zwei oder drei Moleküle in der inneren Koordinationssphäre binden (JBS68). Kalottenmodellbetrachtungen*) zeigen, daß in verzerrt oktaedrischer Anordnung auch drei Moleküle der potentiell zweizähnigen Liganden Thiophen- und Furan-2-karbonsäure an ein sechswertiges Actinidenion angelagert werden können.

In fester Form wurden mit diesen Liganden die in Tabelle 2.1-1 aufgeführten Actiniden(VI)-Komplexe dargestellt:

TABELLE 2.1-1

L	M	a		b		c		d	
		ML ₂	ML ₂ ·H ₂ O	ML ₂ ·H ₂ O	AML ₃	AML ₃	M ₂ L ₃ OH·4H ₂ O	M ₂ L ₃ OH·4H ₂ O	
TCS ⁻	UO ₂ ⁺⁺	+	+		+		+		
	NpO ₂ ⁺⁺				+				
	PuO ₂ ⁺⁺				+				
FCS ⁻	UO ₂ ⁺⁺	+	+		+		+		
	NpO ₂ ⁺⁺				+		+		
	PuO ₂ ⁺⁺				+		+		

A = NH₄⁺ oder Na⁺

Die Verbindungstypen c und d erhält man durch Fällung aus wäßriger Lösung, Typ a durch thermischen Abbau der NH₄ML₃-Verbindung im Vakuum und Typ b aus einem Ansatz mit dem Molverhältnis Metall : Ligand = 1:2 in methanolischer Lösung. Durch Trocknen bei 120 - 140°C entsteht aus dem Typ b und d jeweils die wasserfreie Verbindung.

*) Kalottenmodell des Uranyls nach J. Szöke (SZ59)

2.1.1. Darstellungsbedingungen, Analysendaten und Thermogravimetrie

Darstellungsbedingungen

Die erste Verbindung eines Actinidenelementes mit Furan-2-karbonsäure beschrieb Müller (AMU20) 1920, der eine 1:2-Verbindung der Formel $UO_2(FCS)_2$ erhielt.

Bei der Reaktion von Actinidensalzen (Acetate, Nitrate, Sulfate) mit den Na- oder NH_4 -Salzen von HFCS und HTCS in wäßriger Lösung entsteht keine 1:2-Verbindung, sondern je nach Fällungs-pH und Konzentration eine 1:3-Verbindung (AML_3) in Form des NH_4^+ - oder Na^+ -Salzes oder eine basische 2:3:1-Verbindung (M_2L_3OH).

Wie aus Abbildung 2.1.1-1 hervorgeht, bildet sich im System U(VI)/HFCS/ NH_3/H_2O bei Urananfängskonzentrationen von 0,05 m/l in einem 1:8-Ansatz (U:HFCS) bei niedrigen pH-Werten (2,9 - 4,1) das Salz der 1:3-Verbindung. Unterhalb pH = 2,9 tritt keine Fällung auf. Bei höheren pH-Werten steigt der Urangehalt in der festen Phase an und oberhalb pH = 5 entstehen basische Verbindungen $UO_2(FCS)_{2-x}(OH)_x$ mit $x \approx 1$. Der Urangehalt der Niederschläge schwankt um etwa 3%. Wahrscheinlich sind zur Entstehung von Verbindungen mit geradzahlgiger Stöchiometrie weit längere Reaktionszeiten als die angewandten 50 h nötig, z.B. ließ Baran Uranat bis zu 1,5 Jahren stehen, um einen vollständigen Umsatz zu erhalten (BA65).

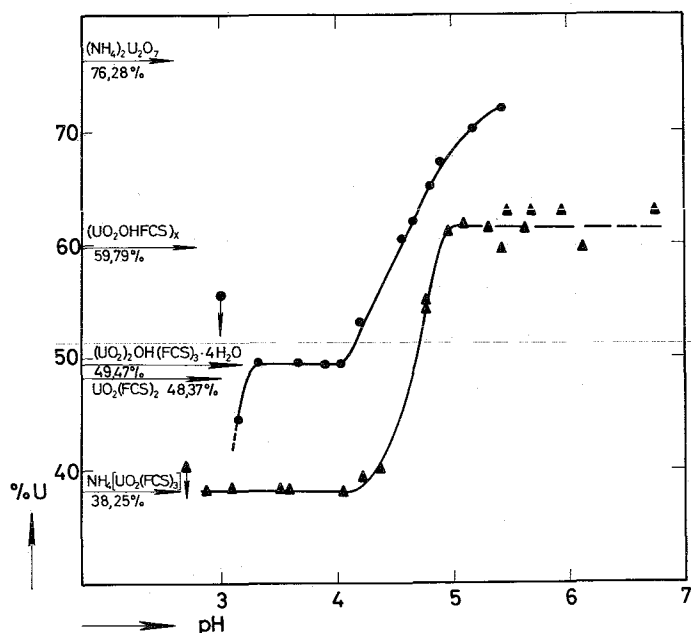


ABBILDUNG 2.1.1-1

Urangehalt des Bodenkörpers im System U(VI)/HFCS/ H_2O nach 50h Reaktionszeit

- U:HFCS = 1:4
- ▲ U:HFCS = 1:8
- unterhalb dieses pH-Wertes keine Fällung

Ist die Ligandenkonzentration kleiner als 0,4m, so entsteht nur die 2:3:1-Verbindung mit vier Kristallwasser im pH-Bereich 3,3 - 4,1, wie in der Abbildung 2.1.1-1 für einen 1:4-Ansatz gezeigt ($C_{U(VI)} = 0,07 \text{ m/l}$, $C_{HFCS} = 0,28 \text{ m/l}$). Eine 1:3-Verbindung ist bei diesen Konzentrationen nicht zu erhalten, da unterhalb pH = 3 die Fällungslösung klar bleibt. Die Löslichkeit der 1:2-Verbindung, die unterhalb pH 3 vorliegen sollte, scheint zu groß zu sein, um auszufallen. Oberhalb pH = 3 sind infolge der Hydrolyse - die im Falle des U(VI) bei pH = 3,5 etwa 50%ig ist - nur basische Produkte zu erwarten.

Eine pH-Steigerung über pH = 4,2 hinaus, bewirkt ein Ansteigen des Urangehaltes im Fällungsprodukt und nähert sich einer Zusammensetzung des $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für das System U(VI)/HTCS/H₂O (Abbildung 2.1.1-2).

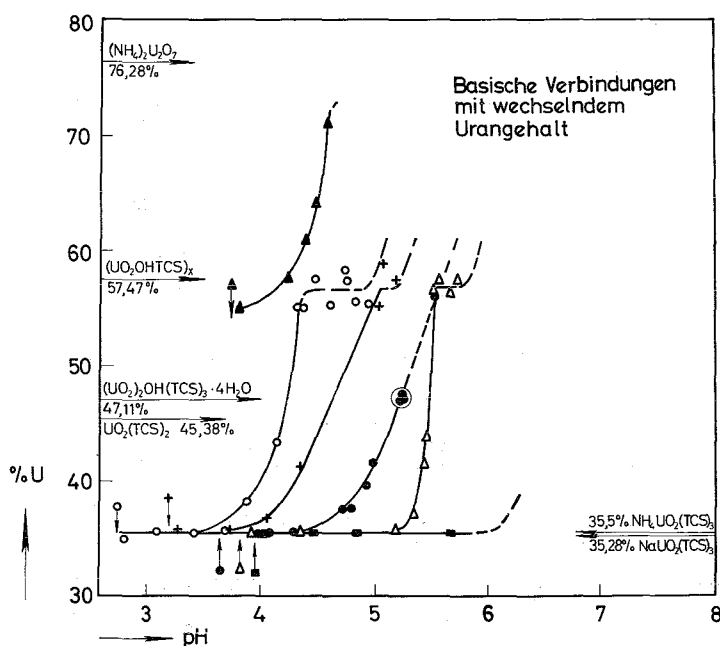


ABBILDUNG 2.1.1-2

Urangehalt des Bodenkörpers im System U(VI)/HTCS/H₂O nach 50h Reaktionszeit

- ▲ U:HTCS = 1:1
- U:HTCS = 1:2
- + U:HTCS = 1:3
- U:HTCS = 1:4
- △ U:HTCS = 1:6
- U:HTCS = 1:8
- ♀ unterhalb dieses pH-Wertes keine Fällung

Bei allen Konzentrationsvarianten - Urananfängskonzentration immer 0,033 m/l - außer bei dem 1:1-Ansatz - bildet sich bei niedrigen pH-Werten die NH_4ML_3 -Verbindung. Eine pH-Erhöhung bewirkt auch hier ein Übergehen zu basischen Verbindungen der näherungsweise Zusammensetzung von $\text{UO}_2(\text{TCS})_{2-x}(\text{OH})_x$, $x \approx 1$. Das Fällungsgebiet der 2:3:1-Verbindung ist eng begrenzt und konnte nur bei einem Ansatz 1:4 in einem pH-Intervall von 0,1 nachgewiesen werden.

Ein 1:1-Ansatz ergibt nur Verbindungen basischer Zusammensetzung, deren Urangehalt sich schon ab $\text{pH} = 4,5$ stark dem des $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ nähert.

Oberhalb $\text{pH} = 6$ werden bei beiden Liganden unter allen Fällungsbedingungen stark basische Verbindungen mit wechselndem Urangehalt gefunden.

Neptunium(VI) und Plutonium(VI) bilden unter analogen Konzentrationsbedingungen mit HFCS sowohl die 1:3- wie auch die basische 2:3:1-Verbindung. Mit der Thiophenkarbonsäure konnte nur die 1:3-Verbindung hergestellt werden, da das Existenzgebiet der 2:3:1-Verbindung für die Systeme Np(VI)/HTCS und Pu(VI)/HTCS wegen der nur beschränkt zur Verfügung stehenden Menge an Transuranen nicht festgelegt werden konnte.

Der 1:2-Komplex des Urans mit HFCS kristallisiert aus einer 0,1m Uranylнитratlösung, die nahezu mit HFCS gesättigt ist, bei einjährigem Stehenlassen im Dunkeln. $\text{UO}_2(\text{TCS})_2$ bildete sich auf diesem Weg nicht.

Vermischen methanolischer Lösungen von Uranylacetat und HTCS bzw. HFCS in stöchiometrischem Verhältnis ergibt nach Verdampfung des Lösungsmittels und Behandlung des Rückstandes mit wenig Wasser die 1:2-Verbindung als Monohydrat.

Durch Absublimieren von NH_4TCS (10 Torr, 180°C) und NH_4FCS (10 Torr, 160°C) kann aus dem 1:3-Komplex des Urans - wie die im folgenden beschriebenen Thermogramme zeigen - die jeweilige 1:2-Verbindung hergestellt werden. Dies gelang bei den Np- und Pu-Verbindungen nicht, da keine ausgeprägten Abbaustufen bei der thermischen Zersetzung auftreten.

Die Uranverbindungen sind gelb, die des Neptuniums hellbraun und die des Plutoniums sind braun gefärbt. Alle Verbindungen sind lichtempfindlich. Ihre Analysendaten sind in den Tabellen 2.1.1-1 und 2.1.1-2 zusammengestellt.

TABELLE 2.1.1-1 Analysenwerte der Verbindungen des sechswertigen Urans mit HFCS und HTCS (Trocknung über P₂O₅ im Vakuum)

Verbindung	%M		%C		%H		%N bzw. Na	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1 NH ₄ UO ₂ (FCS) ₃	38,2 38,3	38,3	28,5	29,0	2,2	2,11	2,4	2,25
2 NH ₄ UO ₂ (TCS) ₃	35,6 35,5	35,5	26,8	26,9	2,1	1,95	2,0	2,09
3 Na UO ₂ (FCS) ₃	38,0	38,0	28,5	29,0	1,6	1,43	3,4	3,7
4 Na UO ₂ (TCS) ₃	35,4	35,3	26,8	26,9	1,5	1,34	3,1	3,41
5 (UO ₂) ₂ (FCS) ₃ OH·4H ₂ O	49,3 49,4	49,5	18,4	18,7	2,0	1,88	-	-
6 (UO ₂) ₂ (FCS) ₃ OH	53,6 53,5	53,5	20,0	20,2	1,3	1,13	-	-
7 (UO ₂) ₂ (TCS) ₃ OH·4H ₂ O	47,1 47,2	47,1	18,2	17,8	1,8	1,80	-	-
8 (UO ₂) ₂ (TCS) ₃ OH	50,4 50,6	50,7	19,7	19,7	1,1	1,07	-	-
9 UO ₂ (FCS) ₂	48,2 48,4	48,4	23,9	24,4	1,43	1,23	-	-
10 UO ₂ (TCS) ₂	45,4 45,5	45,4	22,5	22,9	1,24	1,15	-	-
11 UO ₂ (FCS) ₂ ·H ₂ O	46,8 46,5	46,7	23,3	23,7	1,4	1,56	-	-
12 UO ₂ (TCS) ₂ ·H ₂ O	43,5 43,7	43,9	22,5	22,2	1,5	1,48	-	-
13 UO ₂ (FCS) ₂	48,5 48,3	48,4	24,1	24,4	1,1	1,23	-	-

Verbindung (6) durch Trocknung von Verbindung (5) bei 120°C
 Verbindung (8) durch Trocknung von Verbindung (7) bei 130°C
 Verbindung (9) ist der Sublimationsrückstand von Verbindung (1)
 Verbindung (10) ist der Sublimationsrückstand von Verbindung (2)
 Verbindung (11) und (12) können durch einen 1:2-Ansatz hergestellt werden
 Verbindung (13) aus 0,1m/l Uranlösung und gesättigter wäßriger HFCS nach einjähriger Reaktionszeit

TABELLE 2.1.1-2 Metallgehalt der Furan- und Thiophenkarbonsäureverbindungen von Np(VI) und Pu(VI)

	NH ₄ M(FCS) ₃	NH ₄ M(TCS) ₃	M ₂ (FCS) ₂ OH·4H ₂ O
% Np gef.	38,1 37,9	35,3 35,6	49,1
% Np ber.	38,15	35,40	49,3
% Pu gef.	38,5 38,3	35,8 35,7	49,3
% Pu ber.	38,34	35,59	49,57

Thermogravimetrie
.....

Der basische Uran-Komplex verliert ab etwa 100°C sein Hydratwasser und zurück bleibt die wasserfreie bis etwa 290°C thermisch stabile Verbindung $(\text{UO}_2)_2\text{L}_3(\text{OH})$ (Abbildung 2.1.1-3).

Von den Ammoniumsalzen der Uran-1:3-Komplexe sublimiert bei 200 - 250°C das Ammoniumsalz des Liganden ab. Das zurückbleibende $\text{UO}_2(\text{FCS})_2$ bzw. $\text{UO}_2(\text{TCS})_2$ zersetzt sich erst bei 300 - 350°C zu U_3O_8 ; in einem Temperaturintervall von ca. 50°C sind also die 1:2-Verbindungen stabil. Somit ist es möglich, aus den $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{L}_3$ -Verbindungen durch thermische Zersetzung im Vakuum UO_2L_2 herzustellen. Die Abbaukurven der freien Ammoniumsalze sind ebenfalls eingetragen. 20°C liegen die Temperaturen für 50%-igen Gewichtsverlust niedriger als im thermischen Abbau der 1:3-Verbindungen.

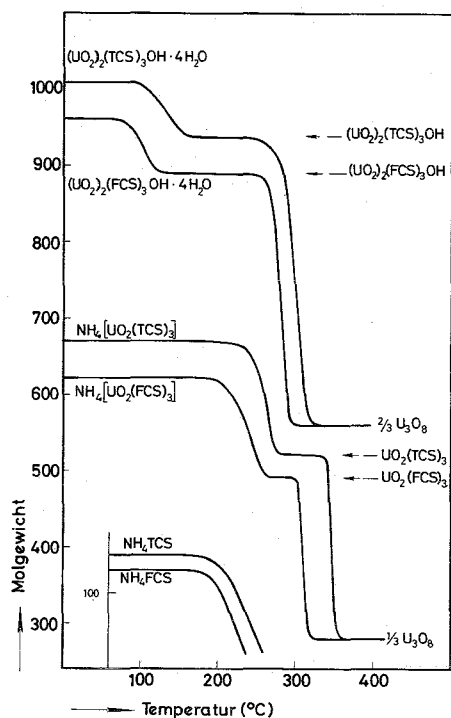


ABBILDUNG 2.1.1-3

Thermogravimetriekurven der 1:3- und 2:3:1-Komplexe von Uran(VI) mit Furan- und Thio-phen-2-karbonsäure

Die aus methanolischer Lösung dargestellten Monohydrate der 1:2-Komplexe gehen bei ca. 100°C in die wasserfreien Verbindungen über (Abbildung 2.1.1-4). Die Zersetzung zum Urandioxid erfolgt dann bei denselben Temperaturen wie die der aus den Ammoniumsalzen der 1:3-Komplexe erhaltenen UO_2L_2 -Verbindungen.

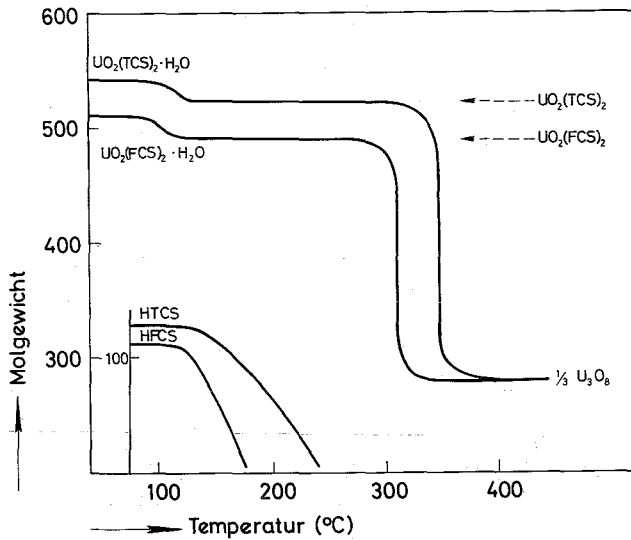


ABBILDUNG 2.1.1-4

Thermogravimetrieurven der 1:2-Komplexe von Uran(VI) mit Furan- und Thiophen-2-karbonsäure

Bei den thermischen Abbaukurven der NH_4ML_3 -Verbindung von Np und Pu (Abbildung 2.1.1-5) treten keine ausgeprägten Stufen beim ersten Reaktionsschritt - der Absublimation des NH_4L - auf, was auf eine Reduktion des Np(VI) und des Pu(VI) während der Zersetzung zurückzuführen ist. Dies wurde auch bei den analogen Pyridinkarbonsäureverbindungen nachgewiesen (R069). Da kein Temperaturintervall konstanten Gewichtes beim Molgewicht der 1:2-Verbindung auftritt, ist es nicht möglich, die Transuran(VI)-1:2-Komplexe thermisch in der gleichen Weise wie bei Uran herzustellen.

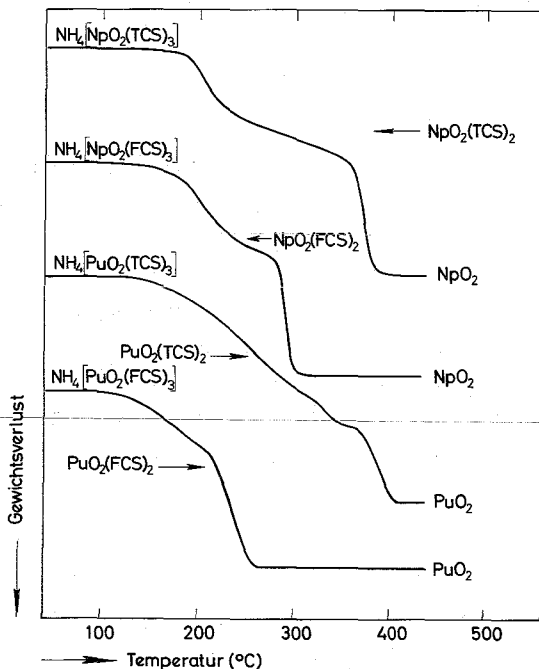


ABBILDUNG 2.1.1-5

Thermogravimetrieurven der 1:3-Komplexe des Np(VI) und Pu(VI) mit Thiophen- und Furan-2-karbonsäure

Man kann aus der Abnahme der Thermostabilität der solvatisierten Komplexsalze von U(VI) zum Pu(VI) auf eine Verminderung der Solvatisierungstendenz in dieser Reihenfolge schließen (Tabelle 2.1.1-3).

TABELLE 2.1.1-3 Temperatur (°C) für 50%-igen Gewichtsverlust während des thermischen Abbaus der Actiniden(VI)-furan- und thiophenkarbonate

Reaktionsschritt	Ligand	Metallion		
		UO ₂ ²⁺	NpO ₂ ²⁺	PuO ₂ ²⁺
NH ₄ ML ₃ → ML ₂ + NH ₄ L	HFCS	240	200	180
	HTCS	260	210	220
ML ₂ → M-Oxid	HFCS	310	290	230
	HTCS	345	370	390
M ₂ L ₃ OH·4H ₂ O → M ₂ L ₃ OH + 4H ₂ O	HFCS	110		
	HTCS	130		
M ₂ L ₃ OH → M-Oxid	HFCS	280		
	HTCS	300		
ML ₂ ·H ₂ O → ML ₂ + H ₂ O	HFCS	≈100		
	HTCS	≈110		
ML ₂ → M-Oxid	HFCS	310		
	HTCS	345		

2.1.2. Röntgenuntersuchung der Uran(VI)-Verbindungen

Die 1:3-Verbindungen des Urans mit Thiophen- und Furankarbonsäure ergeben etwa gleiche Goniometerdiagramme (Abbildung 2.1.2-1) (Tabelle 2.1.2-1 im Anhang), bei geringfügiger Verschiebung der Reflexe des Furankarbonates gegen die des Thiophenkarbonates. Es ist daher anzunehmen, daß die beiden Verbindungen isotyp sind. Wegen des Linienreichtums und der erwarteten niedrigen Symmetrie wurde nicht versucht eine Auswertung vorzunehmen und Strukturangaben zu machen.

Daß die durch thermischen Abbau aus der 1:3-Verbindung erhaltene 1:2-Verbindung ein eigenes Kristallgitter besitzt, zeigt Abbildung 2.1.2-2. Einige bei NH₄|UO₂(TCS)₃| beobachtete Reflexe fehlen und einige bei diesen nicht beobachtete treten auf. Ähnlich

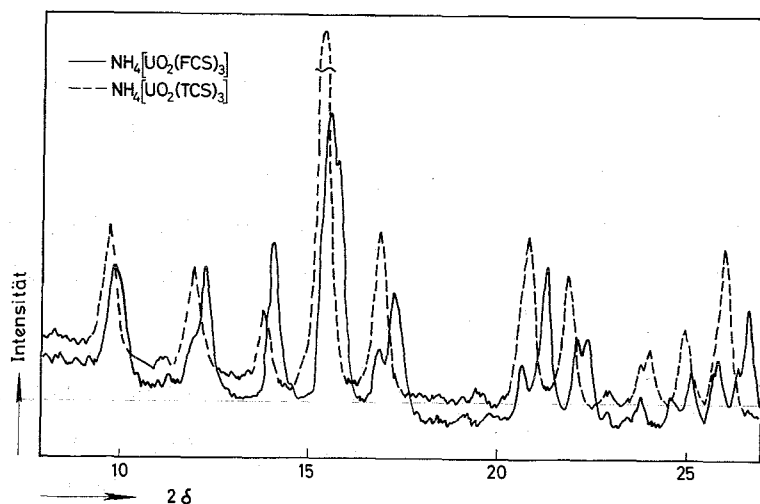


ABBILDUNG 2.1.2-1 Goniometeraufnahme von $\text{NH}_4|\text{UO}_2(\text{FCS})_3|$ und $\text{NH}_4|\text{UO}_2(\text{TCS})_3|$

sieht die Übereinanderzeichnung der Goniometeraufnahmen der HFCS-Verbindungen aus (2 δ -Werte in Tabelle 2.1.2-1 im Anhang).

In Tabelle 2.1.2-1 sind auch die identifizierbaren Reflexwinkel der Verbindung $(\text{UO}_2)_2(\text{FCS})_3\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ angegeben, deren Goniometerdiagramm aber nur schwach strukturiert ist.

Nach Auskunft der Röntgenuntersuchung sind die Verbindungstypen $\text{NH}_4|\text{UO}_2\text{L}_3|$, $(\text{UO}_2)_2(\text{FCS})_3\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und das thermisch erhaltene UO_2L_2 kristallin; die aus methanolischer Lösung erhaltenen 1:2-Verbindungen zeigen keine Reflexe, vermutlich handelt es sich um amorphe Produkte.

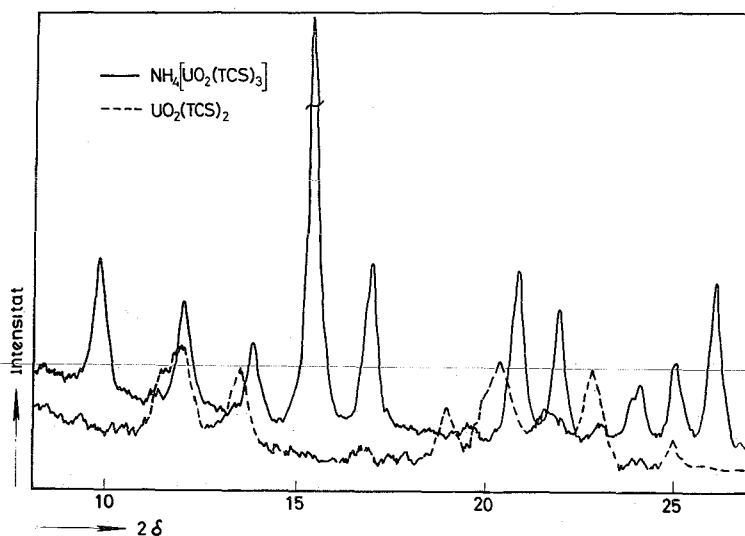


ABBILDUNG 2.1.2-2 Goniometeraufnahme von $\text{NH}_4|\text{UO}_2(\text{TCS})_3|$ und $\text{UO}_2(\text{TCS})_2$

2.1.3. Infrarotspektren der Urankomplexe

Von KBr-Preßlingen der Uranyl(VI)-Komplexe der Thiophen- und Furankarbonsäure wurden im Spektralbereich 4000 - 600 cm^{-1} die Schwingungsspektren aufgenommen. Der Bereich von 1200 - 600 cm^{-1} ist in den Abbildungen 2.1.3-1 und 2.1.3-2 gezeigt. Bei der Thiophen-2-karbonsäure konnten die Banden nach den Angaben von Blackburn und Timmons zugeordnet werden (BLT67).

Der Einfluß der Liganden macht sich bei Uranylverbindungen in der Verschiebung der Uranylschwingung - der asymmetrischen Valenzschwingung ν_3 - zu niedrigen Wellenzahlen bemerkbar. Die UO_2^{2+} -Schwingung ν_3 tritt im Gebiet um 900 - 970 cm^{-1} auf. So geben Jones und Penneman (JOPE53) für die Lage der ν_3 -Schwingung in perchlorsaurer Lösung 965 cm^{-1} an, im Uranylнитrat liegt sie bei 948 cm^{-1} . Die Wellenzahl von ν_3 in den Uranylfuran- und Uranylthiophenkarbonaten sowie einige Vergleichswerte sind in Tabelle 2.1.3-1 angegeben.

TABELLE 2.1.3-1 Wellenzahl der asymmetrischen Valenzschwingung ν_3 des UO_2^{2+}

Verbindung	ν_3 (cm^{-1})	Literatur
UO_2^{2+} (H_2O , HClO_4)	965 s	JOPE53
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	948 s	
$\text{Na} \text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3 $	931 s	J055
$\text{NH}_4 \text{UO}_2(\text{TCS})_3 $	936 s	
$\text{UO}_2(\text{TCS})_2$	942 s	
$(\text{UO}_2)_2(\text{TCS})_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	938 s	
$(\text{UO}_2)_2(\text{TCS})_3\text{OH}$	938 s	
$(\text{UO}_2(\text{TCS})(\text{OH}))_x ?$	925 s	
$\text{NH}_4 \text{UO}_2(\text{FCS})_3 $	942 s, 935 s	
$\text{UO}_2(\text{FCS})_2$	935 s	
$(\text{UO}_2)_2(\text{FCS})_3\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	934 s	
$(\text{UO}_2(\text{FCS})(\text{OH}))_x ?$	907 s	
$\text{Na} \text{UO}_2(\text{APS})_3 $	903 s	R069

s = stark

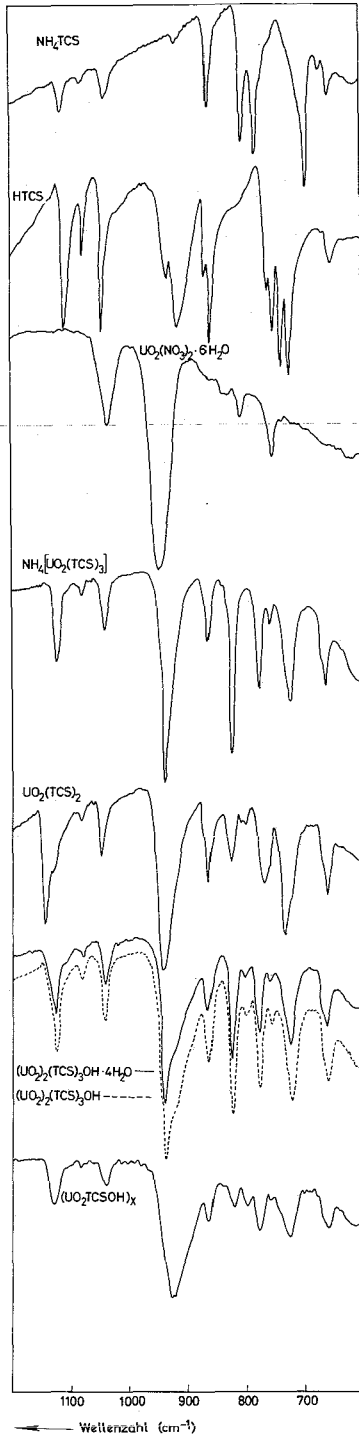


ABBILDUNG 2.1.3-1

IR-Schwingungsspektren der Thiophenkarbonsäure-Verbindungen des U(VI)

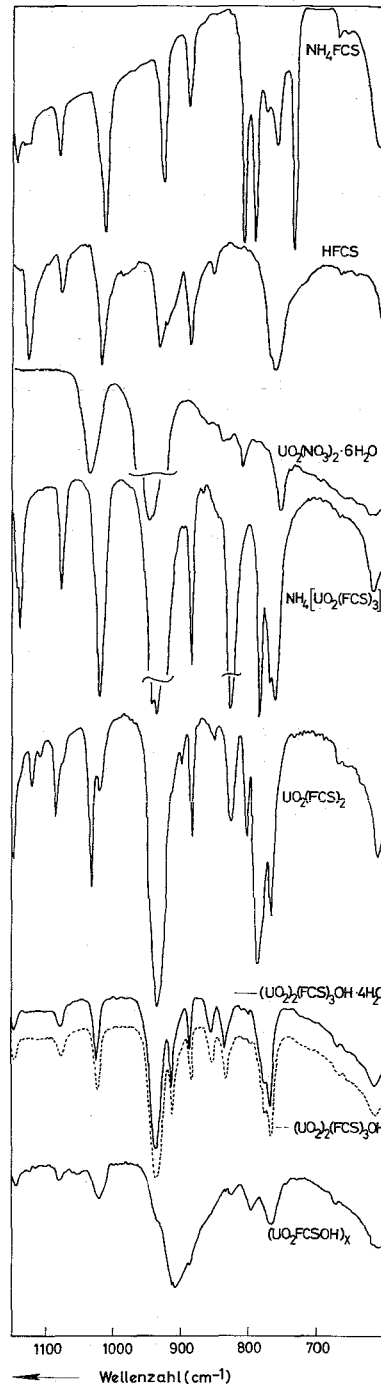


ABBILDUNG 2.1.3-2

IR-Schwingungsspektren der Furankarbonsäure-Verbindungen des U(VI)

Je größer die Donatorwirkung des Liganden ist, desto stärker ist der "Elektronendruck" zum Zentralion, wodurch die U-O-Bindung aufgeweitet wird, ν_3 und die Kraftkonstante nehmen ab (SI66). Nach Vdovenko (VMS66) und Zachariasen (ZA64) entspricht eine Frequenz-

abnahme einer Verringerung der Bindungsordnung. Vdovenko nimmt für "freies Uranyl" eine Bindungsordnung von 3 an (1065 cm^{-1}) und somit für das hydratisierte Uranylion mit der Schwingungsfrequenz 965 cm^{-1} eine Bindungsordnung von 2,52 (VMS66). Bei einer Schwingungsfrequenz $\nu_3 = 931 \text{ cm}^{-1}$, wie sie im Natriumuranylacetat (J055) vorliegt, ist die Bindungsordnung der U-O-Bindung auf 2,29 vermindert.

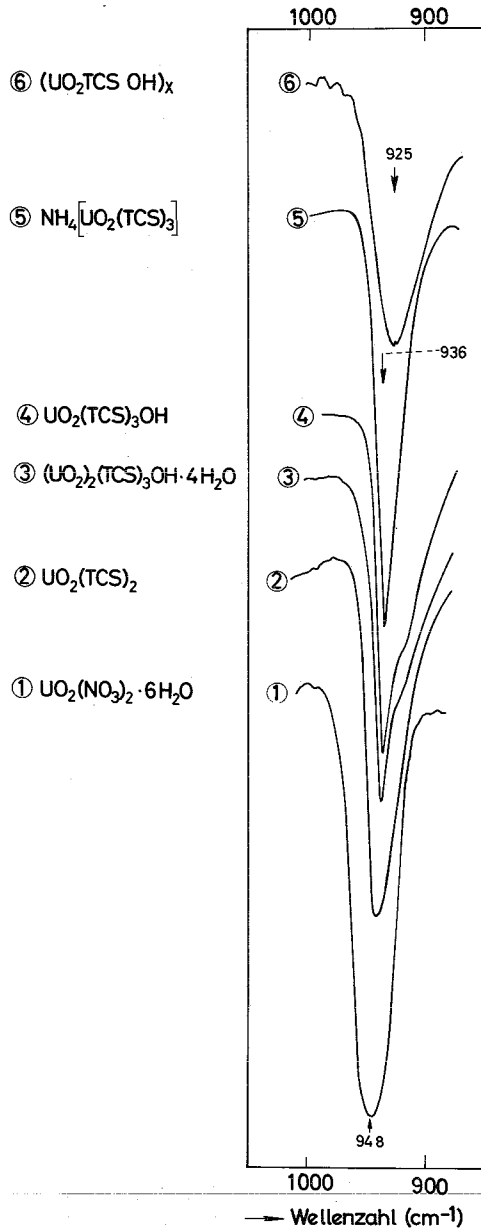


ABBILDUNG 2.1.3-3

Lage der asymmetrischen Valenzschwingung des Uranyls in den verschiedenen Uranylthiophenkarbonaten

Im Ammoniumuranyltrithiophenkarbonat liegt ν_3 bei 936 cm^{-1} , die Bindungsordnung des U-O beträgt somit etwa 2,3. Der Ligand Thiophenkarbonsäure übt also einen fast gleich großen Elektronendruck auf die U-O-Bindung aus wie der Ligand Essigsäure. Dies läßt den Schluß zu, daß analoge Bindungsverhältnisse in den beiden Verbin-

dungen vorliegen. Da Essigsäure nur über die Karboxylgruppe gebunden sein kann, ist also eine Koordination der Thiophenkarbonsäure über das Ringschwefelatom auszuschließen. Es handelt sich also um einen einfachen Komplex und nicht um ein Chelat.

Der 1:2-Komplex $\text{UO}_2(\text{TCS})_2$ hat ein $\nu_3 = 942 \text{ cm}^{-1}$; die Bindungsordnung des U-O ist also weniger erniedrigt als im 1:3-Komplex.

Zwischen 1:3- und 1:2-Komplex liegt der 2:3:1-Komplex mit $\nu_3 = 938 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Komplex nimmt eine Mittelstellung ein.

Eine stärkere ν_3 -Erniedrigung liegt in dem als polymere basische 1:1:1-Verbindung anzusehenden Fällungsprodukt vor.

Eine Koordination der vier H_2O -Moleküle im 2:3:1-Komplex ist auszuschließen, da der wasserfreie Komplex das gleiche ν_3 zeigt und somit die H_2O -Moleküle keinen Einfluß auf die innere Koordinationssphäre ausüben. Weiterhin konnten auch im niederfrequenten Bereich um 600 cm^{-1} keine Banden einer H_2O -wagging-, twisting- oder rocking-Schwingung zugeordnet werden, wie sie Nakagawa (NASHI64) in Aquokomplexen findet und als Koordinationshinweis deutet. Wie Kalottenmodellbetrachtungen zeigen, ist aus räumlichen Gründen eine Koordinierung von H_2O -Molekeln am Uranyl im 2:3:1-Komplex nicht mehr möglich.

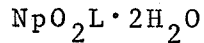
Bei den Furankarbonsäurekomplexen liegen ähnliche Verhältnisse wie bei Thiophenkarbonsäure vor (Abbildung 2.1.3-2). Eine Chelatstruktur ist ebenso auszuschließen. Im Ammoniumtrifurankarbonat ist die ν_3 -Frequenz aufgespalten (942 und 935 cm^{-1}). Man könnte hier zu dem Schluß kommen, daß die drei Liganden nicht gleichartig gebunden sind, da im 1:2-Komplex nur das ν_3 von 935 cm^{-1} auftritt. Die Aufspaltung kann jedoch auch von der Änderung der Kristallsymmetrie herrühren, oder auf eine Fermiresonanz zurückgeführt werden.

Die hohe Frequenzerniedrigung im Natriumtripicolinat (R069), dessen $\nu_3 = 903 \text{ cm}^{-1}$ ebenso in Tabelle 2.1.3-1 aufgenommen wurde, zeigt weiterhin, daß die Thiophen- und Furankarbonsäurekomplexe nicht als Chelate mit Bindung über das Ringschwefel- bzw. Ringsauerstoffatom vorliegen.

Die Protonenresonanzspektren der Uranylthiophen- und -furankarbonat zeigen auch keinen Hinweis auf eine chelatartige Bindung der beiden Liganden.

2.2 Verbindungstypen des fünfwertigen Neptuniums mit heterocyclischen Säuren

Bei präparativen Versuchen gelang die Darstellung von 1:1-Verbindungen mit zwei Molekülen Wasser.



Als Ligand wurden HAPS, HAPSNO, HTCS und HFCS verwendet.

2.2.1 Darstellungsbedingungen, Analysendaten und Thermogravimetrie

Die Verbindungen kann man ausgehend von Neptunium(V)-Acetat herstellen. Festes NpO_2AC wird mit einer konzentrierten wässrigen Ligandenlösung versetzt und gerührt. Da die Lösungen stark zur Übersättigung neigen, fallen die festen Verbindungen nur langsam aus.

Die Verbindungen $\text{NpO}_2\text{APS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NpO}_2\text{APSNO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NpO}_2\text{TCS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NpO}_2\text{FCS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sind in Aceton und Äther schwer löslich. Durch Trocknen der Substanzen im Trockenschrank bei ca. 130°C erhält man die wasserfreien Verbindungen. Tabelle 2.2.1-1 zeigt die Ergebnisse der Metallanalysen.

TABELLE 2.2.1-1 Metallgehalt der Neptunium(V)-Verbindungen mit HAPS, HAPSNO, HTCS, HFCS

Verbindung	%Np		Farbe
	gef.	ber.	
$\text{NpO}_2\text{APS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	55,2	55,49	grün
$\text{NpO}_2\text{APSNO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	53,2	53,48	braun
$\text{NpO}_2\text{TCS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	54,7	54,84	grün
$\text{NpO}_2\text{FCS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56,4	56,96	grün

Thermogravimetrie

Die Wasserstufe beim thermischen Abbau des Neptuniumpicolinatdihydrates ist deutlich zwischen $100 - 150^\circ\text{C}$ zu sehen und die Zersetzung zu NpO_2 liegt bei 370°C (Abbildung 2.2.1-1).

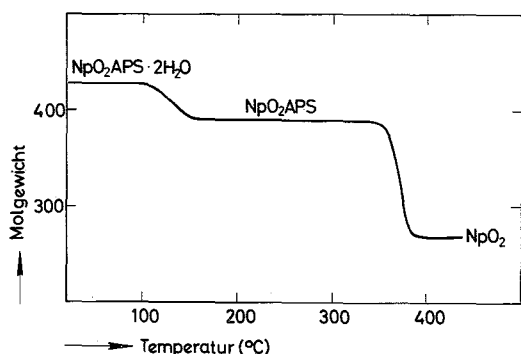


ABBILDUNG 2.2.1-1

Thermogravimetrieurve von $\text{NpO}_2\text{APS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Abbaukurven von HTCS- und HFCS-Verbindungen sehen analog aus. Bei HAPSNO erhält man keine gut ausgeprägten Stufen in der Thermogravimetrieurve des Np-Komplexes, da dieser Ligand stark zu ungleichmäßiger Verbrennung neigt.

TABELLE 2.2.1-2 Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) für 50%-igen Gewichtsverlust während des thermischen Abbaus der Np(V)-Verbindungen mit HAPS, HTCS, HFCS

Reaktionsschritt	Ligand	Temperatur $^{\circ}\text{C}$
$\text{NpO}_2\text{L}\cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NpO}_2\text{L}$	HAPS	125
	HTCS	≈ 100
	HFCS	≈ 90
$\text{NpO}_2\text{L} \rightarrow \text{NpO}_2$	HAPS	370
	HTCS	350
	HFCS	290

2.2.2. Infrarotspektren der Neptunium(V)-Komplexe

Von den Verbindungen des fünfwertigen Neptuniums mit HAPS, HAPSNO, HTCS und HFCS wurden die IR-Schwingungsspektren (KBr-Preßlinge) aufgenommen.

Die asymmetrische Valenzschwingung ν_3 des Neptunyl(V), die nach Jones und Penneman (JOPE53) in perchlorsaurer Lösung bei 824 cm^{-1} auftritt, ist von geringerer Intensität als die ν_3 -Schwingung der Yl(VI)-Ionen. Aus diesem Grunde und da zwischen 700 und 900 cm^{-1} mehrere ligandeneingene Schwingungen liegen, war es nicht möglich, eine eindeutige Zuordnung der Neptunyl(V)- ν_3 -Schwingung zu treffen. Sie liegt im $\text{NpO}_2(\text{APS})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vermutlich um 800 cm^{-1} (Abbildung 2.2.2-1, Tabelle 2.2.2-1). Im Spektrum des Neptunium-Furankarbonats (Abbildung 2.2.2-2) und des Neptunium-Thiophenkarbonats kann die ν_3 -

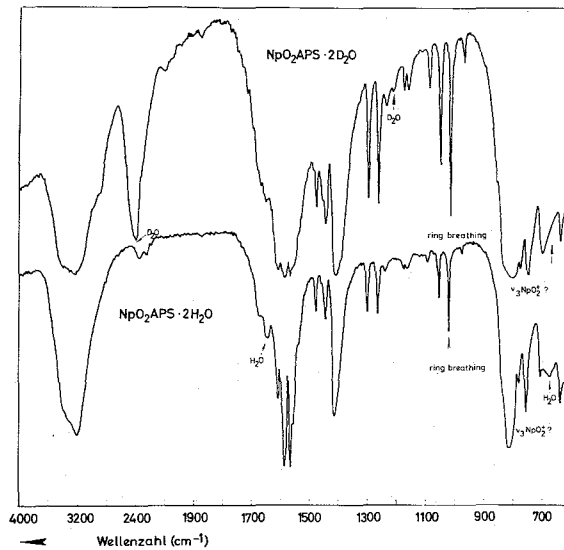


ABBILDUNG 2.2.2-1 IR-Spektren der Verbindungen $\text{NpO}_2\text{APS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NpO}_2\text{APS}\cdot 2\text{D}_2\text{O}$

Schwingung nur als Schulter bei den Ligandenabsorptionen um 800 cm^{-1} vermutet werden.

Die Wellenzahländerung der Ringpulsationsschwingung (ring breathing) der Pyridin-2-karbonsäure gibt jedoch Auskunft über die Bindungsart. Eine Erhöhung dieser "ring breathing"-Frequenz gegenüber der Frequenz im Natriumsalz wird allgemein als eine Beteiligung des heterocyclischen Stickstoffes an der Bindung gedeutet.

Wie aus Tabelle 2.2.2-1 ersichtlich ist, nimmt die Wellenzahl der ring breathing-Schwingung beim Neptunium(V)-Pyridin-2-karbonat um 13 cm^{-1} gegenüber dem Natriumsalz zu. Man kann also annehmen, daß in dieser Verbindung der Ligand sowohl über die Karboxylgruppe wie über den Ringstickstoff an das Neptunyl gebunden ist. Das Pyridin-2-karbonsäureanion ist demnach chelatartig gebunden.

Die ring breathing-Schwingung der Thiophen- und Furan-2-karbonsäure treten nach Katritzki um 800 cm^{-1} auf. Wegen der Überlagerung der Schwingungsbanden (Abbildung 2.2.2-2) in diesem Gebiet war eine Zuordnung der ring breathing-Schwingung nicht möglich. Jedoch zeigt die Größe der Stabilitätskonstanten der 1:1-Komplexe, daß es sich bei diesen beiden Verbindungen keinesfalls um Chelate handeln kann (Kapitel 3.2).

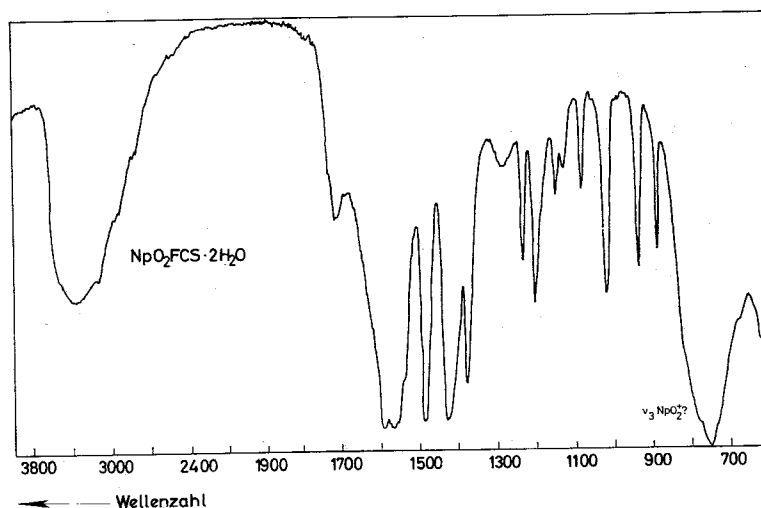


ABBILDUNG 2.2.2-2 IR-Spektrum von $\text{NpO}_2\text{FCS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

TABELLE 2.2.2-1 Wellenzahl (cm^{-1}) der $\text{NpO}_2^+-\nu_3$, ring breathing- und $\nu_{\text{N-O}}$ -Schwingung bei Np(V) -Verbindungen

Verbindung	$\nu_3\text{-NpO}_2^+$	$\nu_{\text{N-O}}$	ring breathing
$\text{NpO}_2\text{APS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\approx 800 ?$	-	1018
$\text{NpO}_2\text{APSNO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\approx 800 ?$	1205 1215	-
$\text{NpO}_2\text{FCS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\approx 800 ?$	-	-
$\text{NpO}_2\text{TCS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\approx 800 ?$	-	-
NaAPS	-	-	1005
NaAPSNO	-	1243	-

Bei dem Pyridin-2-karbonsäure-N-Oxid bietet sich die N-O-Schwingung an, um eine Aussage über die Chelatstruktur zu machen. Wird die N-O-Bindung aufgeweitet, d.h. werden Elektronen vom Zentralion angezogen, so nimmt die Frequenz der $\nu_{\text{N-O}}$ -Schwingung ab. Gegenüber dem Natriumsalz der HAPSNO vermindert sich die Wellenzahl der $\nu_{\text{N-O}}$ -Schwingung im $\text{NpO}_2(\text{APSNO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ um 33 cm^{-1} (Mittelwert der aufgespaltenen Schwingungsbande). Da im Natriumsalz sicher keine Chelatstruktur vorliegt, kann diese für die Neptuniumverbindung angenommen werden.

Das Kristallwasser im Pyridin-2-karbonsäurekomplex ist nach der Lage der H₂O- bzw. D₂O-Schwingungen am Zentralion koordinativ gebunden (Tabelle 2.2.2-2). Valenzschwingungen (ν_{OH}) des Wassers treten bei starken H-Brücken und Chelaten im Gebiet von 2600 - 3300 cm⁻¹ auf (SP64), H-O-H-Deformationsschwingungen um 1600 cm⁻¹ und H-O-Metall-Deformationsschwingungen im Wellenzahlgebiet 600 - 1100 cm⁻¹ (SI66). Wie Nakagawa (NASHI64) für d-Elektronenelemente fand, ist eine OH₂-rocking-, twisting- oder waaging-Schwingung um 600 cm⁻¹ charakteristisch für koordiniertes Wasser in Aquokomplexen. Die Wasserbanden wurden durch Vergleich der Spektren von NpO₂APS·2H₂O und NpO₂APS·2D₂O identifiziert (Abbildung 2.2.2-1).

TABELLE 2.2.2-2 Wellenzahlen (cm⁻¹) der H₂O- bzw. D₂O-Schwingung in NpO₂APS·2H₂O

Verbindung	$\nu_{OH(OD)}$	H-O-H-Deformationsschw.		
		D-O-D-	"	$\nu_{wag,rock, twist}$
NpO ₂ APS·2H ₂ O	3200 s	1650 w		675 w
NpO ₂ APS·2D ₂ O	2400 s	1212 w		-
ν_H/ν_D	1,33	1,36		-

s = stark, w = schwach

Die beiden höherfrequenten H₂O-Banden liegen bei 1650 und 675 cm⁻¹ und sind nur von geringer Intensität, und erstere wird nur in Spektren höherer Intensität von den starken Absorptionen der Karboxyl- und Ringschwingungen getrennt. Bei der wasserfreien Verbindung treten diese Banden und die ν_{OH} -Valenzschwingung bei 3200 cm⁻¹ nicht auf. Im D₂O-Komplex sind neue Banden bei 2400 cm⁻¹ und 1212 cm⁻¹ zu sehen (Abbildung 2.2.2-1). Die Bande des D₂O im niederfrequenten Bereich - die anstelle der nicht mehr vorhandenen H₂O-Schwingung zu erwarten ist - liegt unterhalb des angewandten Aufnahmebereiches. Nach dem theoretisch zu erwartenden ν_H/ν_D -Verhältnis von ca. $\sqrt{2}$ würde die Schwingungsfrequenz bei etwa 500 cm⁻¹ liegen. Das Verhältnis der höherfrequenten Schwingungen wurde mit $\nu_H/\nu_D = 1,33$ bzw. 1,36 gefunden.

Die hier aufgeführten Schwingungen des Wassers- außer der Valenzschwingung um 3000 cm⁻¹ - konnte bei den Thiophen-, Furan- und Pyridin-N-Oxid-karbonsäurekomplexen nicht zugeordnet werden und somit geben hier die IR-Spektren keine Information über eine H₂O-Koordination.

3. Stabilitätskonstanten von sechs- und fünfwertigen Actiniden mit heterocyclischen Karbonsäuren

3.1 Stabilitätskonstanten von U(VI) und Pu(VI) mit Thiophen- und Furan-2-karbonsäure

Die Stabilitätskonstanten von U(VI) und Pu(VI) mit HTCS und HFCS sind bei Uran potentiometrisch und bei Plutonium spektralphoto-metrisch bestimmt worden (Tabelle 3.1-1). Zur Berechnung dienten die Rechenprogramme AHRPOT1 und PHOTO4.

Ein β_3 wurde bei diesen Untersuchungen nicht gefunden, und man muß daher annehmen, daß Uran(VI) und Plutonium(VI) in Lösung nach folgendem Reaktionsschema mit den beiden Liganden HTCS und HFCS reagieren:

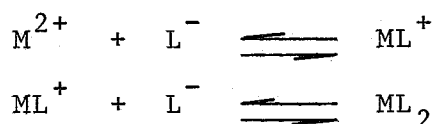
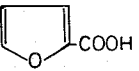
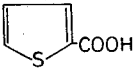


TABELLE 3.1-1 Stabilitätskonstanten der Systeme U(VI), Pu(VI)/HTCS/HFCS

LIGAND	M	$\mu = 0,1 (H, NaClO_4)$		$\mu = 1,0 (H, NaClO_4)$	
		$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$
	UO_2^{2+}	1,71±0,01	3,05±0,01	1,61±0,05	2,63±0,03
	PuO_2^{2+}	1,41±0,02	2,87±0,20	1,24±0,03	2,33±0,04
	UO_2^{2+}	1,91±0,01	3,49±0,01	1,82±0,04	3,20±0,04
	PuO_2^{2+}	1,70±0,02	2,95±0,10	1,57±0,01	2,69±0,03

3.1.1. Stabilitätskonstanten des sechswertigen Urans mit Thiophen- und Furan-2-karbonsäure

Potentiometrisch erfolgte die Bestimmung der Stabilitätskonstanten nach einer Methode von S. Ahrland (AR49). Dabei werden einmal von Mischungen einer Uranlösung mit einer partiell neutralisierten Karbonsäurelösung und zum anderen von analogen Mischungen einer reinen $NaClO_4$ -Lösung mit den gleichen Mengen Karbonsäure die pH-Werte gemessen. Aus der Differenz der H^+ -Ionenkonzentration ist es möglich, die Ligandenkonzentration CL und die Bildungsfunktion

\bar{n} (mittlere gebundene Ligandenanzahl pro Metallatom) nach den in Kapitel 7.3 angegebenen Beziehungen zu ermitteln. Hierbei erwies es sich als notwendig, die Hydrolyse des Uranylions zu berücksichtigen. Es ist eine binukleare Hydrolyse mit $\beta_{22} = 1,15 \cdot 10^{-6}$ (RU63) angenommen worden.

Die Stabilitätskonstanten ergeben sich aus der Definitionsgleichung für \bar{n} , die nach Umformung als Gerade dargestellt werden kann.

$$\frac{\bar{n}}{1 - \bar{n}} \cdot \frac{1}{CL} = \beta_1 + \beta_2 \cdot CL \cdot \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}}$$

β_1 und β_2 sind die erste und zweite Bruttostabilitätskonstante, CL ist die Konzentration der Ligandenanionen.

Die Berechnung von CL, \bar{n} , dem Ordinatenwert $\bar{n}/(1-\bar{n}) \cdot 1/CL$ und dem Abszissenwert $CL \cdot (2-\bar{n})/(1-\bar{n})$ für die grafische Darstellung ist mit dem dazu erstellten Rechenprogramm AHRPOT1 ausgeführt worden. AHRPOT1 liefert die Rechengrößen und zeichnet das gewünschte Diagramm.

Aus dem Achsenabschnitt ist β_1 und aus der Steigung der Geraden ist β_2 entnommen worden. In Abbildung 3.1.1-1 sind für das System U(VI)/HTCS Kurven mit und ohne Berücksichtigung der Hydrolyse eingezeichnet und man sieht deutlich, daß ohne die Korrektur keine Gerade resultiert. Für β_1 wird ein zu großer Wert vorgetäuscht.

In der Tabelle 3.1-1 sind die Stabilitätskonstanten und die Meß- und Rechengrößen im Anhang in Tabelle 3.1.1-1 und 3.1.1-2 angegeben.

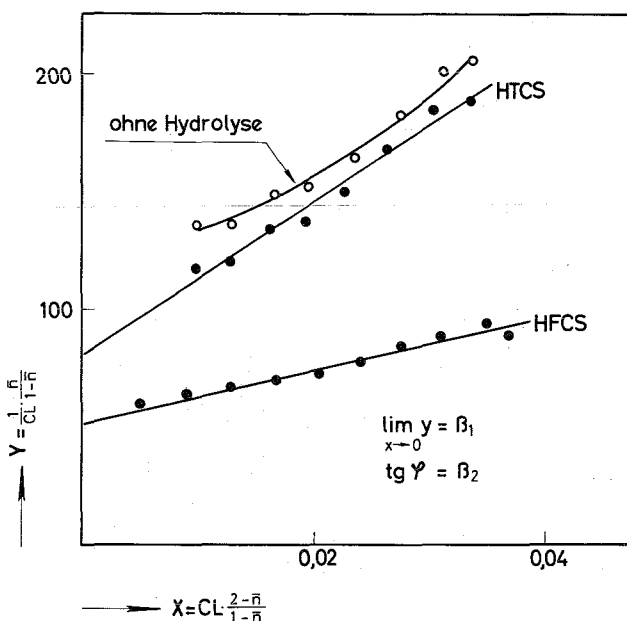


ABBILDUNG 3.1.1-1

Stabilitätskonstanten U(VI)/HTCS/HFCS bei $\mu = 0,1$

3.1.2. Stabilitätskonstanten des sechswertigen Plutoniums mit Thiophen- und Furan-2-karbonsäure

Das Plutonyl(VI)-Ion zeigt im Absorptionsspektrum bei 8305 Å eine intensive Bande mit geringer Halbwertsbreite. Bei Anwesenheit eines Komplexbildners verändert sich das Spektrum, die Plutonylbande nimmt ab und eine neue, bei höheren Wellenlängen gelegene Komplexbande tritt auf. In Abbildung 3.1.2-1 sieht man im ersten Spektrenausschnitt - System $\text{PuO}_2^{2+}/\text{HFCS}/\text{H}_2\text{O}$ - die freie Plutonylbande. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Extinktion der Plutonylbande ab und bei 8351 Å wächst der erste Komplexpeak an. Ab etwa $\text{pH} = 3,7$ ist eine zweite Komplexbande bei 8400 Å als Schulter sichtbar, ihre Maximumwellenlänge wurde durch eine Peakanalyse bestimmt.

Die Komplexbildung wird ab $\text{pH} = 4,5$ durch die Hydrolyse (siehe Kapitel 4) des Pu(VI) verdrängt und zwar nehmen Komplexbande und noch vorhandene Plutonylbande ab und eine Hydrolysebande tritt bei ca. 8450 Å auf. Sie liegt auch in komplexbildnerfreier Lösung an derselben Stelle. Dies deutet darauf hin, daß freies PuO_2^{2+} hydrolysiert und der bereits gebildete Komplex wieder dissoziiert; also das zur Hydrolyse verbrauchte PuO_2^{2+} wieder nachgebildet wird.

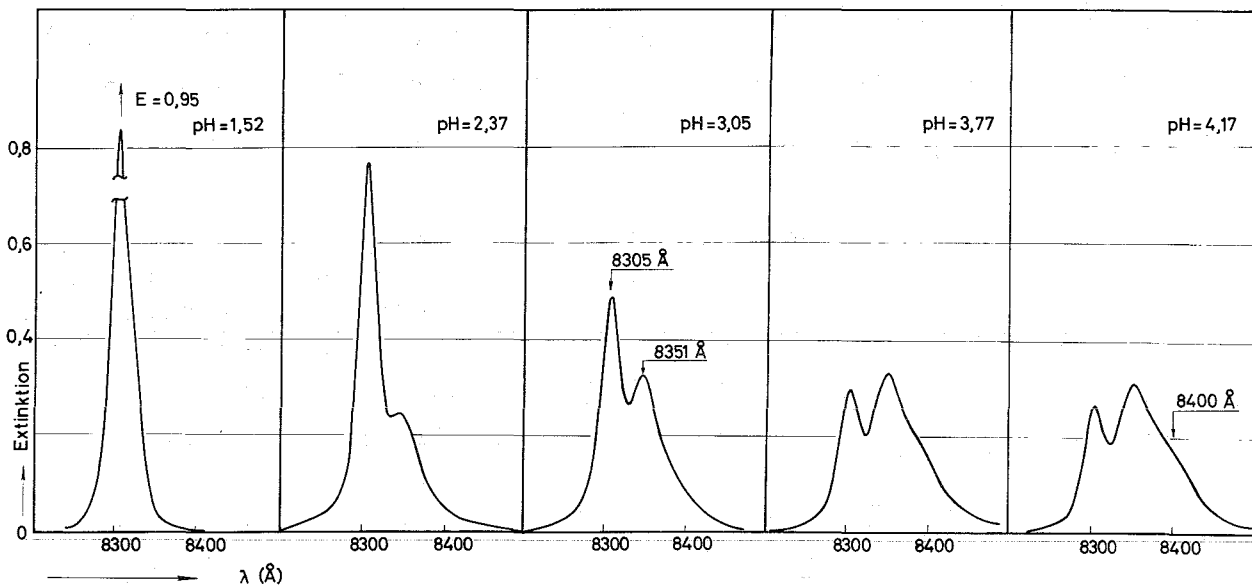
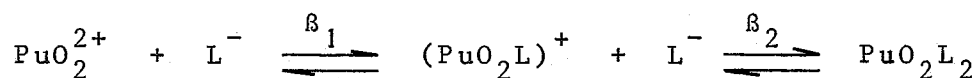


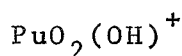
ABBILDUNG 3.1.2-1 Absorptionsspektren im System Pu(VI)/HFCS/H₂O

Es konkurrieren zwei Reaktionen, wobei die Hydrolyse ab $\text{pH} = 5,0$ vorherrscht. Die Komplexbildung kann nicht vollständig zum 1:2-Komplex führen, und die Konzentration von PuO_2L_2 steigt nur auf

einen kleinen Wert an und nimmt dann wieder ab. Eine 1:3-Komplexbildung mußte unter den in Lösung vorhandenen Bedingungen somit ausgeschlossen werden. Basische Komplexe sind ebenfalls auszuschließen, da keine ihnen zuzuordnende Absorptionsbande auftritt. Man kann also folgende Reaktionsschema annehmen:



$\beta_{\text{Hyd.}}$



Eine gleichartige Spektrenänderung tritt bei Anwesenheit von Thio-phen-2-karbonsäure auf.

Die Stabilitätskonstanten der 1:1- und 1:2-Komplexe wurden mit dem Rechenprogramm PHOTO4 (ESB68) berechnet. Die Spektren bis zu pH = 4 sind bei der Rechnung zu berücksichtigen, da bis zu diesem pH-Wert die Hydrolyse des Pu(VI) noch vernachlässigt werden kann. Das Rechenprogramm (Erläuterung siehe 7.4) liefert ein Diagramm Extinktion gegen pH, in dem die experimentellen Meßpunkte (Punkte) und die berechnete angegliche Kurve (durchgezogene Linie) eingezeichnet sind. Das Diagramm für Pu(VI)/HTCS/H₂O - Abbildung 3.1.2-2 - veranschaulicht die gute Übereinstimmung von Experiment und Rechnung.

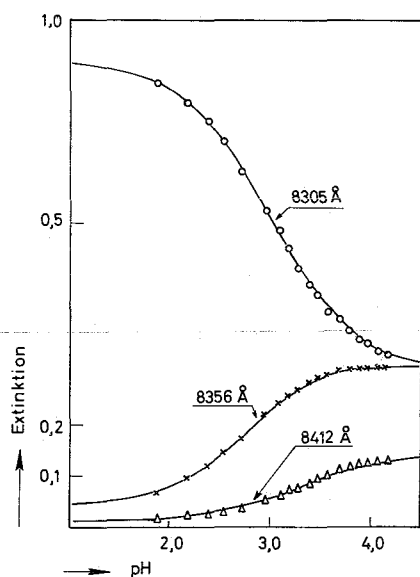


ABBILDUNG 3.1.2-2

Extinktionsverlauf der Plutonyl- und der beiden Komplexbanden im System Pu(VI)/HTCS/H₂O

Punkte : Meßergebnisse

Linien : berechnete Kurven

In Tabelle 3.1.2-1 sind die Wellenlängen der Banden, in Tabelle 3.1-1 die Stabilitätskonstanten und in Tabelle 3.1.2-2 (Anhang) die Meßdaten angegeben.

TABELLE 3.1.2-1

Absorbierendes Ion oder Molekül	Wellenlänge des Bandenmaximums in Å
PuO_2^{2+}	8305
$\text{PuO}_2(\text{TCS})^+$	8356
$\text{PuO}_2(\text{TCS})_2^{\frac{+}{2}}$	8412
$\text{PuO}_2(\text{FCS})^{\frac{+}{2}}$	8351
$\text{PuO}_2(\text{FCS})_2$	8400

3.2 Stabilitätskonstanten der Verbindungen des fünfwertigen Neptuniums mit heterocyclischen Säuren

Die Komplexgleichgewichte des fünfwertigen Neptuniums wurden anhand der von Komplexbildnern hervorgerufenen charakteristischen spektralen Veränderungen der 9805 Å-Bande untersucht.

Pyridin-2-karbonsäuren (HAPS, HAPSNO) erzeugen in Neptunium(V)-Lösungen zwei Chelatbanden, welche ≈ 60 bzw. ≈ 140 Å von der nicht komplexierten NpO_2^+ -Bande zum längerwelligen Spektralbereich hin auftreten und bis etwa zu deren Anfangsextinktion anwachsen (Abbildung 3.2.1-1). Die Banden gehören zum 1:1- bzw. zum 1:2-Komplex.

Pyridin-3- und -4-karbonsäure (HNIC, HINIC) und 6-Methyl-pyridin-2-karbonsäure zeigen keine neuen von der freien NpO_2^+ -Bande getrennten Banden, sondern nur eine Abnahme und Verschiebung der Neptunylbande und eine Verbreiterung derselben auf der längerwelligen Seite. Wie die Auswertung zeigt, entstehen mit diesen Liganden ein Hydrogen- und ein 1:1-Komplex (NpO_2HL^+ , NpO_2L^0).

Bei Thiophen- und Furan-2-karbonsäure nimmt die Extinktion der Neptunylbande ab und eine kleine Verbreiterung zeigt sich (Abbildung 3.2.1-3), was mit einem 1:1-Komplex gedeutet wird.

Pyridylelessigsäure verhält sich wie die Pyridin-2-karbonsäuren, jedoch ist der dort auftretenden 1:1- und 1:2-Chelatbildung noch eine Hydrogenkomplexbildung vorgelagert. Pyridyliminodiessigsäure und deren 6-Methyl-Derivat zeigen Chelatbanden, die ca. 80-100 Å von der Neptunylbande entfernt liegen. Sie sind einem 1:1-Chelat zuzuordnen. Bei niedrigerem pH-Wert bilden die Liganden mit 2 koordinationsfähigen Stickstoffen einen Hydrogenkomplex $\text{NpO}_2(\text{HL})^0$ kleiner Stabilitätskonstante.

Die Absorptionsmaxima der einzelnen Komplexbanden oder die durch Spektrenanalyse festgelegten Maxima der nicht getrennten Banden sowie die ihnen zugeordneten Komplexe sind in Tabelle 3.2-1 und die Stabilitätskonstanten in Tabelle 3.2-2 zusammengestellt. Für den Hydrogenkomplex MHL gibt es keine eigene Absorption, sondern nur eine vorgelagerte Abnahme der Neptunylextinktion (s. Abbildung 3.2.2-1).

TABELLE 3.2-1 Verbindungstypen und Lage der Absorptionsmaxima (Å) der heterocyclischen Karbonsäurekomplexe des Np(V)

Ligand	MHL	ML	ML ₂	Wellenlänge in Å	
				ML	ML ₂
HAPS		+	+	9861	9932
HAPSNO		+	+	9873	9941
HNIC	+	+		9859	-
HINIC	+	+		9880	-
HMAPS	+	+		9851	-
HTCS		+		9866	-
HFCS		+		9853	-
HAPES	+	+	+	9871	9933
H ₂ PIDES	+	+		9897	-
H ₂ MPIDES	+	+		9904	-

M = NpO_2^+

Die Stabilitätskonstanten ließen sich mit den Extinktionen der verschiedenen Banden mit dem Rechenprogramm PHOTO4 (s. Kapitel 7.4) berechnen, und es ergaben sich die Werte in Tabelle 3.2-2.

TABELLE 3.2-2 Stabilitätskonstanten der Neptunium(V)-Komplexe

Ligand	Ionenstärke	$\lg \beta_{HL}$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$
HAPS	0,1	-	$3,59 \pm 0,01$	$6,54 \pm 0,02$
	1,0	-	$3,55 \pm 0,01$	$6,34 \pm 0,01$
HAPSNO	0,1	-	$1,94 \pm 0,02$	$2,96 \pm 0,03$
	1,0	-	$2,03 \pm 0,01$	$3,05 \pm 0,02$
HNIC	1,0	+	$1,29 \pm 0,06$	-
HINIC	1,0	+	$1,63 \pm 0,05$	-
HMAPS	1,0	0,7*	$1,41 \pm 0,06$	-
HTCS	1,0	-	$\approx 0,5$	-
HFCS	1,0	-	≈ 0	-
HAPES	0,1	+	$1,58 \pm 0,04$	-
	1,0	0,0	$1,30 \pm 0,01$	$1,72 \pm 0,03$
H ₂ PIDES	0,1	$1,78 \pm 0,20$	$5,86 \pm 0,06$	-
	1,0	$1,65 \pm 0,12$	$5,72 \pm 0,03$	-
H ₂ MPIDES	0,1	$2,48 \pm 0,03$	$5,54 \pm 0,05$	-
	1,0	$2,61 \pm 0,02$	$5,43 \pm 0,05$	-

+ in der Größenordnung von $\approx 0,5$

* grafisch ausgewertet

3.2.1. Komplexbildung der HAPS, HAPSNO, HFCS und HTCS mit Np(V)

Pyridin-2-karbonsäure

Das Absorptionsspektrum einer perchlorsauren Np(V)-Lösung, welche HAPS enthält, verändert sich mit steigendem pH-Wert (Abbildung 3.2.1-1). Es treten zwei neue Banden auf (Tabelle 3.2-2) und die Übereinanderzeichnung der Spektren bei verschiedenem pH-Wert zeigt zwei isosbestische Punkte, letzteres weist auf die Bildung von zwei Verbindungen hin.

Die beiden neuen Banden wurden den gebildeten Verbindungen NpO_2APS und $NpO_2(APS)_2^-$ zugeordnet. Eine Anlagerung eines dritten Ligandenmoleküls konnte nicht festgestellt werden, denn das Spektrum einer Lösung mit extrem hoher Ligandenkonzentration (800 mMol/L HAPS, zur Hälfte neutralisiert, 2 mMol/L NpO_2^+) deckt sich mit dem

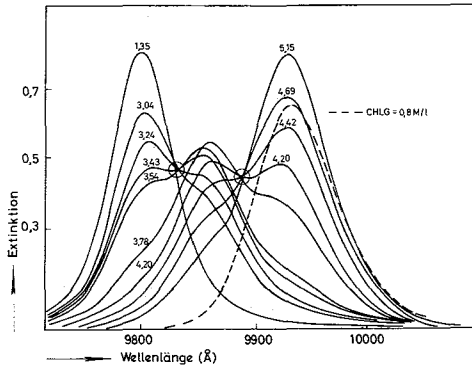


ABBILDUNG 3.2.1-1

Absorptionsspektren des Systems Np(V)/HAPS/H₂O bei verschiedenem pH

des vollständig gebildeten 1:2-Chelates (gestrichelte Kurve in Abbildung 3.2.1-1).

Ein analoges Verhalten zeigt der Ligand HAPSNO, allerdings ist die zweite Chelatbande nur bei höherer Ligandenkonzentration deutlich zu sehen.

Die Berechnung mit Hilfe des Programmes PHOTO4 geschah unter Annahme des folgenden Reaktionsschemas und ergab mit den Meßdaten gute Übereinstimmung:

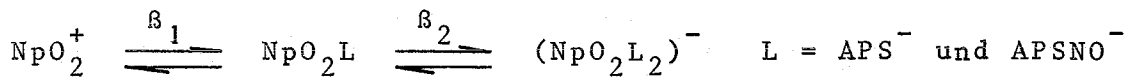


Abbildung 3.2.1-2 zeigt am Beispiel der Pyridin-2-karbonsäurekomplexe die Deckung der Meßpunkte mit den berechneten Extinktionskurven.

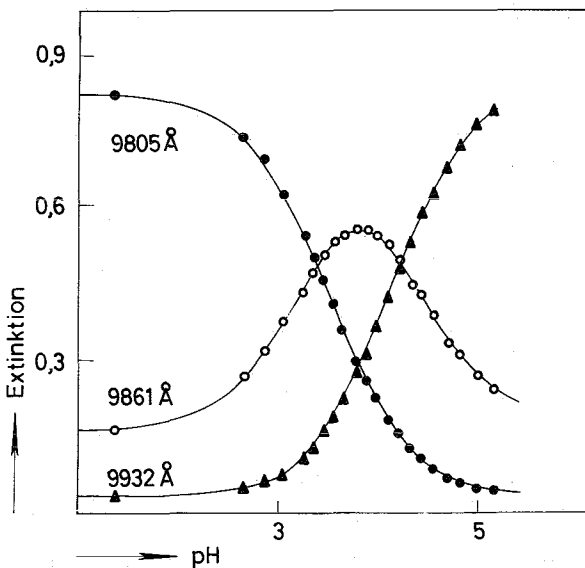


ABBILDUNG 3.2.1-2

Extinktionskurven im System Np(V)/HAPS

Punkte : Meßdaten

Kurven : berechnet

Furan- und Thiophen-2-karbonsäure
.....

Diese beiden Liganden beeinflussen in perchlorsaurer Lösung nur sehr wenig das Neptunyl(V)-Spektrum. Die Np(V)-Bande nimmt bei steigendem pH etwas ab und eine schwache Verbreiterung der Bande tritt auf (Abbildung 3.2.1-3).

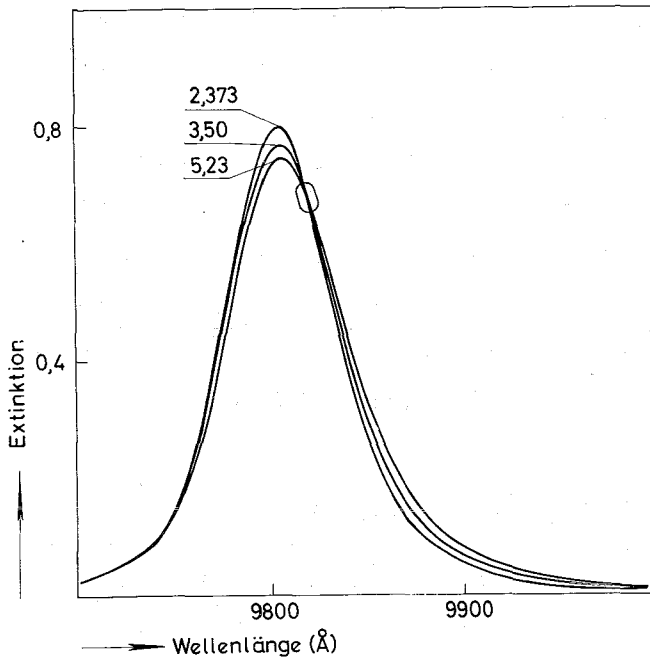


ABBILDUNG 3.2.1-3

Absorptionsspektren des Systems Np(V)/HTCS $\mu = 1,0$

Der isosbestische Punkt (Abbildung 3.2.1-3) weist auf die Bildung einer Verbindung hin, und es konnte mit dem Reaktionsschema



die Stabilitätskonstante β_1 ermittelt werden, deren Wert $\beta_1 \approx 3$ für HTCS und $\beta_1 \approx 1$ für HFCS ist (Tabelle 3.2-2). Der berechnete Extinktionsverlauf (durchgezogene Kurve) deckt sich mit den experimentellen Punkten (Abbildung 3.2.1-4).

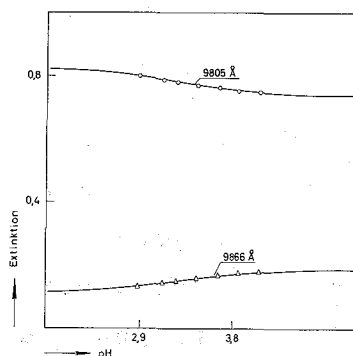


ABBILDUNG 3.2.1-4

Extinktionskurven im System Np(V)/HTCS $\mu = 1,0$

Punkte : Meßergebnisse

Kurven : berechnet

Die Meßdaten sind in Tabelle 3.2.1-2 im Anhang angegeben.

3.2.2. Komplexbildung von Np(V) mit HMAPS, HN₂C, HIN₂C

Die Extinktionsabnahme der Neptunyl(V)-Bande erfolgte bei Anwesenheit von Pyridin-3- und -4-karbonsäure und 6-Methyl-Pyridin-2-karbonsäure in zwei Stufen (Abbildung 3.2.2-1). Die zweistufige Abnahme der Neptunylextinktion wird bei den anderen heterocyclischen Säuren außer bei HAPES nicht gefunden, sie bedeutet, daß mit ansteigendem pH zwei Komplexreaktionen ablaufen. Oberhalb pH 4 bildet sich, wie die präparativen Versuche zeigen, der 1:1-Komplex, die vorgelagerte Reaktion konnte mit der Bildung eines Hydrogenkomplexes gedeutet werden. Das gleiche Verhalten dieser Liganden tritt bei Plutonium(VI) auf; auch dort bilden sich Hydrogenkomplexe und zwar etwas stärker ausgeprägt (R069).

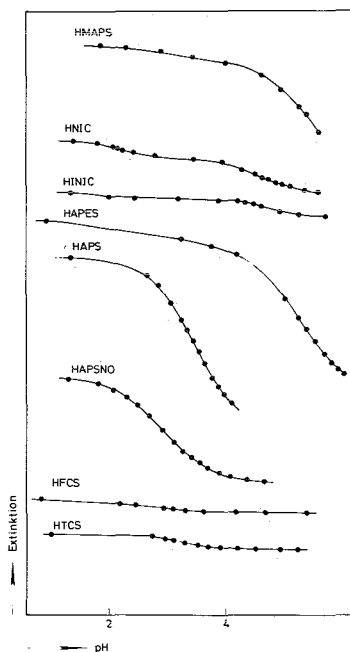


ABBILDUNG 3.2.2-1

Extinktion der 9805 Å-Neptunylbande bei Anwesenheit verschiedener Liganden

Die Hydrogenstabilitätskonstanten β_{HL} (Tabelle 3.2-2) wurden auf grafischem Wege unter Verwendung der Meßpunkte niederen pH-Wertes ermittelt. Mit PHOTO4 konnten keine befriedigenden Ergebnisse erhalten werden. Die Meßpunkte wurden entsprechend der umgeformten Extinktionsgleichung (s. Kapitel 7.5) aufgetragen und β_{HL} aus der Steigung der erhaltenen Geraden berechnet.

$$\frac{\epsilon_M - E/CMG}{CHL} = \beta_{HL} \cdot E/CMG - \epsilon_1 \cdot \beta_{HL}$$

Abbildung 3.2.2-2 zeigt eine solche Auswertung für das System Np(V)/HMAPS.

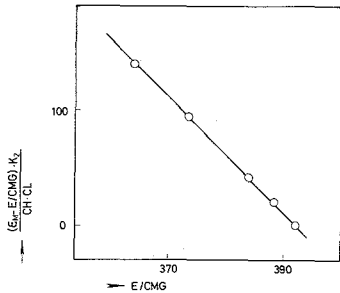


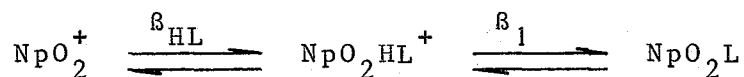
ABBILDUNG 3.2.2-2

Grafische Bestimmung von β_{HL} im System Np(V)/HMAPS

Bei HNIC und HINIC ergab sich keine befriedigende Linearität der grafischen Darstellung. Die β_{HL} -Werte sind jedoch von gleicher Größenordnung wie bei HMAPS.

Der zweiten Extinktionsstufe wurde eine 1:1-Komplexbildung zugeordnet und deren Stabilitätskonstante mit PHOTO4 berechnet (Tabelle 3.2-2). Die spektralen Daten finden sich in Tabelle 3.2.2-1 im Anhang.

Die drei Liganden HMAPS, HNIC und HINIC reagieren nach den gefundenen Ergebnissen mit folgendem Reaktionsschema:



3.2.3. Komplexbildung von Np(V) mit HAPES, H₂PIDES, H₂MPIDES

Pyridyl-2-essigsäure

Bei Ionenstärke 0,1 zeigt das Absorptionsspektrum (Abbildung 3.2.3-1) nur eine neue Komplexbande bei 9871 Å, während bei höherer Ligandenkonzentration (Ionenstärke 1,0) noch eine weitere Bande bei 9933 Å auftritt, die bis pH ≈ 7 nur als Schulter zu sehen ist. Bei pH ≈ 7,4 tritt eine Fällung auf, die sich jedoch bei Anwesenheit von einem Überschuß an Ligand nach längerer Reaktionszeit wieder auflöst. Das Spektrum dieser Lösung zeigt dann die vollständige ausgebildete Bande bei 9933 Å. Wie schon bei den präparativen Versuchen zur Darstel-

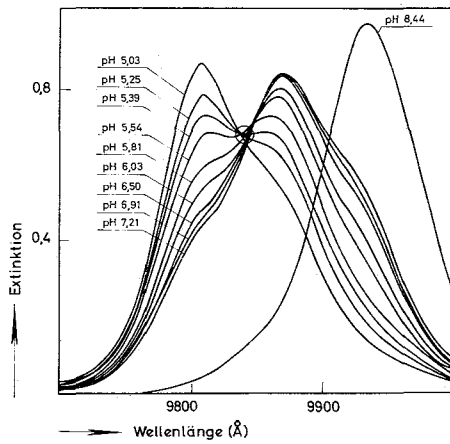


ABBILDUNG 3.2.3-1

Absorptionsspektren des Systems Np(V)/HAPES bei $\mu = 1,0$

lung der Np(V)-Pyridinkarbonate erwähnt, neigen Np(V)-Ligand-Lösungen zu starker Übersättigung und die 1:1-Verbindungen fallen nur langsam aus. Die Niederschlagsbildung ist mit dem Ausfallen von NpO_2APES und das Wiederauflösen mit der Bildung des 1:2-Komplexanions zu erklären.

Die Spektren oberhalb $\text{pH} = 7$ wurden zur rechnerischen Auswertung nicht herangezogen, da sich unter den Handschuhboxbedingungen während der langen Reaktionsdauer (ein Tag) die Gesamtkonzentration an Metall und Ligand durch Verdunstung veränderten.

Die Berechnungen mit PHOT04 (Abbildung 3.2.3-2) ergaben bei $\mu = 1,0$ eine 1:1- und 1:2-Komplexbildung, der noch eine Hydrogenkomplexbildung (β -Werte in Tabelle 3.2-2) vorgelagert ist. Letztere konnte hier von PHOT04 mit relativ guter Genauigkeit berechnet werden. Bei Ionenstärke 0,1 konnte infolge der erforderlichen niedrigen Ligandenkonzentration nur ein ungefährender Wert der Stabilitäts-

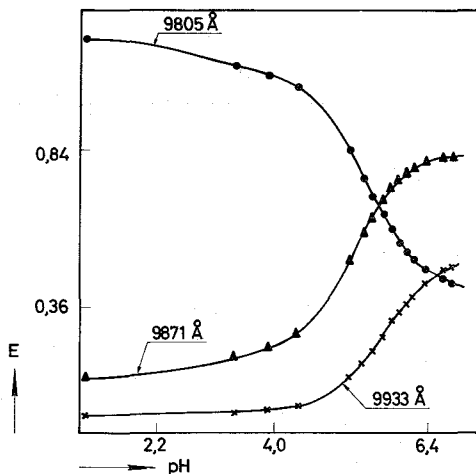


ABBILDUNG 3.2.3-2

Extinktionsverlauf im System Np(V)/HAPES/H₂O $\mu = 1,0$

Punkte : Meßergebnisse

Linie : berechnete Kurve

konstanten der Hydrogenkomplexe erhalten werden, jedoch es besteht ein eindeutiger Hinweis auf ihre Existenz. Die Bildung der 1:2-Verbindung ist nur bei hoher Ligandenkonzentration zu bemerken und daher konnte bei Ionenstärke 0,1 (CHLG = 20 mM/l, CMG = 2,2 mM/l) keine 1:2-Komplexbildung festgestellt werden.

Pyridyl-2- und 6-Methyl-pyridyl-2-iminodiessigsäure

Im Absorptionsspektrum des Neptunylions ergeben sich bei Anwesenheit von H₂PIDES die in Abbildung 3.2.3-2 gezeigten Veränderungen. Eine neue Bande tritt bei 9900 Å auf (Tabelle 3.2-1). Bis etwa pH = 7 wächst diese Bande unter Abnahme der Neptunylextinktion an.

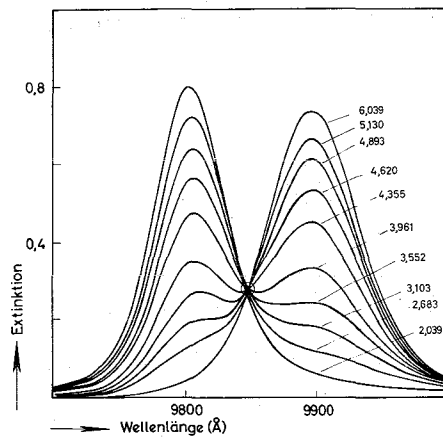
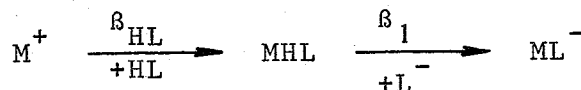


ABBILDUNG 3.2.3-2

Absorptionsspektren im System
Np(V)/H₂PIDES

Die Extinktion bleibt dann bis pH ≈ 8,5 konstant, um schließlich mit weiter steigendem pH etwas abzunehmen. Dafür erscheint eine schwache Schulter bei ca. 9970 Å. Bei pH ≈ 11,5 tritt eine weißliche Fällung ein, deren Zusammensetzung sich als Neptuniumhydroxid herausstellte. Analog verhält sich H₂MPIDES.

Die rechnerische Auswertung (PHOTO4) der Meßdaten erfolgte entsprechend dem Reaktionsschema:



Die Stabilitätskonstanten β_{HL} und β_1 (Tabelle 3.2-2) ergeben sich eindeutig aus den Daten bis $\text{pH} = 7$. Eine Weiterreaktion des 1:1-Chelates, welche durch die schwache, im pH-Gebiet von 9 bis 11,5 auftretende Bande angedeutet wird, konnte aus den Rechnungen nicht ermittelt werden. Als weiterer Reaktionsschritt wurde eine Anlagerung eines Hydroxylions an das 1:1-Chelat angenommen. Eine solche Chelathydrolyse ist z.B. auch bei N- β -Hydroxyäthyliminodiessigsäure gefunden worden (EW69). Die schwach auftretende Bande könnte ebenso auf eine 1:2-Verbindung hinweisen, da es räumlich möglich ist - wie Kalottenmodellbetrachtungen zeigen - einen zweiten Liganden an das Neptunyl(V) anzulagern. Die Bande entsteht jedoch in einem pH-Gebiet, indem die Assoziation weiterer Ligandenanionen wenig wahrscheinlich ist, da deren Konzentration in diesem Gebiet nicht mehr zunimmt.

In den Tabellen 3.2.3-1,2 im Anhang sind die Meßergebnisse aufgeführt.

3.3 Interpretation der Stabilitätskonstanten

Von J. Bjerrum (B46) wurde eine lineare Beziehung zwischen den $\lg \beta$ und den pK -Werten einer Serie von 1:1-Komplexen eines Metallions angegeben:

$$\lg \beta = a \cdot \text{pK} + b$$

wobei a und b Konstanten sind.

Bei gleichartigen Bindungsverhältnissen der Liganden erhält man nach dieser Gleichung eine lineare Abhängigkeit der Stabilitätskonstanten von den Dissoziationskonstanten. Diese Regel ist von Calvin und Martell (MACA53) und Schwarzenbach (SASS55) diskutiert und für eine Vielzahl von Beispielen bestätigt worden. Abweichungen von der Linearität fand J.G. Jones et al. (JPTW58).

Thiophen- und Furankarbonsäurekomplexe des U(VI) und Pu(VI)

Die $\lg \beta_1$ -Werte der Thiophen- und Furankarbonsäure liegen auf der Geraden, die durch Monochloressigsäure (AR49) und Essigsäure (MINU67)

mitbestimmt ist (Abbildung 3.3-1).

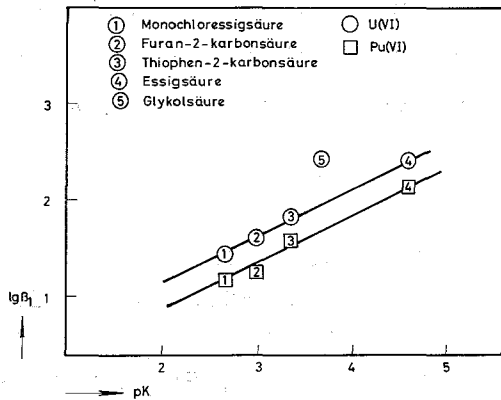


ABBILDUNG 3.3-1

$\lg \beta = f(pK)$ -Diagramm für U(VI) und Pu(VI)-Komplexe

Die Steigung a ist für die Uran(VI) und Plutonium(VI)-Komplexe von gleicher Größe $a = 0,47$. Nur der Achsenabschnitt b ist bei Uran(VI)-Komplexen größer: $b = 0,16$ gegenüber $b = -0,08$ bei Pu(VI), d.h., das U(VI) stabilere Komplexe als Pu(VI) bildet.

Der $\lg \beta_1$ -Wert des Uran(VI)-Glykolates liegt eindeutig über der Geraden. Für diese Verbindung konnte Larsson (LA65) eine Koordination des OH^- -Ions und der Carboxylgruppe aus dem IR-Spektrum nachweisen und somit ist die größere Stabilität dieser Verbindung (Chelatbindung) erklärt.

Aus der Lage der $\lg \beta_1$ -Werte der Thiophen- und Furankarbonsäurekomplexe ist zu folgern, daß diese Liganden nur über die Carboxylgruppe und nicht über eine zusätzliche Koordination über den Schwefel bzw. Sauerstoff an das Uran(VI) gebunden sind. Es handelt sich also um Komplexe und nicht um Chelate. Eine ähnliche Gerade erhält man mit der zweiten Stabilitätskonstanten β_2 . Diese Konstitution wird durch die Befunde der IR-Spektren (Kapitel 2.1.4) bestätigt.

Neptunium(V)-Komplexe

Aus dem $\lg \beta/pK$ -Diagramm (Abbildung 3.3-2) können verschiedene Arten von Komplexen unterschieden werden: 1.) Pyridin-2-karbonsäure bildet vermutlich Fünfringchelate, da der $\lg \beta$ -Wert des Neptuniumkomplexes eine gute Linearität mit denen der 8-Hydroxychinolinkomplexe zeigt. 2.) HAPSNO und Acetylacetonkomplexe, die als Sechsringchelate anzusehen sind, 3.) Komplexe der Säuren mit O und S Heteroatom, denen

man einzähnige Koordination zuschreiben kann, weil deren $\lg \beta$ -Werte mit dem des Essigsäurekomplexes eine Gerade bilden. Die Liganden 3,4,5 und 8 sind nach diesem Diagramm auch als einfache Komplexe einzustufen. Pyridin-3- und -4-karbonsäurekomplexe weichen etwas von der Geraden ab und es können andere Bindungsverhältnisse vorliegen.

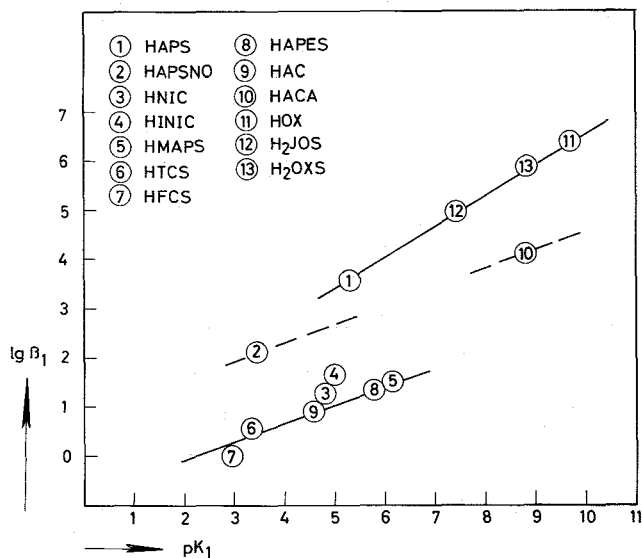


ABBILDUNG 3.3-2

$\lg \beta = f(pK)$ -Diagramm für Np(V)-Komplexe

- HAC : Essigsäure (STOE68)
- HACA : Acetylaceton (SCHR68)
- HOX : 8-Hydroxychinolin (SHE65)
- H₂JOS : 7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure (SHE65)
- H₂OXS : 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäure (SHE65)

Pyridin-2-iminodiessigsäure- und 6-Methyl-Pyridin-2-iminodiessigsäure-Chelate des Np(V)

Die $\lg \beta_{HL}$ -Werte der Hydrogenkomplexe der H₂PIDES und H₂MPIDES mit Np(V) bilden mit dem $\lg \beta_{HL}$ des Iminodiessigsäurehydrogenkomplexes bzw. des Methyliminodiessigsäurehydrogenkomplexes (UW68) eine Gerade (Abbildung 3.3-3). Anzunehmen ist daher, daß gleichartige Bindung vorliegt.

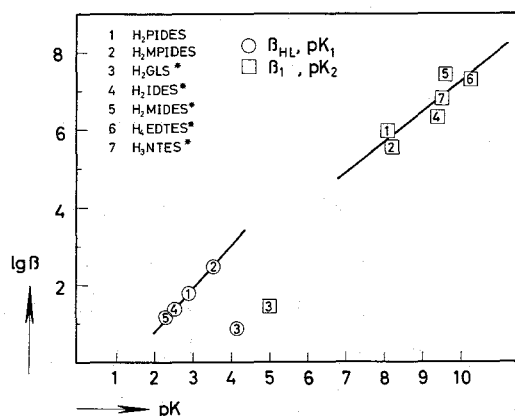


ABBILDUNG 3.3-3

$\lg \beta - pK_1$ -Diagramm bei Np(V)-zweibasige Aminokarbonsäuren

- H₂GLS : Glutarsäure (UW68)
- H₂IDES : Iminodiessigsäure (UW68)
- H₂MIDES : Methyliminodiessigsäure (UW68)
- H₄EDTES : Äthylendiamintetraessigsäure (UW68)
- H₃NTES : Nitrilotriessigsäure (UW68)

Da Iminodiessigsäure einen Hydrogenkomplex von nahezu gleicher Stabilität wie Glutarsäure einen 1:1-Komplex (Abbildung 3.3-3) mit $Np(V)$ eingeht, wurde von UW68 angenommen, daß im Hydrogenkomplex die beiden Karboxylgruppen der Iminodiessigsäure gebunden sind und der Stickstoff protonisiert ist.

Wie aus dem Diagramm hervorgeht, sind die Bindungsarten der Liganden 1 - 5 im Hydrogenkomplex von ähnlicher Art, jedoch von der des Glutarsäurechelats verschieden. Anzunehmen ist, daß der Iminstickstoff nicht unbeteiligt bei der Koordination ist. Dagegen kann eine Beteiligung des Ringstickstoffs ausgeschlossen werden, wie auch bei den 1:1-Chelaten aus der Lage der Stabilitätskonstanten ersichtlich ist. Denn dort bilden die $\lg \beta_1$ -Werte der H_2PIDES und $H_2MPIDES$ nicht nur mit den beiden Liganden H_2IDES und H_2MIDES , sondern auch mit dem $\lg \beta_1$ der Äthylendiamintetraessigsäure eine Gerade. Letzterer Ligand verfügt ebenso über zwei koordinationsfähige Stickstoffatome und von diesen wird nur eines gebunden (UW68).

Daß zwei getrennte Geraden für Hydrogen- und 1:1-Chelate resultieren, deutet auf verschiedene Konstitution.

Eine Bestätigung dieser Konstitutionshinweise z.B. durch IR-Schwingungsspektren ist jedoch nicht vorhanden.

4. Plutonium(VI)-Hydrolyse

Die Hydrolyse des sechswertigen Plutoniums ist von verschiedenen Autoren untersucht worden (OC44, KNPZ60, KD46, KD54). Bei den Berechnungen der Hydrolysekonstanten wurde bei den genannten Autoren keine polymere Hydrolyse berücksichtigt und die erhaltenen Werte zeigen keine Übereinstimmung (Tabelle 4.-1).

TABELLE 4.-1 Publizierte Hydrolysekonstanten

Reaktion ($M = \text{PuO}_2^{2+}$)	Hydrolysekonstante	Literatur
$M^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{MOH})^+ + \text{H}^+$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	OC44
	$4,7 \cdot 10^{-4}$	KNPZ60
$(\text{MOH})^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$	$1,95 \cdot 10^{-6}$	KD46
	$(9+1) \cdot 10^{-5}$	KNPZ60
$\text{M}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$	$2 \cdot 10^{-10}$	KD54

Spektralphotometrisch wurde erneut die Hydrolyse untersucht, um die in Lösung von Pu(VI) und HTCS oder HFCS ab etwa pH = 4,5 auftretenden Banden ($\lambda > 8450 \text{ \AA}$) eindeutig der Hydrolyse zuordnen zu können, bzw. von Banden des 1:3-Komplexes zu unterscheiden.

Das Absorptionsspektrum einer wäßrigen, HClO_4 -haltigen Plutonyl(VI)-Lösung verändert sich bei steigendem pH in der Weise, daß ab etwa pH = 4,5 eine neue Bande bei 8450 \AA anwächst und die Plutonylbande (8305 \AA) stark abnimmt. Ab etwa pH 6 tritt noch eine weitere Hydrolysenbande bei etwa 8600 \AA auf. In stark alkalischen Lösungen ist diese zweite Bande zur höherwelligen Seite noch stark verbreitert und eine Schulter wird angedeutet (Abbildung 4.-1).

Das Spektrum ändert sich auch im UV-Bereich (Abbildung 4.-2). Dort steigt die Extinktion gleichmäßig an und eine getrennte neue Absorptionsbande zeigt sich bei 3900 \AA .

Die neu entstehenden Absorptionsbanden haben kein festliegendes pH-unabhängiges Maximum; die Wellenlänge des Maximums wandert bei der ersten Bande (um 8500 \AA) um etwa 80 \AA zu höheren Wellenlängen im pH-Bereich von 4,5 - 11,0 (Abbildung 4.-3). Die Wellenlänge des Maximums der zweiten Bande ($\approx 8600 \text{ \AA}$) steigt von 8600 bei pH = 7 auf 8640 \AA bei pH = 11 (Abbildung 4.-3). Vor pH = 7 ist das

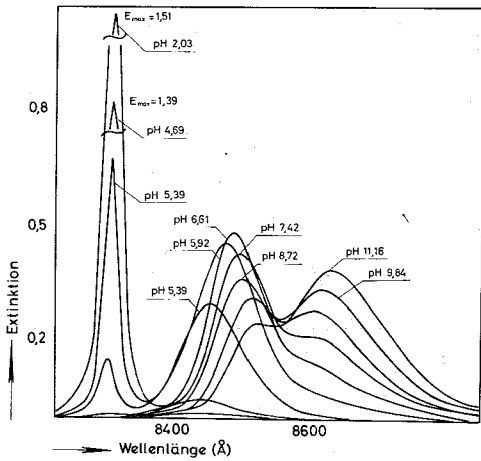


ABBILDUNG 4.-1

Absorptionsspektren im System $PuO_2^{++}/H_2O/NaClO_4$: IR-Bereich

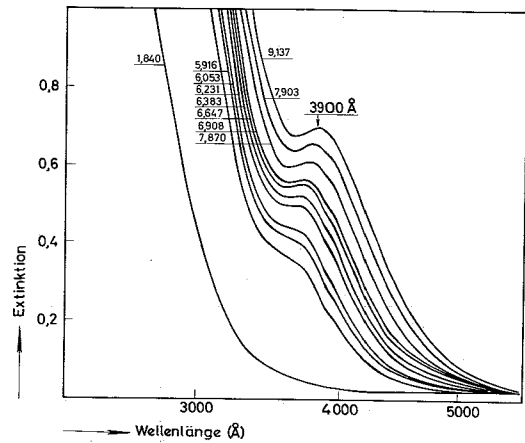


ABBILDUNG 4.-2

Absorptionsspektren im System $PuO_2^{++}/H_2O/NaClO_4$: UV-Bereich

Maximum dieser Bande nicht genau festlegbar, da diese Bande mit der bei 8500 Å überlagert. Ebenso verlagert sich das Maximum im UV-Bereich.

Diese Verlagerung der Hydrolysenbandenmaxima wurde auf das Entstehen von mindestens je zwei absorbierenden Species zurückgeführt, die sich nach- bzw. nebeneinander bilden. Daß gleichmäßig nebeneinander Verbindungen entstehen müssen, wird durch Abbildung 4.-3 angedeutet, in der im pH-Bereich 7 - 8,7 die Maximumwellenlänge der beiden IR-Banden linear und einander parallel ansteigen. Die Abnahme der maximalen Extinktion verläuft in diesem Bereich linear abfallend für Bande 1 und linear ansteigend für Bande 2 (Abbildung 4.-4).

Bemerkenswert ist noch, daß die Steigung des abfallenden geradlinigen Teils der Extinktionskurve der ersten Bande etwa die Hälfte der Steigung der ansteigenden Gerade des Extinktionsverlaufs der zweiten Bande beträgt.

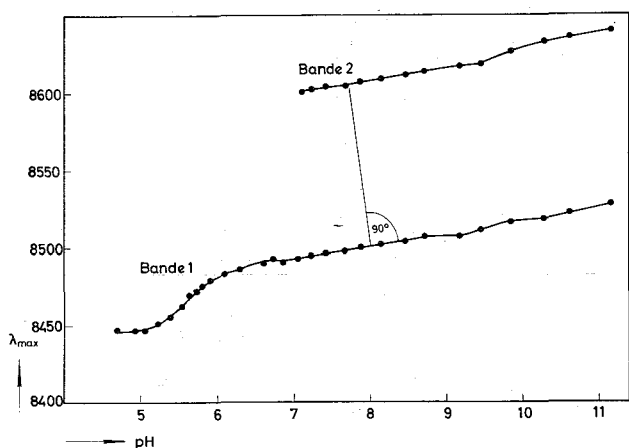


ABBILDUNG 4.-3

Wellenlänge des Maximums der beiden IR-Hydrolysebanden des Pu(VI) in Abhängigkeit vom pH-Wert

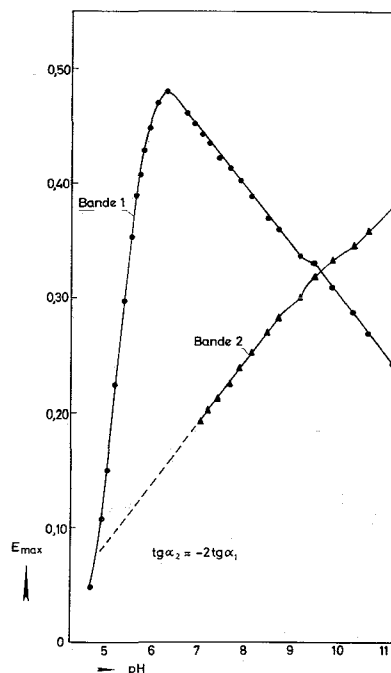
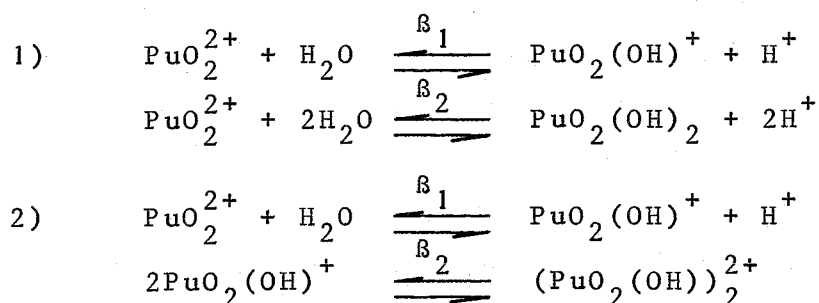


ABBILDUNG 4.-4

Maximumsextinktionsverlauf der ersten und zweiten Hydrolysenbande des PuO_2^{2+}

Zur Auswertung der ersten Hydrolysebande der Absorptionsspektren, die für verschiedene Gesamtplutoniumkonzentrationen (0,9 - 2,7 mM/l) aufgenommen wurden, sind für die Extinktionsdaten bis pH = 6,5 folgende Reaktionsschemata angenommen worden:



Die Extinktionen wurden bei 8450 Å und 8488 Å abgelesen (Tabelle 4.-3 im Anhang). Das sind diejenigen Wellenlängen, die man den Maxima von zwei Peaks zuordnen kann, wenn man annimmt, daß die erste Hydrolysebande aus zwei Absorptionspeaks besteht. Ohne Berücksichtigung der zweiten Bande, den Spektren ab etwa pH = 6 - 7, sind mit dem Rechenprogramm PHOTO4, das Unterprogramme ANFUNS für die beiden angegebenen Reaktionsschemata enthielt, Stabilitätskonstanten berechnet worden (Tabelle 4.-2). Die Rechnungen mit den

Extinktionsdaten des UV-Teiles des Spektrums (3900 Å) führten zu nicht brauchbaren Ergebnissen, da zu große Abweichungen von Meßwerten und errechneten Werten erhalten wurden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in diesem Bereich des Spektrums keine strenge Gültigkeit des Bouger-Lambert-Beerschen-Gesetzes vorliegt. Die Plutonyl(VI)-Bande bei 8305 Å gehorcht jedoch streng dieser Gesetzmäßigkeit (ESB68).

Wie aus Tabelle 4.-2 zu ersehen ist, ergeben sich bei den Rechnungen bis pH ≈ 7 nur für das monomere Reaktionsschema (1) gut übereinstimmende Stabilitätskonstanten (Abbildung 4.-5). Die mittlere Abweichung der Einzelwerte ist bei Annahme des Reaktionsschemas (2) sehr viel größer als bei monomerer Berechnung oder man erhält gar keine Minimalisierung.

TABELLE 4.-2 Stabilitätskonstantenberechnungen der Plutoniumhydrolyse

Reaktionsschema (1) (Monomere Hydrolyse)						
CMG (mM/l)	μ	IR/UV	RFQS* · 10 ⁻²	Maximaler pH-Wert	β ₁ · 10 ⁻⁶	β ₂ · 10 ⁻¹¹
0,958	0,1	IR	0,668	6,71	1,804+0,191	0,913+0,081
1,441	0,1	IR	1,623	6,91	2,726+0,247	0,945+0,128
1,441	0,1	UV	2,250	6,91	5,793+0,845	0,427+0,129
1,640	1,0	IR	0,873	6,35	1,361+0,271	2,028+0,266
1,762	0,1	IR	0,983	6,32	1,400+0,155	1,874+0,112
2,523	0,1	IR	4,923	7,54	2,360+0,482	1,590+0,287
2,523	0,1	IR	1,170	6,0	1,973+0,153	2,327+0,153
2,523	0,1	UV	4,836	6,96	3,535+0,263	1,098+0,146
2,721	0,1	IR	2,014	6,62	1,468+0,216	2,321+0,169
2,721	0,1	IR	0,885	5,81	1,165+0,136	2,831+0,157
2,721	0,1	IR	2,563	7,0	2,001	1,844
2,523						
1,441						
0,958						
Reaktionsschema (2) PuO ₂ OH ⁺ , (PuO ₂ OH) ₂ ²⁺						
0,958	0,1	IR	2,957	6,71	4,278+0,775	2,227+3,263
1,441	0,1	IR	4,147	6,91	4,105+0,319	1,712+0,434
1,640	0,1	IR	4,554	6,35	4,130+1,276	4,298+5,609
1,762	0,1	IR	5,048	6,32	4,088+1,500	5,248+6,683
2,523	0,1	UV	10,95	6,96	3,705+0,391	6,733+1,638
2,523	0,1	IR	9,227	7,54	5,255+0,475	0,853+0,210
2,721	0,1	IR	-	6,62	kein Minimum	
1,441	0,1	UV	-	6,91	kein Minimum	

* RFQS = mittlere Abweichung der Einzelwerte

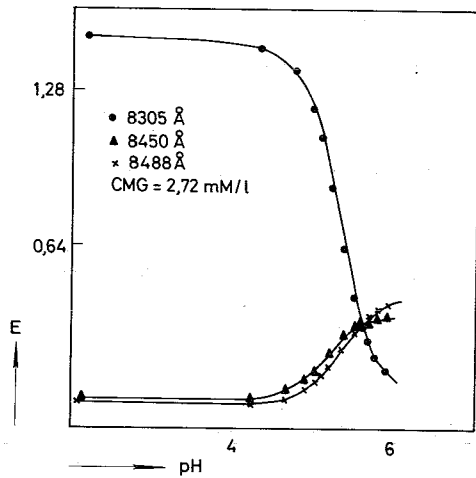


ABBILDUNG 4.-5

Extinktionskurven im System
Pu(VI)/H₂O

$\mu = 0,1$ CMG = 2,72 mM/l

Punkte : Meßergebnisse

Kurve : berechnet

Die β_1 und β_2 sind bei der monomeren Hydrolyseberechnung nicht konstant, sondern differieren bei den verschiedenen Konzentrationen; jedoch ist kein regelmäßiger Zusammenhang zwischen Metallkonzentration und β -Werten ersichtlich. Das Rechenprogramm ermittelt bei Rechnungen, die nur bis pH = 6 ausgeführt wurden, ein kleineres β_1 und größeres β_2 als bei Rechnungen bis pH = 7.

Man könnte bei großzügiger Behandlung die geringen Abweichungen untereinander auf die Meßgenauigkeit zurückführen und einfach das Mittel der gefundenen β -Werte bilden. Eine Rechnung mit vier Titrationen (Abbildung 4.-6) ergibt in der Tat β -Werte, die dem Mittelwert bis auf geringe Abweichungen entsprechen.

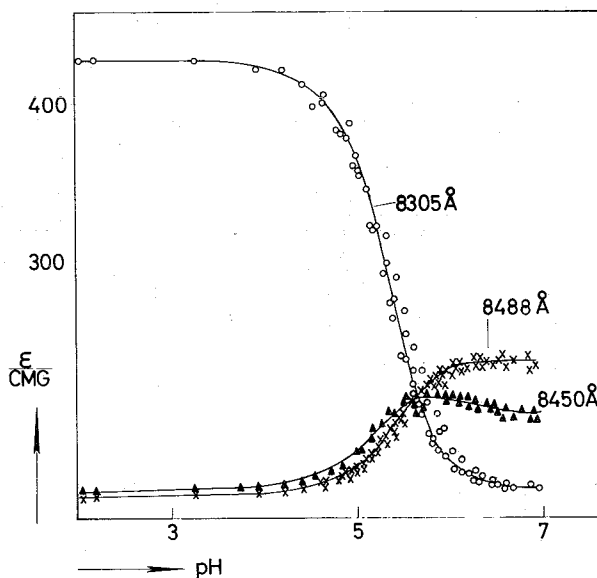


ABBILDUNG 4.-6

Extinktionskurven im System
Pu(VI)/H₂O (Ordinate E/CMG)

Vier Titrationen, verschiedene
CMG

Die hauptsächlichliche Fehlerquelle ist, daß während der Aufnahme der Spektren der pH-Wert der Lösung nicht konstant bleibt, sondern eine geringe, jedoch merkliche Abnahme des pH eintritt. Es wurde daher versucht, die Spektren in festen Zeitintervallen (10 min) nach der jeweiligen Natronlaugezugabe aufzunehmen. Dieses langsame Freiwerden von H^+ -Ionen zeigt an, daß bei der Plutoniumhydrolyse Reaktionen mit kleiner Bildungsgeschwindigkeit ablaufen.

Man kann nach den Ergebnissen der Rechnungen (Tabelle 4.-2) für den ersten Reaktionsschritt der Plutonium(VI)-Hydrolyse das Reaktionsschema (1) annehmen. Jedoch wird die 1:1- und 1:2-Hydrolyse sicher schon ab $pH = 6,5$ von weiteren Reaktionen - Polymerbildungen - überlagert.

Eine weitere Rechnung mit den Extinktionsdaten der zweiten Hydrolysenbande und deren Schulter wurde nicht mehr durchgeführt, da mit der Annahme von Reaktionsschemata verschiedener Art die vom Rechenprogramm PHOTO4 zu lösende Gleichung immer komplizierter wird und die Zahl der zu berechnenden Parameter zu groß wird, um vernünftige Werte zu erhalten.

Der gefundene β_1 -Wert (Rechnung mit vier Titrationsen) liegt in der Nähe des Wertes von O'Connor (OC44) und der K_2 -Wert ($K_2 = \beta_2/K_1$) ist um den Faktor 2 größer als der von KNPZ60 gefundene.

Zur vollständigen Aufklärung der Plutonium(VI)-Hydrolyse genügen sicherlich nicht nur Absorptionsdaten, sondern es müßten noch Untersuchungen anderer Art durchgeführt werden.

5. Extraktion von U(VI) und Pu(VI) mit HTCS und HFCS

Die Extraktionskurven (Batch-Technik) von U(VI) und Pu(VI) mit HTCS als Komplexbildner sind in Abbildung 5.-1 angegeben. Die Meßergebnisse finden sich in Tabelle 5.-1 und 5.-2 im Anhang.

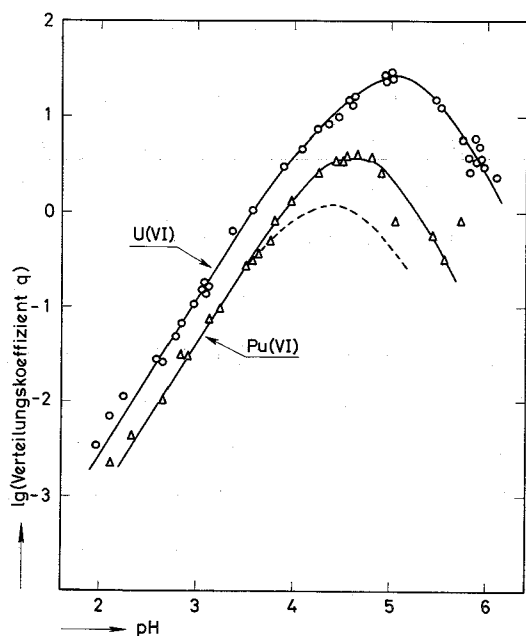


ABBILDUNG 5.-1

Extraktion von U(VI) und Pu(VI) mit HTCS (org. Phase Methylisobutylketon)

Bei beiden Metallen steigt die Extrahierbarkeit linear an und durchläuft bei $\text{pH} \approx 4,8$ ein Maximum. Uran und Plutonium haben die gleiche Kurvenform, jedoch wird Plutonium weniger stark extrahiert.

Die untere gestrichelte Kurve bei der Plutoniumkurve erhält man bei normaler Extraktion (aus der wäßrigen in die organische Phase). Setzt man eine mit Plutonium und Ligand beladene organische Phase, die von einer vorherigen Extraktion stammt, nochmal mit einer, nur mit Ligand beladenen, ebenso vorher in das Ligandverteilungsgleichgewicht gebrachten, wäßrigen Phase ins Gleichgewicht, so erhält man die q -Werte der oberen Kurve. Eine teilweise Reduktion des sechswertigen Plutoniums durch geringe Verunreinigungen der organischen Phase bewirkt dieses Verhalten.

Bei Furankarbonsäure ergaben sich Extraktionskurven gleichen Typs, nur der maximale q -Wert ist niedriger.

Die Extraktionen sind mit Methylisobutylketon (MIBK) als Lösungsmittel durchgeführt worden. Eine Volumenänderung der beiden Phasen durch gegenseitige Löslichkeit tritt, wie entsprechende Versuche zeigten, nicht auf. Die Eigenextraktion des MIBK ist vernachlässigbar klein ($\lg q \approx -3$).

Das Phasengleichgewicht stellt sich schnell ein, denn Dauerversuche bis zu 25 h Extraktionszeit ergeben die gleichen q -Werte wie bei Extraktionszeiten von 2 min, als kürzeste experimentell untersuchte Schütteldauer.

Methylisobutylketon erwies sich wie Abbildung 5.-2 zeigt als das beste hier untersuchte Lösungsmittel (Tabelle 5.-3 im Anhang).

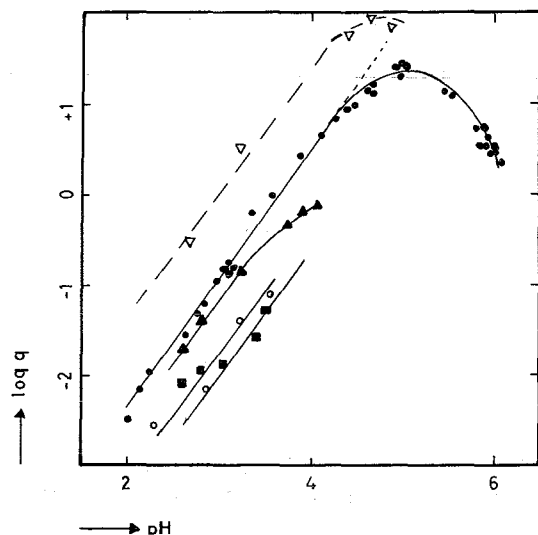


ABBILDUNG 5.-2

Extraktion im System
U(VI)/HTCS/H₂O mit verschiedenen organischen Phasen

- Methylisobutylketon
- Di-n-butyläther
- ▲ Di-isobutyläther
- ▽ Methyltetrahydrofuran
- Chloroform

Methyltetrahydrofuran ergibt nach Abbildung 5.-2 eine bessere Extraktion als MIBK, jedoch extrahiert dieses Lösungsmittel Uran auch ohne Komplexbildner, so daß, wenn man dies berücksichtigt, die Kurve von Methyltetrahydrofuran unter der von MIBK liegt.

Zur Auswertung der Extraktion trägt man die $\lg q$ -Werte gegen den Logarithmus der Anionenkonzentration ($\lg CL$) auf und erhält die in Abbildung 5.-3 gezeigten Kurven. Unter der Annahme einer sukzessiven Komplexbildung bis zu ML_N entspricht der $\text{tg } \alpha$ des anfänglich geradlinigen Teils dem Molverhältnis. In diesem Fall ist die Steigung, also das Ligand:Metall-Verhältnis 1,6. Eine horizontale Asymptote, wie sie bei einfacher 1:2-Komplexbildung bei großem CL zu erwarten wäre, erhält man nicht; es gibt nur einen maximalen Verteilungskoeffizienten. Das bedeutet, daß bei hohen pH-Werten nicht extrahierbare Verbindungen entstehen. Aufgrund der präparativen Ergebnisse sind dafür basische Komplexe in Betracht zu ziehen.

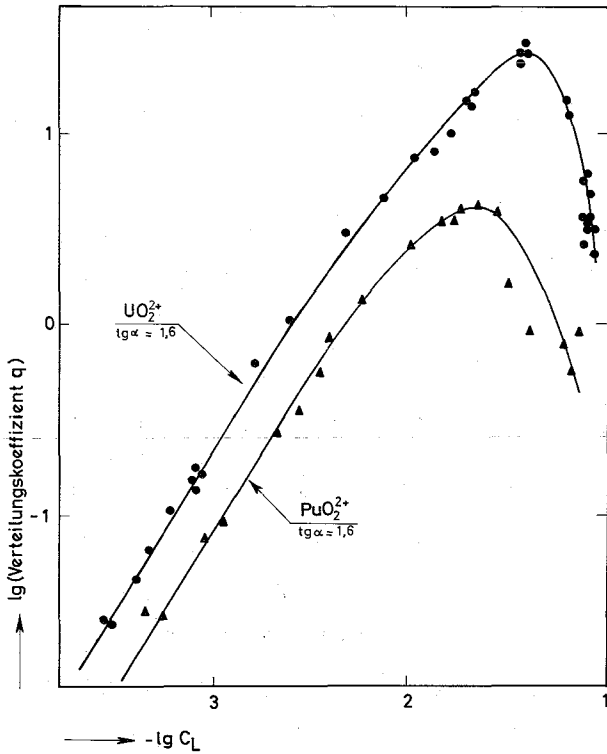
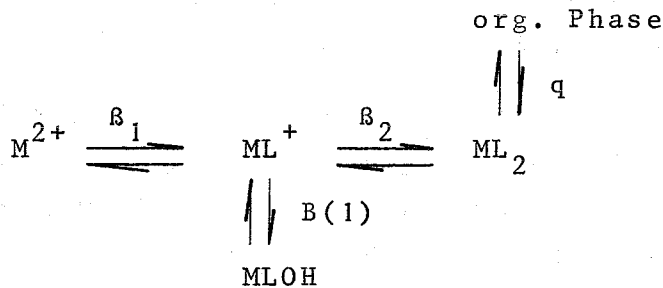


ABBILDUNG 5.-3

Extraktion von U(VI) und Pu(VI) mit HTCS (lg q gegen -lg CL-Darstellung)

Es wurde nun versucht, mit dem geänderten Rechenprogramm JONAS (SHE67), dem ein spezielles Unterprogramm hinzugefügt wurde, unter Annahme eines Reaktionsschemas die Messungen auszuwerten, so daß eine berechnete Verteilungskurve sich mit den experimentellen Punkten deckt. Als Testschema wurde folgendes angenommen:



Es sollen also die Komplexe ML, ML₂ und MLOH in der wäßrigen Phase gebildet und nur ML₂ extrahiert werden. Daß letzteres wahrscheinlich ist, zeigten qualitative Löslichkeitsversuche der präparativen Verbindungen. ML₂ löst sich glatt in MIBK, NH₄ML₃ löst sich nur unter Zersetzung und M₂L₃OH löst sich nicht in MIBK.

Die Konstanten β_1 und β_2 werden fest eingegeben und zwar die Werte, die in dieser Arbeit bestimmt wurden (Kapitel 3). $B(1)$ wird vom Rechenprogramm berechnet.

Mit dem oben angegebenen Reaktionsschema erhält man eine berechnete Verteilungskurve vom gleichen Typ wie die experimentelle Kurve, also mit anfänglich linearem Anstieg, Maximum und Abfall bei höheren pH-Werten; jedoch konnten Meßpunkte und berechnete Kurve nicht zur Deckung gebracht werden.

Wahrscheinlich läuft polynukleare Hydrolyse des Metallions neben der Komplexbildung ab oder es bilden sich mehrere basische Komplexe, so daß relativ viele Parameter vom Programm berechnet werden müssen und so eine zu große Unbestimmtheit ergeben.

In Tabelle 5.-4 sind die maximalen Extraktionskonstanten und die Steigung der anfänglichen Geraden angegeben.

TABELLE 5.-4 Extraktionskonstanten der U(VI) und Pu(VI)-Extraktion mit HTCS und HFCS

	$\lg \lambda(\text{MAX})$	Steigung N
U(VI)/HTCS	+1,40	1,6
U(VI)/HFCS	-0,35	1,6
Pu(VI)/HTCS	+0,6	1,6
Pu(VI)/HFCS	-0,63	1,6

6. Bestimmung von Dissoziationskonstanten und H⁺-
Ionenaktivitätskoeffizient

6.1 Dissoziationskonstanten

Die Dissoziationskonstanten der bearbeiteten Säuren wurden nach der üblichen potentiometrischen Methode (NaOH-Zugabe) bestimmt. In der Literatur finden sich für die meisten Säuren schon Dissoziationskonstanten, jedoch nicht für die in dieser Arbeit eingehaltenen Bedingungen. Die Bestimmungen sind bei 25°C und der Ionenstärke 0,1 und 1,0, welche mit NaClO₄ eingestellt wurde, ausgeführt worden.

Thiophen- und Furan-2-karbonsäure haben nur eine Dissoziationskonstante, während Pyridinkarbonsäuren in zwei Stufen dissoziieren. Bei letzteren wurde pK₁ durch Zutitration von 1 molarer Perchlorsäure bestimmt.

Die Beziehungen, nach denen die Konstanten berechnet wurden, sind in Kapitel 7.1 erläutert, die Konstanten sind in Tabelle 6.1-1 angegeben.

TABELLE 6.1-1 Dissoziationskonstanten bei $\mu = 0,1$ und $1,0$

Säure	Ionenstärke (NaClO ₄); 25°C			
	$\mu = 0,1$		$\mu = 1,0$	
	pK ₁	pK ₂	pK ₁	pK ₂
HFCS	3,00±0,02*	-	2,98±0,01	-
HTCS	3,34±0,01*	-	3,35±0,01	-
HAPS	1,07 (1)	5,20 (1)	0,90±0,03	5,32±0,01
HMAPS	1,25 (1)	5,86 (1)	1,51±0,05	6,06±0,01
HAPSNO	3,40±0,01	-	3,52±0,01	-
HNIC	2,07±0,01	4,65 (1)	2,39±0,04	4,88±0,02
HINIC	1,84 (2)	4,86 (2)	1,83±0,01	4,98±0,01
HAPES	2,61±0,01	5,61±0,02	2,75±0,02	5,82±0,03
H ₂ PIDES	2,88±0,03**	8,10±0,01**	2,96±0,02	8,09±0,01
H ₂ MPIDES	3,52±0,02***	8,19±0,01***	3,68±0,02	8,17±0,01

(1) RO69 * LUM60 : HFCS pK₁ = 3,02; HTCS pK₁ = 3,42 (30°C)
 (2) GT56 ** TH064 : pK₁ = 2,6 ; pK₂ = 8,21
 IRSI63: pK₁ = 2,85; pK₂ = 8,25
 *** TH064 : pK₁ = 3,46; pK₂ = 8,30

6.2 Aktivitätskoeffizient für NaClO_4 -Lösungen der Ionenstärke 0,1

Aus der EMK-Differenz, die eine Glas-Kalomel-Elektrode zwischen einer Pufferlösung und einer Lösung unbekannter H^+ -Ionenkonzentration anzeigt, wird der pH-Wert der letzteren wie folgt berechnet:

$$(1) \quad \text{pH} = \text{pH}_{\text{Puffer}} + \frac{\Delta \text{mV}}{S}$$

wobei S die Elektrodensteigung (mV pro pH-Einheit) und ΔmV die Differenz $\text{EMK}_{\text{Puffer}} - \text{EMK}_{\text{Lösung}}$ bedeutet. Die Elektrodensteigung wird durch Messung mehrerer Pufferlösungen bestimmt. Um aus den gemessenen pH-Werten einer Lösung - dem Logarithmus der Aktivität - a_{H} der H^+ -Ionen - die H^+ -Ionenkonzentration zu erhalten, muß man a_{H} durch den Aktivitätskoeffizienten dividieren: $\text{CH} = a_{\text{H}}/f_{\text{H}}$; oder vom pH-Wert den Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten f_{H} abziehen:

$$(2) \quad -\lg \text{CH} = \text{pH} - \lg f_{\text{H}}$$

Von einer Reihe von Perchlorsäurelösungen der Ionenstärke 0,1, deren Gehalt an HClO_4 genau bestimmt wurde und sich von 0,1 bis 0,001 n erstreckte, wurde mit verschiedenen Elektroden der pH-Wert bestimmt. Aus der Differenz der gemessenen pH-Werte und der wirklichen H^+ -Ionenkonzentration ergibt sich $f_{\text{H}} = 0,82$ für eine Beckman-Zweistabkette bei 25°C . Wird die Messung mit Schott-Einstabketten ausgeführt, so ist der Wert etwas niedriger. Eine Beckman Einstabkette zeigte den gleichen Aktivitätskoeffizienten wie die Zweistabkette.

Der Wert 0,82 ist nur im Bereich von $\text{pH} = 1$ bis etwa $\text{pH} = 3,0$ experimentell gesichert. Für höhere pH-Werte wurde angenommen, daß sich f_{H} nur vernachlässigbar ändert.

6.3 Korrekturglied zur H^+ -Ionenkonzentrationsberechnung bei Ionenstärke 1,0 in NaClO_4 -Lösungen

Zum Eichen der Elektroden bei Ionenstärke 1 wären eigentlich Pufferlösungen dieser Ionenstärke erforderlich, um das Diffusionspotential zu eliminieren. Da solche Pufferlösungen nicht vorhanden sind, muß eine Korrektur für die Differenz der Diffusionspotentiale der Lösung mit $\mu = 1,0$ und der Pufferlösung mit $\mu = 0,1$ berücksichtigt werden.

Diese geschah in der Weise, daß die EMK von HClO_4 -Lösung (0,1 - 0,001 n) mit der Ionenstärke 1 (NaClO_4) und Pufferlösung KCl/HCl mit $\mu = 0,1$ gemessen worden sind. Der scheinbare pH-Wert der HClO_4 wurde nach Gleichung (1) Kapitel 6.2 berechnet und weiterhin eine Differenz Δ , welche diesen in die H^+ -Ionenkonzentration umwandelt.

Mit der Korrektur Δ kann dann $-\lg \text{CH}$ wie folgt berechnet werden:

$$-\lg \text{CH} = \text{pH} + \Delta$$

Die Korrektur Δ enthält außer der Diffusionspotentialdifferenz noch den Aktivitätskoeffizienten. Für 1 m $(\text{Na},\text{H})\text{ClO}_4$ ist $\Delta = +0,16$. Dieser Wert wurde mit Beckman und Schott Elektroden erhalten und war für beide Elektrodenfabrikate von gleicher Größe.

7. Berechnungsverfahren

7.0 Abkürzungen und Symbole

CH	= H ⁺ -Ionenkonzentration
CH _i L	= Konzentration des undissoziierten Liganden (i = 1,2 ...)
CL	= Konzentration der Ligandenanionen
CHLG	= Gesamtkonzentration des Liganden (Einwaage)
CMG	= Gesamtmetallkonzentration
CBOH	= Konzentration an zugegebener Lauge
H _i L	= organische Säure (i = 1,2 ...)
L	= Ligandenanion
H	= H ⁺ -Ion
K _i	= Dissoziationskonstante (i = 1,2 ...)
β _i	= Bruttostabilitätskonstante (i = 1,2 ...)
\bar{n}	= mittlere Zahl der pro Metallatom gebundenen Liganden
CH'	= H ⁺ -Ionenkonzentration in Lösungen ohne Metall
COH	= OH ⁻ -Ionenkonzentration
CHS	= Gesamtsäurekonzentration (CHS = CH ₂ L + CH)
λ _{ow}	= Verteilung von HL zwischen organischer und wässriger Phase (λ _{ow} = CHLo/CHLw)
CHLo	= Konzentration des undissoziierten Liganden in der organischen Phase
CHLw	= Konzentration des undissoziierten Liganden in der wässrigen Phase
q	= Verteilungskoeffizient
CML _{io}	= Konzentration des i-ten Komplexes in der organischen Phase (i = 1,2 ...)
CML _{iw}	= Konzentration des i-ten Komplexes in der wässrigen Phase (i = 1,2 ...)
CHLO	= CHLG - CBOH
CHY	= durch Hydrolyse freigewordene H ⁺ -Ionen
CMY	= hydrolytisch gebundene Metallionen
CM	= freie Metallionenkonzentration
E	= gemessene Extinktion
ε _M	= Extinktionsmodul des Metallions
ε _i	= Extinktionsmodul der Komplexe (i = 1,2 ...)
$\bar{\epsilon}$	= E/CMG
β _{HL}	= Hydrogenstabilitätskonstante β _{HL} = CMHL/CM·CHL

7.1 Dissoziationskonstantenberechnung von ein- und mehrbasigen Säuren

Einbasige Säure

Aus der Definition der Dissoziationskonstanten, der Gesamtligandenbilanz und der Ligandenanionenbilanz kann die Berechnungsformel für die Dissoziationskonstante für eine einbasige Säure, deren Dissoziationskonstante zwischen $pK = 1$ und $pK = 7$ liegt, durch einfache Kombination der drei Gleichungen abgeleitet werden. Die Gleichung lautet:

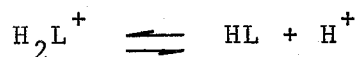
$$(7.1-1) \quad K = \frac{CH(CH + CBOH)}{CHLG-CH-CBOH}$$

Mit dieser Gleichung sind die Dissoziationskonstanten für HTCS, HFCS, HAPSNO, die pK_1 -Werte für H_2 PIDES und H_2 MPIDES und die pK_2 -Werte für HAPS, HMAPS, HNIC, HINIC und HAPES berechnet worden. Letzteres ist möglich, da die beiden Dissoziationskonstanten dieser Säuren nicht überlappen und der pK_1 -Wert durch Zutitration von $HClO_4$ ermittelt werden muß.

pK_1 -Berechnung

Bei den Pyridinkarbonsäuren war es nötig die erste Dissoziationskonstante durch Zutitration von Perchlorsäure zu bestimmen, um eine vollständige Protonisierung des Heteroatoms zu erreichen.

Durch Kombination der Definitionsgleichung



$$(7.1-2) \quad K_1 = \frac{CHL \cdot CH}{CH_2L}$$

mit der Gesamtligandenbilanz

$$(7.1-3) \quad CHLG = CHL + CH_2L$$

unter der Annahme, daß HL nicht dissoziiert ist und der Bilanz für die gesamt zugegebene Säure (HClO_4 vollständig dissoziiert)

$$(7.1-4) \quad \text{CHS} = \text{CH}_2\text{L} + \text{CH}$$

erhält man die gewünschte Gleichung

$$(7.1-5) \quad K_1 = \frac{(\text{CHLG} - \text{CHS} + \text{CH}) \cdot \text{CH}}{\text{CHS} - \text{CH}}$$

Zweite Dissoziationskonstante von H_2PIDES und H_2MPIDES
.....2.....2.....

Die zweite Dissoziationskonstante der Säuren H_2PIDES und H_2MPIDES konnte, da sie im alkalischen Bereich experimentell erfaßbar ist und somit von der ersten Dissoziationsstufe entfernt liegt, separat berechnet werden.

Zur Berechnung der Konstanten wurde folgende Beziehung verwandt:

$$(7.1-6) \quad K_2 = \frac{\text{CH}(\text{CBOH} - \text{CHLG} - \text{COH})}{2\text{CHLG} - \text{CBOH} + \text{COH}}$$

Diese Formel kann in einfacher Weise analog den anderen Beziehungen zur Konstantenberechnung abgeleitet werden. Im Zähler ist hier noch zusätzlich ein negatives CHLG-Glied und im Nenner der Faktor 2 vor CHLG berücksichtigt worden, da zur Dissoziation der zweiten Dissoziationsstufe mehr als ein Äquivalent (bis zu zwei Äquivalenten) an Natronlauge zugegeben werden muß.

7.2 Anionenkonzentrationsberechnung mit dem Rechenprogramm EXTRA1

Die Anionenkonzentration eines einbasigen Liganden in der wäßrigen Phase bei einer flüssig-flüssig Extraktion kann mit Gleichung 7.2-1 berechnet werden.

$$(7.2-1) \quad \text{CL} = \frac{\text{CHLG}}{1 + \text{CH} \cdot \frac{\lambda_{ow} + 1}{K}}$$

Die Gleichung gilt nur für gleiche Volumina der beiden Phasen. Sie ist durch Kombination von Gesamtligandenbilanz, Anionenbilanz, der Dissoziationskonstantengleichung und dem Verteilungskoeffizienten λ_{ow} zu erhalten ($\lambda_{ow} = CHLo/CHLw$).

Zur Berechnung von CL müssen CHLG, λ_{ow} und K gegeben sein, während CH durch pH-Messung bestimmt ist.

Das Rechenprogramm EXTRA1 (EBRA671) wurde zur Berechnung der Anionenkonzentration nach Gleichung (7.2-1) erstellt. In einem Unterprogramm ANION2 wird der Ausdruck QL berechnet.

$$(7.2-2) \quad QL = \frac{1}{1 + CH \cdot \frac{\lambda_{ow} + 1}{K}}$$

Vom Hauptprogramm EXTRA1, welches dem Unterprogramm die Eingabedaten λ_{ow} , K und die aus den pH-Werten errechneten CH-Werte liefert, wird nur noch QL mit CHLG multipliziert. Somit ist es leicht möglich, das Programm durch Erstellen eines weiteren Unterprogrammes ANION, auch CL-Werte von Säuren mit mehreren Dissoziationsstufen zu berechnen. EXTRA1 berechnet auch den Logarithmus der Anionenkonzentration und ebenso CHLOGO, die logarithmierte Konzentration des undissoziierten Liganden in der organischen Phase.

Es können bis zu 1500 CL-Werte in einem Durchgang berechnet werden unter Vorgabe eines pH-Startwertes und eines pH-Inkrementes. Man braucht dann nur bei dem bei einer Extraktion gemessenen pH-Wert in die von EXTRA1 ausgedruckte Tabelle (Tabelle 7.2-1 Anhang) zu gehen und den zugehörigen CL-Wert abzulesen.

7.3__Stabilitätskonstantenberechnung_mit_AHRPOT1_mit_Hydrolyseberücksichtigung

Das Rechenprogramm AHRPOT1 (EBRA68) berechnet die zur graphischen Auswertung der potentiometrischen Bestimmung von Stabilitätskonstanten nötigen Ordinaten und Abszissenwerte und liefert die fertige Zeichnung (Abbildung 3.1.1-1).

$$(7.3-1) \quad \frac{\bar{n}}{1-\bar{n}} \cdot \frac{1}{CL} = \beta_1 + \beta_2 \cdot CL \cdot \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}$$

Die Geradengleichung 7.3-1 wird von AHRPOT1 mit Hilfe der Funktionen für CL (7.3-2) und für \bar{n} (7.3-3) berechnet. Gleichung 7.3-1 stellt die umgeformte Definitionsgleichung der Bildungsfunktion \bar{n} dar.

Die Ligandenkonzentration CL (Gleichung 7.3-2) und die Bildungsfunktion \bar{n} (Gleichung 7.3-3) können im Programm wahlweise mit und ohne Hydrolyse berechnet werden.

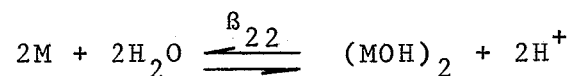
$$(7.3-2) \quad CL = \frac{CH'}{CH} \cdot \frac{(CBOH+CH') \cdot (CHLO-CH+CHY)}{CHLO - CH'}$$

$$(7.3-3) \quad \bar{n} = \frac{CBOH + CH - CHY - CL}{CMG}$$

Soll die Hydrolyse nicht berücksichtigt werden, so wird die Kontrollzahl BHYD zu Null gesetzt.

Die durch Hydrolyse des Metallions entstandenen H^+ -Ionen (CHY) werden, um die Rechnung zu vereinfachen, von der experimentell bestimmten H^+ -Ionenkonzentration CH subtrahiert. S. Ahrland wandte eine solche Subtraktion fremder H^+ -Ionen bei der Anwesenheit von Mineralsäuren an (AHR49).

Als Hydrolysereaktion wurde eine binukleare Hydrolyse des folgenden Schemas in das Programm eingebaut:



mit

$$(7.3-4) \quad \beta_{22} = \frac{CMY \cdot CH^2}{CM^2}$$

Aus Gleichung (7.3-4) und der H^+ -Ionen- und der Gesamtmetallionenbilanz kann man Gleichung (7.3-5) ableiten (EBRA67) mit der CHY im Rechenprogramm AHRPOT1 berechnet wird.

$$(7.3-5) \quad CHY = CMG \cdot \left(1 - a \left(1 - \left(1 + \frac{2}{a}\right)^{1/2}\right)\right)$$

a bedeutet darin:

$$a = \frac{CH^2}{4 \cdot CMG \cdot \beta_{22}}$$

Das Programm fertigt nach Berechnung von

$$\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}} \quad \text{und} \quad CL \cdot \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}$$

eine Zeichnung an (Abbildung 3.1.1-1) und interpoliert die so berechneten Punkte linear. Aus der Steigung der Geraden kann dann β_2 und aus dem Ordinatenabschnitt β_1 entnommen werden.

Im Anhang ist eine Ausdruckliste (Tabelle 7.3-1) von AHRPOT1 angefügt. Aus Platzgründen wurde keine Fortranliste in diese Arbeit aufgenommen.

7.4 Berechnung mit PHOTO4

Das Rechenprogramm PHOTO4 berechnet die Stabilitätskonstanten aus der Gleichung, die den Zusammenhang der Versuchsdaten mit den gesuchten Stabilitätskonstanten " β_i " wiedergibt. Sie lautet in der Schreibweise nach (ROR061) für normale Komplexbildung ($ML \rightarrow ML_N$):

$$(7.4-1) \quad E = CMG \frac{\epsilon_M + \epsilon_1 \beta_1 \cdot CL + \epsilon_2 \beta_2 \cdot CL^2 \dots + \epsilon_N \beta_N \cdot CL^N}{1 + \beta_1 CL + \beta_2 CL^2 \dots \beta_N CL^N}$$

Die Anionenkonzentration CL in Gleichung (7.4-1) kann aus der H^+ -Ionenkonzentration und den Dissoziationskonstanten des Liganden berechnet werden (ESB68).

Der Zusammenhang zwischen gemessener Extinktion und Stabilitätskonstanten ist nicht linear und weiter gibt es neben den β_i noch die ebenfalls nur zum Teil bekannten Extinktionsmoduln ϵ_i . Nur ϵ_M der Extinktionsmodul des freien Metallkations ist bekannt. Es sind also mindestens $2N$ Parameter zu bestimmen, da für jede Komplexverbindung ein β_i und pro Wellenlänge ein ϵ_i vorhanden ist. Vom chemischen Standpunkt wären es nur die β_i , die zu berechnen sind.

Das Rechenprogramm PHOTO4 (ESB68) sucht diejenigen Stabilitätskonstanten und Extinktionsmoduln, die die Quadratsumme der Differenz zwischen gemessener und der nach (7.4-1) berechneten Extinktion zu einem Minimum werden läßt. (Gaußsche Fehlerquadratmethode).

Das Programm gliedert sich in: ein Hauptprogramm PHOTO4, welches Daten ein- und ausgibt und die Rechenvorbereitung durchführt, ein

Fehlerquadratprogramm (BRAE65), ein Programm ANION, welches die CL-Konzentration berechnet, ein Zeichenprogramm EMALER und ein Programm ANFUNS, welches die Ableitungen der zu lösenden Gleichungen liefert.

Man muß bei der Differenzierung der Gleichung (7.4-1) beachten, daß auch CL eine Funktion von β_i ist. Es ist also nötig, die folgenden Differentialquotienten zu berechnen:

$$(7.4-2) \quad \frac{\delta E}{\delta \beta_i} ; \frac{\delta CL}{\delta \beta_i} \quad \text{und} \quad \frac{\delta E}{\delta \epsilon_i}$$

Nähere Erläuterungen zu den mathematischen Beziehungen und zur Arbeitsweise von PHOTO4 finden sich bei ESB68. Mit verschiedenen ANFUNS-Programmen ist es relativ leicht möglich, Reaktionsschemata verschiedener Art zu berechnen.

7.5 Graphische Auswertung der Hydrogenkomplexbildung aus Absorptionsspektren

Sind bei der Komplexbildung Absorptionsspektren in einem Gebiet vorhanden, in dem nur der Hydrogenkomplex vorliegt, so gilt die folgende Gleichung (7.5-1):

$$(7.5-1) \quad \bar{\epsilon} = E/CMG = \frac{\epsilon_M + \epsilon_1 \beta_{HL} \cdot CHL}{1 + \beta_{HL} \cdot CHL}$$

Für den hier vorliegenden Fall der Neptunium(V)-Komplexbildung ist ϵ_M , der Extinktionsmodul des Metallions, bekannt. CHL kann mit Hilfe der Dissoziationskonstantengleichung $K_2 = CH \cdot CL / CHL$ berechnet werden, wobei CL wiederum mit einer Näherungsgleichung oder iterativ mit dem Rechenprogramm PHOTO4 unter Berücksichtigung des Ligandenverbrauchs zur Komplexbildung ermittelt werden kann. E und CMG sind Meßgrößen. Unbekannte Größen sind β_{HL} und ϵ_1 . Man kann nun Gleichung (7.5-1) so umformen, daß eine Geradengleichung resultiert.

$$(7.5-2) \quad \frac{\epsilon_M - \bar{\epsilon}}{CHL} = \beta_{HL} \cdot \bar{\epsilon} - \epsilon_1 \beta_{HL}$$

Aus einem Diagramm $(\epsilon_M - \bar{\epsilon})/CHL$ gegen $\bar{\epsilon}$ kann man β_{HL} aus der Steigung und $\epsilon_1 \beta_{HL}$ aus dem Ordinatenabschnitt entnehmen.

Diese Art der Auftragung wurde von Lumm und Mortan (LUM052) bei Systemen mit 1:1-Komplexen angewandt. Sie multiplizierten Gleichung (7.5-2) lediglich noch mit (-1). Eine analoge Methode ist die von Newton und Arcand (NEAR53), die aus der Geraden $\bar{\epsilon} = f|(\bar{\epsilon} - \epsilon_M)/CHL|$ den Extinktionsmodul ϵ_1 - den Achsenabschnitt - und die erste Stabilitätskonstante als $-1/\beta_{HL}$ - der Steigung - ermittelten.

In dieser Arbeit wurde Gleichung (7.5-2) zur graphischen Auswertung der Hydrogenkomplexbildung benutzt.

7.6. Extraktionsberechnungen mit dem umgeformten JONAS4-Rechenprogramm

Das Rechenprogramm JONAS4 (SHE67) dient zur Berechnung von Stabilitätskonstanten bei Ionenaustauschversuchen und arbeitet nach ähnlichem Prinzip wie PHOTO4 (s. Kapitel 7.4).

Zur Auswertung der Extraktionsmessungen in dieser Arbeit war es nötig, dem Programm JONAS ein neues Unterprogramm ANION zur Berechnung der Ligandenanionenkonzentration einzufügen. Dieses Unterprogramm entspricht nahezu dem im Kapitel 7.2 beschriebenen ANION für EXTRA1.

Weiter ist noch ein Unterprogramm ANFUNS neu zu erstellen, welches die Angleichsfunktion dem Fehlerquadratprogramm liefert.

Für das in Kapitel 5 angegebene Reaktionsschema gilt unter der Annahme, daß nur ML_2 extrahiert wird und die beiden Verbindungen ML^+ , $MLOH$ in der wäßrigen Phase verbleiben, folgende Gleichung:

$$Q = \frac{q \cdot \beta_2 CL^2}{1 + \beta_1 CL + \beta_2 CL^2 + B(1) \cdot CL/CH}$$

Die beiden Stabilitätskonstanten β_1 und β_2 werden in das Programm eingelesen. Es sind somit nur $B(1)$, die Stabilitätskonstante des basischen Komplexes und q , der Verteilungskoeffizient des 1:2-Komplexes ($q = CML_{2o}/CML_{2w}$) vom Fehlerquadratprogramm den Meßwerten anzugleichen.

7.7 Peakauflösung mit dem Rechenprogramm PEAKRCH2

Bei vielen Absorptionsspektren werden die einzelnen Banden auch mit einem hochauflösenden Spektralphotometer nicht aufgelöst. Es ist daher von Vorteil mit einem Rechenprogramm eine Spektrenanalyse durchzuführen und so die Extinktionsmaxima bzw. Wellenlängenmaxima zu ermitteln.

Von J.T. Bell und R.E. Biggers wurde das Uranyl(VI)-Spektrum im Bereich von 3300 - 5000 Å zu 14 Einzelpeaks mit dem Programm MROCOS aufgelöst. (BB65 und BBLR00). H. Mundschenk (HMU67) trennte zwei überlappende Absorptionsbanden auf graphischem Wege.

Da das Rechenprogramm MROCOS von Biggers et al. leider nicht zu erhalten war, wurde versucht ein eigenes Rechenprogramm PEAKRCH2 zu erstellen.

Im Aufbau ist PEAKRCH2 dem PHOTO4 ähnlich. Von einem Hauptprogramm werden die Eingabedaten (z.B. Wellenlänge im Abstand von 1 Å und dazugehörige Extinktion) eingegeben, die Unterprogramme aufgerufen und die Ergebnisse ausgedruckt.

Als Angleichsfunktion kann wahlweise eine Gaußsche Normalverteilung, mit der Bell und Biggers die besten Ergebnisse erzielten, eine Cauchy- und eine Laplace-Verteilung über die Kontrollstatements NOSY, CAUY, LAPL angesteuert werden. Bei vorgegebener Anzahl der Peaks, ihrer Startwerte für Wellenlänge, Extinktionsmaxima und Halbwertsbreite wird mit einem Fehlerquadratprogramm die minimalste Abweichung von den eingegebenen Meßwerten gesucht. Das Fehlerquadratprogramm (SQFIT von D. Braess (BRAE65)), wurde von Herrn Dipl.-Mathematiker Schriefer (Datenverarbeitungszentrale des Kernforschungszentrums Karlsruhe) auf dieses spezielle Minimalisierungsproblem ausgerichtet und noch ein Zusatzteil eingeführt, der die Ableitungen der Angleichsfunktion automatisch nach der Differenzenmethode bildet. Von einem Statistik-Programm wird ein χ^2 -Test durchgeführt, der zur Bedingung macht, daß 90, 95 oder 99% (wahlweise) aller Meßpunkte in einem vorgegebenen "Schlauch" um die errechneten Minimalwerte liegen. Die Parameter Extinktionsmaxima und Wellenlängenlage der Einzelpeaks können durch die Kennzeichnung FIX als konstante Werte, sofern sie zuverlässig bekannt sind, eingegeben werden. Sie werden dann nicht variiert. Variation erfolgt nur mit den Parametern, die mit VAR versehen sind. In einem Zeichenprogramm werden das Gesamtabsorp-

tionsspektrum und die Einzelpeaks gezeichnet (Abbildung 7.7-1).

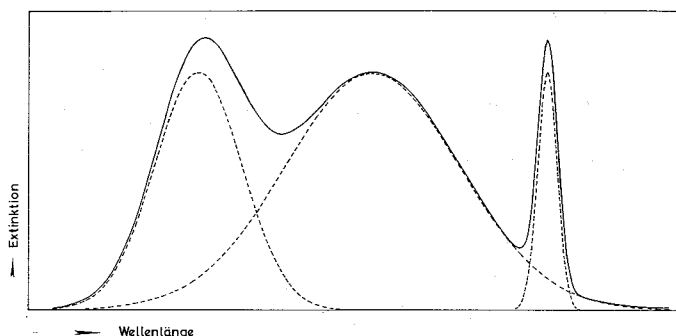


ABBILDUNG 7.7-1 Plot von PEAKRCH2
(künstlich erzeugtes Spektrum, Gaußverteilung)

Zum Austesten des Programmes wurden Absorptionsspektren künstlich erzeugt und dann die Einzelpeaks berechnet. Hierbei ergaben sich gute Ergebnisse (Abbildung 7.7-1).

Bei der Rechnung mit den Absorptionsspektren des Neptunyl(V)-Ions in Anwesenheit von Komplexbildnern ist die Peakanalyse noch nicht befriedigend genau. Es zeigen sich noch Abweichungen in der Peaklage gegenüber einer graphischen Näherungsauswertung. Wahrscheinlich müssen bei diesen Spektren noch weitere Nebenbedingungen berücksichtigt werden. Zwei Halbwertsbreiten und Subtraktion einer Untergrundfunktion werden zu besserem Angleich führen.

Herrn Dipl.-Math. Schriefer möchte ich an dieser Stelle für seine Mühe bei der Lösung der mathematischen Probleme und die gute Zusammenarbeit danken.

8. Konstitution und Diskussion der Komplexverbindungen

Actiniden(VI)-Komplexe mit Thiophen- und Furan-2-karbonsäure

Thiophen- und Furan-2-karbonsäure können als Liganden in Komplexen als zweizählige Moleküle auftreten und zusätzlich zur Karboxylgruppe noch mit dem Ringschwefel bzw. Ringsauerstoff eine Bindung zum Zentralion eingehen.

Bei den sechswertigen Actiniden-Yl-Ionen ist eine solche Chelatbindung jedoch nicht festzustellen, wie aus den Stabilitätskonstanten und IR-Spektren folgt. Es ist also anzunehmen, daß nur die Karboxylgruppe an ein Yl-Ion gebunden ist und zwischen dem Zentralion und dem Ringschwefel bzw. -sauerstoff nur geringe Wechselwirkung vorliegt. Bei Liganden, deren Heteroatom größere Donatoreigenschaften besitzt, ist es räumlich möglich (Kalottenmodellbetrachtungen: verzerrt oktaedrische Ligandenanordnung) drei Liganden mit der Gesamtkoordinationszahl sechs um ein Yl-(VI)-Ion zu gruppieren. Die Pyridin-2-karbonsäure bildet solche 1:3-Chelate mit den Yl-(VI)-Ionen (R069).

Neptunium(V)-Chelate mit Pyridin-2-karbonsäure und deren N-Oxid

In der 1:1-Verbindung des Np(V) mit HAPS sind die beiden Wassermoleküle, wie das IR-Spektrum zeigt, koordinativ gebunden. Auch der Ringstickstoff ist - Verschiebung der ring-breathing-Schwingung - an der Bindung beteiligt. Da in der Nähe der Äquatorebene des linearen Neptunyl(VI) bevorzugt Liganden angelagert werden, dürfte die $\text{NpO}_2\text{APS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Verbindung die folgende Struktur mit der Koordinationszahl vier haben (Abbildung 8.-1).

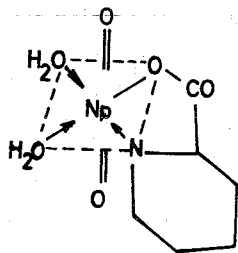


ABBILDUNG 8.-1

Konstitutionsformel des
 $\text{NpO}_2\text{APS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

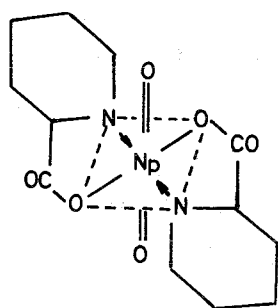
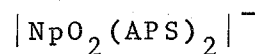
Es bildet sich also ein Chelatfünfring, dessen Stabilität gegenüber einem Chelatsechsring, wie er im $\text{NpO}_2\text{APSNO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vorliegt, größer ist, was durch die β_1 -Werte bestätigt wird.

Für die Pyridin-N-Oxid-Verbindung konnte aus dem IR-Spektrum kein Hinweis für die Wasserkoordination gefunden werden, jedoch wird auch hier angenommen, daß die beiden Wassermolekel dativ an das Neptunyl(V)-Ion gebunden sind.

Die Konstitution der 1:2-Verbindung der Pyridin-2-karbonsäure ergibt sich durch Substitution der beiden Wassermoleküle in obiger Struktur durch ein Ligandenanion (Abbildung 8.-2).

ABBILDUNG 8.-2

Konstitutionsformel des



Np(V)-Komplexe mit HTCS, HFCS, HNIC, HINIC und HMAPS

Diese Liganden bilden nur Komplexe mit Neptunium(V), wie die Stabilitätskonstanten der 1:1-Verbindungen und deren Interpretation (Kapitel 3.3) zeigen.

Eine Koordination des Heteroatoms im Ring kann hier ausgeschlossen werden. HTCS und HFCS verhalten sich also gegenüber fünf- und sechswertigen Actiniden gleichartig. Bei HNIC und HINIC erklärt der Molekülbau des Liganden die einfache Bindung über die Carboxylgruppe.

Daß die Stabilität des 6-Methyl-pyridin-2-karbonsäurekomplexes gegenüber dem nicht substituierten Liganden so gering ist, kann nur durch den Molekülbau des Neptunyls gedeutet werden, denn bei einfachen einwertigen Kationen ist die Stabilität von beiden Verbindungen von nahezu gleicher Größe. Durch die Yl-Sauerstoffe wird die chelatartige Anlagerung der HMAPS behindert - die Methyl-

gruppe läßt die zusätzliche Koordination des Ringstickstoffs am Neptunyl nicht zu (Kalottenmodell).

Die Koordinationstendenz N-haltiger Heterocyclen ist größer als die von HFCS und HTCS. Nur bei den Pyridinkarbonsäuren mit Ausnahme von HAPS und HAPSNO wurde eine Hydrogenkomplexbildung festgestellt. Bei der Pyridin-2-karbonsäure ist eine solche Komplexbildung nicht zu beobachten, da dort die 1:1-Chelatbildung die weitaus bevorzugtere Reaktion ist und so nur bei meßtechnisch schwer zugänglichen pH-Werten (nahe $\text{pH} = 0$) eine Hydrogenkomplexbildung vorliegen wird.

Pyridin-2-essigsäurekomplexe des Np(V)

Die geringere Stabilität eines Chelatsechsrings gegenüber eines Chelatfünfrings zeigt deutlich die Pyridin-2-essigsäure-Neptunium(V)-Komplexbildung.

Hier müßte bei Koordination des Ringstickstoffs von HAPES mit Np(V) ein Sechsring gebildet werden. Die Stabilitätskonstante β_1 ist jedoch um zwei Zehnerpotenzen geringer (Tabelle 3.2-2) als beim Neptunium(V)-Picolinat, wo ein Chelatfünfring vorliegt. Daher ist anzunehmen, daß keine starke Wechselwirkung zwischen Ringstickstoff und Neptunylion vorhanden ist. Die gleiche Aussage macht auch das $\lg \beta$ -pK-Diagramm (Kapitel 3.3).

Np(V) und H_2PIDES , H_2MPIDES

Die zweibasigen Liganden H_2PIDES und H_2MPIDES verfügen neben dem Iminstickstoff noch über den koordinationsfähigen Ringstickstoff des Pyridinringes. Als Konstitution des Hydrogenkomplexes können aus der Interpretation der Stabilitätskonstanten (Kapitel 3.3) die beiden in Abbildung 8.-3 dargestellten angenommen werden.

Welche der beiden Formeln den Bindungsverhältnissen entsprechen wird, kann nicht festgelegt werden, da IR-Spektren oder andere Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur fehlen.

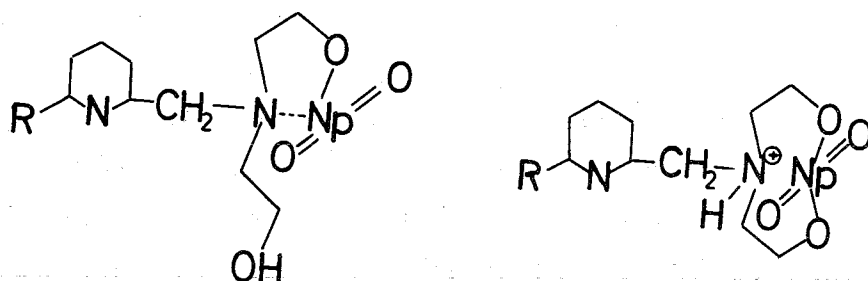


ABBILDUNG 8.-3 Mögliche Konstitutionsformeln des Hydrogenchelates
R = H bzw. CH₃

Im 1:1-Chelat ist der Pyridinring nahezu ohne Einfluß auf die Stabilitätskonstanten (Abbildung 3.3-3), daher hat auch eine Methylgruppe am Pyridinring keinen Einfluß auf β_1 .

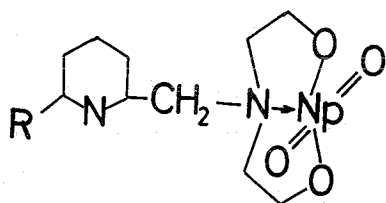
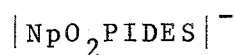


ABBILDUNG 8.-4

Konstitutionsformel des



R = H bzw. CH₃

Chelathydroxide wie sie von EW69 bei N- β -Hydroxyäthyliminodiessigsäure gefunden wurden, konnten bei den Liganden H₂PIDES und H₂MPIDES nicht erhalten werden. Zur Deutung der noch auftretenden kleinen Schulter bei pH-Werten über 10 im Absorptionsspektrum (Kapitel 3.2.3) wird die Annahme einer beginnenden 1:2-Chelatbildung, die jedoch von der Metallionenhydrolyse verdrängt wird, herangezogen. Kalottenmodellbetrachtungen zeigen, daß in verzernt oktaedrischer Anordnung zwei Liganden (H₂PIDES oder H₂MPIDES), jeweils mit drei Bindungen an das Neptunyl(V) (ungebundener Ringstickstoff) gebunden sein können. Postuliert man hingegen wie EW69 eine Koordination nur innerhalb der Äquatorebene des Np(V), so ist die maximale Koordinationszahl vier und die Chelathydroxidbildung würde die Absorptionsschulter deuten.

9. Experimentelles

9.1 Umlaufküvette KOBRA

Zur Durchführung von spektralphotometrischen Titrationsen mit radioaktiven Lösungen wurde eine Umlaufküvette KOBRA konstruiert (Abbildung 9.1-1). Die Meßlösung, die sich im Titriergefäß (18) befindet, wird mit einer Kreiselpumpe (16) durch die Küvette, die im Strahlengang des Spektralphotometers steht, gepumpt. Die Einheit Titriergefäß - Pumpe mit Motor - Küvette sitzt in einer Grundplatte (11), welche genau zu dem Küvettenraum des Cary 14R-Spektralphotometers paßt. An der Grundplatte ist nach unten hin ein Sicherheitszylinder (5 und 3) angebracht, um bei Auslaufen der radioaktiven Lösung den Küvettenraum des Photometers vor einer Kontamination zu schützen. In dem Zylinder sind Aussparungen für den Lichtdurchgang, die mit Quarzfenstern versehen werden können.

Die Küvette ist mit einer Schliff- (9) und einer Schlauchverbindung (13) in das Umlaufsystem eingebaut. Oben an der Grundplatte ist ein größeres Rohr (20) aufgesetzt und dieses kann α -dicht mit einem Deckel (23) verschlossen werden. Der Verschluß (21) des Titriergefäßes ist mit zwei Schlauchanschlüssen (22) versehen, durch die Inertgas geleitet werden kann. Außerdem enthält der Deckel noch vier Öffnungen mit Normalschlifföffnung NS 14,5 für Elektroden, Thermometer und Titrantzuführung. Die Außenanschlüsse werden gasdicht durch das Rohr (20) geführt. Letzteres ist nicht in der Abbildung 9.1-1 eingezeichnet.

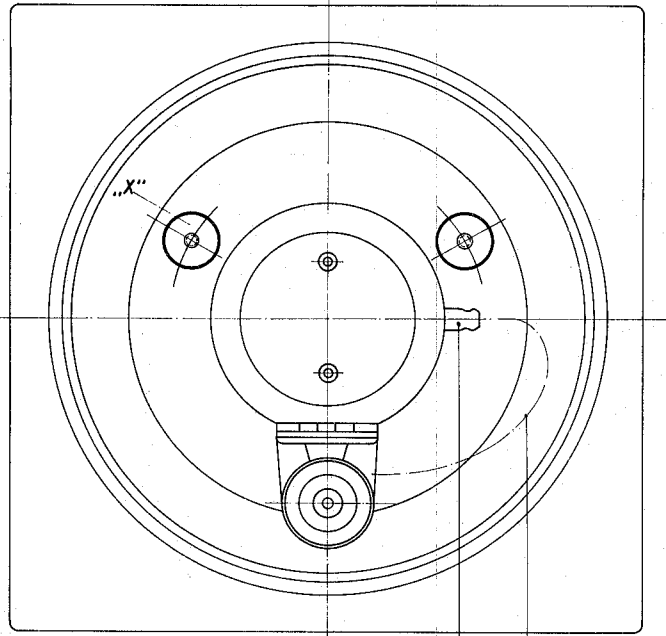
Bei den Küvetten handelt es sich um Sonderanfertigung nach Zeichnung durch die Firma Hellma, Müllheim (Baden). Die Kreiselpumpe wurde mit Motor als Bausatz von der Firma Gesellschaft für Industrievertrieb, Großdingharting bezogen.

Herr G. Kohout (Institut für Radiochemie) entwarf die technischen Details und erstellte die Konstruktionszeichnung.

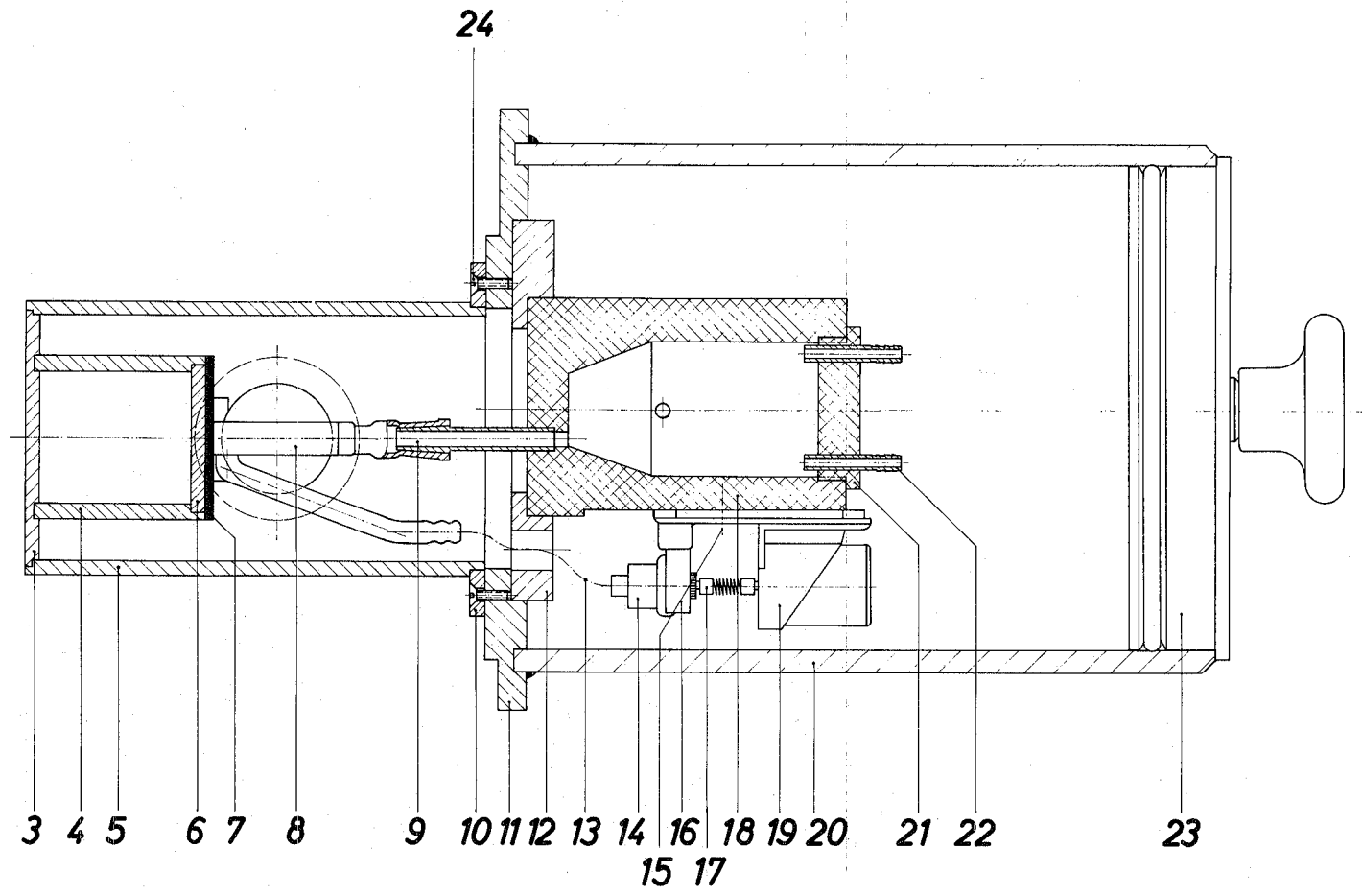
Die Umlaufküvette KOBRA vereinfacht eine spektralphotometrische Titration in der praktischen Ausführung. Ein Küvettenfüllen und -leeren entfällt und die Titrationslösung wird in ihrem Volumen nicht verändert. KOBRA kann auch zu kinetischen Untersuchungen verwendet werden, da kontinuierlich oder in festen Zeitintervallen Spektren aufgenommen werden können.

ABBILDUNG 9.1-1

Umlaufkuvette KOBRA

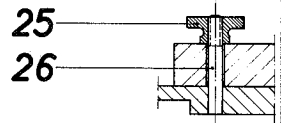


1 2



3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24

Einzelheit „X“



9.2 Präparative Darstellung der HTCS- und HFCS-Verbindungen mit U(VI), Np(VI) und Pu(VI)

Zu 25 ml 0,1 m/l Uranylнитрат (-sulfat, -acetat)-Lösung (bzw. Np, Pu) werden 50 ml 0,05 - 0,4 m/l HTCS bzw. HFCS-Lösung (je nach Ansatzverhältnis) gegeben und der pH-Wert mit NH_3 eingestellt. Die Proben werden in Kautexfläschchen 50 h in einer Schüttelmaschine geschüttelt. Danach wird der pH-Wert gemessen, der Niederschlag abfiltriert, mit wenig H_2O gewaschen und über P_2O_5 im Exsiccator getrocknet. Durch Verglühen im Platintiegel (Luftstrom) wird aus der Menge des ausgewogenen Metalloxides der Metallgehalt bestimmt. Die Kohlenstoff-Wasserstoff- und Stickstoffanalyse erfolgt nach der üblichen Verbrennungsmethode.

9.3 Np(V)-Verbindungen

Zu Neptunium(V)-acetatlösung wird Ligandlösung gegeben und ca. eine Stunde gerührt (typischer Ansatz: 70 mg $\text{Np}(\text{AC})_2$ + 65 mg HAPS in 10 ml H_2O). Die ausfallende Verbindung wird abfiltriert, getrocknet und der Metallgehalt durch Glühanalyse bestimmt.

9.4 Dissoziationskonstantenbestimmung

In thermostatisierten Titriergefäßen werden 25 ml einer 0,01 molaren Säurelösung (mit bidest. CO_2 -freiem Wasser) der Ionenstärke 0,1 bzw. 1,0 (H,NaClO_4) mit 1m NaOH aus einer Mikrobürette (Mettrohm) in Schritten von 10 - 100 μl Mengen titriert und der pH-Wert gemessen.

9.5 Extraktionsversuche

Das Phasengemisch besteht aus 10 ml einer wäßrigen Phase, die das U-233 bzw. Pu-239 in Tracermengen und einen Teil des Komplexbildners (0,01 - 0,09 Mol/l) enthält und einer Methylisobutylketonlösung (10 ml) der HTCS bzw. HFCS (0,09 - 0,01 Mol/l). Die Extraktion wird in Glashülsen in einer thermostatisierten Schüttelapparatur

bei $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ durchgeführt. Nach Phasentrennung wird aus beiden Phasen eine Probe zur radiometrischen Bestimmung entnommen und in der wäßrigen Phase der pH-Wert gemessen. Der Verteilungsquotient ist der Quotient aus der Aktivität der organischen und wäßrigen Phase.

α -Präparate

Die Flüssigkeitsproben werden mittels einer IR-Lampe auf Edelstahlschälchen eingedampft und im Spiegelbrenner geglüht. Durch diese Behandlung erhält man rückstandsfreie α -Präparate, deren Aktivität mit einem Methandurchflußzähler (ACEC) gemessen wird.

9.6 Spektralphotometrische Titration

Eine Plutonium(VI)- bzw. Neptunium(V)-Lösung (ca. 0,02 M/l) mit Ligand (0,01 - 0,3 M/l) wird in thermostatisierten Gefäßen mit konz. NaOH auf laufend steigende pH-Werte gebracht und jeweils in einer 1,000 cm Quarzküvette das Absorptionsspektrum aufgenommen.

9.7 Potentiometrische Titration

25 ml einer 0,005 M/l $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ enthaltenden Lösung werden mit partiell neutralisierten HTCS- bzw. HFCS-Lösungen in 2,5 ml Stufen versetzt und der pH bestimmt (Meßtemperatur $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$). Ebenso wird eine Lösung von NaClO_4 ohne Uranzusatz titriert.

9.8 Meßeinrichtungen

pH-Messungen

- a) Knick-pH-Meter in Verbindung mit einer Schott-Einstabkette (Kalomel-Glaselektrode)
- b) Beckman-research-pH-Meter mit Beckman Glaselektrode und Beckman Kalomel-Vergleichselektrode

Die Eichung erfolgt mit NBS-Standardpuffern.

Spektralphotometrie
.....

Cary recording spectrometer Modell 14R thermostatisierter Kuvettenraum, mit Spezialkuvettenhalter für radioaktive Lösungen.

α-Zählungen
.....

ACEC-Zählgerät mit automatischem Probenwechsler

Röntgenaufnahmen
.....

Siemens-Kristalloflex (Pulveraufnahme)

Infrarot-Spektrometrie
.....

Die Spektren wurden von Herrn Lietz (Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe) mit einem Beckman IR 7 Gerät aufgenommen.

9.9 Chemikalien

Plutonium und Neptunium sind von der USAEC bezogen, Uranyl nitrat-acetat von Merck und Uranylsulfat von Kepec.

Die Komplexbildner H_2PIDES und $H_2MPIDES$ sind selbst dargestellt worden, alle anderen von der Firma Fluka bezogen worden. Zur Reinigung diente Umkristallisieren oder Sublimation.

9.10 Arbeiten mit radioaktiven Substanzen

Die Untersuchungen mit Pu-239 und Np-237 wurden in Glove-Boxen durchgeführt; die Extraktion mit U-233 dagegen in einem gut ziehenden Abzug.

9.11 Kalottenmodelle

Für C,H,N,O,S dienten Modelle der Firma Leybold-Heraeus nach Stuart-Briegleb. Das Uranylmodell ist nach J. Szöke (SZ59). Hier sei Herrn J. Szöke für die freundliche Überlassung zweier Modelle gedankt.

TABELLE 2.1.2-1 2δ -Werte der Uranverbindungen mit Thiophen- und Furankarbonsäure

$\text{NH}_4 [\text{UO}_2(\text{TCS})_3]$	$\text{UO}_2(\text{TCS})_2$	$\text{NH}_4 [\text{UO}_2(\text{FCS})_3]$	$\text{UO}_2(\text{FCS})_2$	$(\text{UO}_2)_2(\text{FCS})_3\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
9,80 m	11,40 w	9,80 m	12,10 m	10,40 w
12,00 m	11,75 m	12,30 m	15,00 s	11,80 w
13,85 m	11,90 m	14,10 m	17,50 w	13,80 m
15,45 s	13,50 m	15,60 s	20,25 m	18,80 w
17,00 m	16,70 w	16,90 w	21,50 m	20,40 w
20,90 m	19,00 w	17,30 m	22,20 m	20,80 w
21,95 m	20,40 m	20,70 w	23,00 m	21,55 w
23,00 w	21,60 w	21,35 m	26,90 m	23,40 w
23,90 w	22,80 m	22,25 m	27,80 w	25,80 w
24,20 w	24,00 w	22,40 m	28,55 w	26,70 w
25,05 w	25,80 w	23,80 w	29,70 w	28,35 w
26,10 m	27,80 w	24,65 w	31,80 w	
27,85 w		25,37 w	33,50 w	
28,80 w		25,90 w	34,20 w	
29,65 w		26,40 w	35,35 w	
30,45 w		26,70 m	36,90 w	
32,10 w		29,00 w	37,60 w	
34,40 w		29,35 w	40,00 w	
35,80 w		30,25 w		
36,50 w		31,20 w		
37,90 w		31,95 w		
		32,40 w		
		32,75 w		
		34,10 w		
		35,15 w		
		35,60 w		
		36,10 m		
		36,70 w		
		37,60 w		
		38,10 w		
		38,75 w		

s = stark, m = mittel, w = schwach

TABELLE 3.1.1-1 Potentiometrische Meßwerte und Rechen­daten
im System U(VI)/HTCS bzw. HFCS

Ionenstärke $\mu = 0,1$

Lösungen: Elektrode: Schott-Einstabkette
 1) 25 ml 5 mMol/l $UO_2(NO_3)_2$ pH-Meter : Beckman-research-
 2) 50 mMol/l HTCS pH-Meter
 3) 50 mMol/l HFCS Puffer : pH = 2,098 und pH = 6,865
 4) 25 ml 0,1 m/l $NaClO_4$ -Lsg. Temperatur: 25,0±0,2°C
 H^+ -Ionenaktivitätskoeffizient : 0,82

$$pH = pH_{\text{Puffer}} + \frac{mV_{\text{Puffer}}}{S} - \frac{mV_{\text{Lsg.}}}{S}$$

HFCS (Neutralisationsgrad : 0,5)

ml Säure Lsg. (2,3)	mV' Lsg. ohne Uran(4)	mV Lsg. mit Uran(1)	pH'	pH	CL mMol	\bar{n}	$\frac{1}{CL} \cdot \frac{\bar{n}}{1-\bar{n}}$	$CL \cdot \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}$
5,0	189,40	193,45	3,251	3,180	4,052	0,206	64,18	9,16
7,5	191,40	195,05	3,217	3,153	5,540	0,271	67,04	13,14
10,0	192,45	195,80	3,199	3,140	6,830	0,324	70,28	16,94
12,5	193,00	196,10	3,190	3,135	7,966	0,369	73,26	20,58
15,0	193,40	196,70	3,183	3,132	8,969	0,409	77,22	24,15
17,5	193,60	196,40	3,180	3,130	9,827	0,457	85,46	27,91
20,0	193,80	196,42	3,176	3,130	10,640	0,487	89,08	31,37
22,5	193,85	196,35	3,175	3,131	11,350	0,520	95,45	35,01
25,0	194,00	196,26	3,173	3,133	12,070	0,523	90,71	37,37

HTCS (Neutralisationsgrad : 0,4)

7,5	182,44	188,68	3,364	3,258	3,988	0,319	117,6	9,85
10,0	183,55	189,20	3,365	3,269	4,968	0,374	120,4	12,91
12,5	183,85	189,20	3,359	3,269	5,806	0,438	134,3	16,14
15,0	184,18	189,05	3,354	3,271	6,614	0,476	137,5	19,24
17,5	184,40	189,00	3,351	3,273	7,303	0,523	149,9	22,60
20,0	184,45	188,85	3,349	3,275	7,910	0,570	169,8	26,32
22,5	184,45	188,65	3,351	3,280	8,470	0,611	185,1	30,22
25,0	184,43	188,30	3,332	3,267	9,050	0,631	189,0	33,58

Berechnung ohne Hydrolyse für HTCS	3,937	0,348	135,69	9,98
	4,922	0,403	136,88	13,16
	5,766	0,464	149,99	16,52
	6,576	0,501	152,87	19,76
	7,269	0,546	165,36	23,28
	7,879	0,593	184,76	27,23
	8,443	0,631	202,62	31,33
	9,022	0,651	206,48	34,85

TABELLE 3.1.1-2 Potentiometrische Meßwerte und Rechen­daten im System U(VI)/HTCS bzw. HFCS

Ionenstärke $\mu = 1,0$

Lösungen:

- 1) 25 ml 5mMol/l $UO_2(NO_3)_2$
- 2) 100 mMol/l HTCS
- 3) 200 mMol/l HFCS
- 4) 20 ml 1 m/l $NaClO_4$ -Lsg.

Elektrode : Schott-Einstabkette

pH-Meter : Beckman-research
pH-Meter

Puffer : pH = 2,098 und pH = 6,865

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

$$pH = pH_{Puffer} + \frac{mV_{Puffer}}{S} - \frac{mV_{Lsg.}}{S} ; \quad -\lg C_H = pH + 0,16$$

HTCS (Neutralisationsgrad : 0,5)

ml Säure Lsg. (2,3)	mV' Lsg. ohne Uran(4)	mV Lsg. mit Uran(1)	pH'	pH	CL mMol	\bar{n}	$\frac{1}{CL} \cdot \frac{\bar{n}}{1-\bar{n}}$	$CL \cdot \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}$
2,5	189,83	195,82	3,260	3,143	3,831	0,337	132,6	9,61
5,0	190,80	196,63	3,227	3,129	7,103	0,501	141,4	21,34
7,5	191,53	196,60	3,215	3,130	9,988	0,628	169,1	36,85
10,0	191,90	196,35	3,209	3,134	12,560	0,722	206,4	57,70
12,5	192,00	196,07	3,207	3,139	14,800	0,816	299,1	95,07
15,0	192,17	195,78	3,204	3,144	16,900	0,864	374,7	140,80
17,5	192,20	195,57	3,204	3,147	18,680	0,937	798,2	315,80
22,5	192,25	195,20	3,203	3,153	21,536	0,975	1811,09	883,03
25,0	192,25	195,00	3,203	3,157	22,883	1,015	-3023,47	-1537,36

HFCS (Neutralisationsgrad : 0,5)

ml	mV'	mV	pH'	pH	CL	\bar{n}	$\frac{1}{CL} \cdot \frac{\bar{n}}{1-\bar{n}}$	$CL \cdot \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}$
2,5	210,36	214,00	2,894	2,835	9,04	0,401	74,05	24,12
5,0	212,33	215,45	2,861	2,811	16,13	0,578	84,99	54,35
7,5	213,03	215,60	2,849	2,808	22,40	0,667	89,56	89,74
10,0	213,22	215,58	2,846	2,809	27,65	0,787	133,50	157,30
12,5	213,30	215,50	2,845	2,810	32,22	0,897	269,60	344,40
15,0	213,40	215,22	2,843	2,815	36,64	0,871	183,60	319,80
17,5	213,40	215,20	2,843	2,815	39,845	0,928	326,96	588,73
20,0	213,40	215,00	2,843	2,818	42,868	0,939	361,58	750,19
22,5	213,28	214,85	2,845	2,821	45,607	1,061	-383,91	-707,32
25,0	213,20	214,70	2,847	2,823	48,287	1,095	-239,83	-462,61

TABELLE 3.1.2-2 Extinktionen im System Pu(VI)/HTCS bzw. HFCS

HTCS						
$\mu = 0,1$; CMG = 0,0019 M/1 CHLG = 0,02 M/1			$\mu = 1,0$; CMG = 0,00165 M/1 CHLG = 0,04 M/1			
pH	E ₁	E ₂	-lg CH	E ₁	E ₂	E ₃
	8305 Å	8356 Å		8305 Å	8356 Å	8412 Å
1,678	1,010	0,057	1,886	0,873	0,065	0,014
1,984	0,980	0,066	2,184	0,834	0,094	0,022
2,270	0,976	0,083	2,393	0,797	0,120	0,024
2,472	0,950	0,107	2,541	0,758	0,142	0,029
2,721	0,895	0,139	2,722	0,697	0,172	0,032
2,900	0,843	0,170	2,964	0,620	0,220	0,052
3,019	0,808	0,190	3,092	0,582	0,241	0,060
3,137	0,770	0,211	3,185	0,546	0,258	0,070
3,247	0,722	0,233	3,281	0,508	0,268	0,075
3,355	0,692	0,252	3,399	0,476	0,283	0,082
3,457	0,667	0,269	3,475	0,455	0,294	0,093
3,561	0,633	0,280	3,577	0,423	0,297	0,100
3,661	0,609	0,298	3,692	0,407	0,310	0,111
3,760	0,586	0,304	3,791	0,388	0,310	0,115
3,922	0,555	0,319	3,891	0,368	0,310	0,122
4,040	0,543	0,328	3,972	0,360	0,311	0,123
4,188	0,522	0,325	4,082	0,345	0,311	0,124
4,408	0,500	0,335	4,177	0,336	0,314	0,126
4,663	0,480	0,330				
4,950	0,449	0,320				

HFCS						
$\mu = 0,1$; CMG = 0,0019 M/1 CHLG = 0,028 M/1			$\mu = 1,0$; CMG = 0,00173 M/1 CHLG = 0,08 M/1			
pH	E ₁	E ₂	-lg CH	E ₁	E ₂	E ₃
	8305 Å	8351 Å		8305 Å	8351 Å	8400 Å
1,672	1,010	0,078	2,084	0,821	0,155	0,035
2,010	1,000	0,100	2,373	0,740	0,218	0,056
2,212	0,968	0,125	2,477	0,708	0,258	0,070
2,344	0,940	0,145	2,602	0,660	0,275	0,077
2,487	0,898	0,163	2,720	0,598	0,283	0,080
2,773	0,830	0,211	2,827	0,552	0,296	0,088
2,882	0,797	0,237	2,933	0,511	0,310	0,100
3,010	0,752	0,260	3,053	0,469	0,324	0,111
3,109	0,720	0,272	3,205	0,426	0,337	0,123
3,201	0,695	0,287	3,361	0,390	0,350	0,144
3,308	0,675	0,300	3,475	0,365	0,350	0,149
3,396	0,653	0,307	3,606	0,350	0,350	0,162
3,521	0,623	0,319	3,710	0,321	0,337	0,156
3,596	0,618	0,330	3,842	0,305	0,330	0,160
3,722	0,597	0,335				
3,900	0,580	0,343				

TABELLE 3.2.1-1 Extinktionswerte der spektralphotometrischen Titration von Np(V) mit HAPS und HAPSNO

HAPS				HAPSNO			
$\mu = 0,1$; CMG = 0,0021 M/1 CHLG = 0,02 M/1				$\mu = 0,1$; CMG = 0,00179 M/1 CHLG = 0,024 M/1			
pH	E ₁	E ₂	E ₃	pH	E ₁	E ₂	E ₃
	9805 Å	9861 Å	9932 Å		9805 Å	9873 Å	9941 Å
1,350	0,822	0,159	0,029	1,317	0,692	0,108	
2,642	0,743	0,268	0,053	1,808	0,670	0,122	
2,849	0,698	0,319	0,061	2,073	0,643	0,144	
3,039	0,628	0,378	0,074	2,307	0,610	0,176	
3,238	0,548	0,432	0,106	2,487	0,575	0,210	
3,335	0,503	0,471	0,128	2,688	0,527	0,249	
3,430	0,458	0,506	0,156	2,910	0,465	0,292	
3,540	0,410	0,534	0,186	3,113	0,410	0,328	
3,640	0,358	0,542	0,220	3,276	0,372	0,365	
3,778	0,297	0,554	0,275	3,409	0,345	0,384	
3,868	0,258	0,550	0,309	3,549	0,320	0,395	
3,972	0,225	0,549	0,366	3,686	0,298	0,403	
4,091	0,183	0,527	0,426	3,898	0,276	0,419	
4,203	0,156	0,497	0,485	4,074	0,261	0,422	
4,305	0,125	0,446	0,532	4,362	0,248	0,428	
4,417	0,110	0,427	0,590	4,664	0,238	0,429	
4,543	0,089	0,386	0,629	5,081	0,235	0,431	
4,690	0,070	0,332	0,680	5,753	0,230	0,432	
4,814	0,058	0,314	0,721	6,436	0,230	0,432	
4,989	0,048	0,272	0,771	6,902	0,230	0,432	
5,153	0,046	0,250	0,800	7,615	0,230	0,432	
$\mu = 1,0$; CMG = 0,00247 M/1 CHLG = 0,03 M/1				$\mu = 1,0$; CMG = 0,0025 M/1 CHLG = 0,04 M/1			
1,104	0,967	0,178	0,031	1,040	0,979	0,140	0,020
2,410	0,842	0,323	0,063	1,792	0,892	0,198	0,045
2,680	0,760	0,398	0,087	2,325	0,740	0,330	0,072
2,867	0,690	0,454	0,109	2,473	0,689	0,370	0,099
3,048	0,602	0,522	0,143	2,576	0,646	0,405	0,112
3,248	0,500	0,579	0,194	2,683	0,596	0,440	0,130
3,381	0,429	0,603	0,241	2,810	0,543	0,482	0,157
3,515	0,355	0,613	0,298	2,958	0,481	0,520	0,177
3,638	0,301	0,612	0,352	3,078	0,435	0,540	0,200
3,745	0,252	0,597	0,406	3,201	0,390	0,555	0,218
3,888	0,197	0,558	0,477	3,320	0,354	0,572	0,244
4,014	0,158	0,513	0,540	3,449	0,326	0,580	0,263
4,120	0,129	0,475	0,598	3,562	0,300	0,582	0,281
4,280	0,097	0,410	0,670	3,801	0,266	0,581	0,308
4,388	0,082	0,374	0,709	3,911	0,250	0,580	0,316
4,502	0,072	0,340	0,752	4,091	0,240	0,580	0,338
4,652	0,052	0,286	0,785	4,660	0,223	0,575	0,348
4,817	0,040	0,245	0,821	4,955	0,220	0,573	0,360
4,986	0,038	0,220	0,853				
5,363	0,025	0,176	0,887				

TABELLE 3.2.1-2 Extinktionsdaten der spektralphotometrischen Titration von Np(V) mit HTCS bzw. HFCS

HTCS			HFCS		
$\mu = 1,0$; CMG = 0,0021 M/1 CHLG = 0,08 M/1			$\mu = 1,0$; CMG = 0,00245 M/1 CHLG = 0,08 M/1		
-lg CH	E ₁ 9805 Å	E ₂ 8866 Å	-lg CH	E ₁ 9805 Å	E ₂ 9853 Å
2,890	0,800	0,132	1,002	0,962	0,269
3,123	0,787	0,145	2,360	0,942	0,270
3,257	0,780	0,148	2,611	0,935	0,281
3,450	0,770	0,158	3,102	0,923	0,298
3,660	0,763	0,166	3,249	0,919	0,301
3,858	0,754	0,175	3,458	0,911	0,305
4,066	0,750	0,178	3,774	0,909	0,308
4,357	0,745	0,178	4,323	0,902	0,319
4,660	0,742	0,178	4,819	0,902	0,320
5,094	0,742	0,178	5,540	0,902	0,322
5,390	0,741	0,180	6,169	0,901	0,322
			6,752	0,899	0,323

TABELLE 3.2.2-1 Extinktionswerte in den Systemen Np(V)/HINIC/HMAPS/HNIC

HINIC			HMAPS		
$\mu = 1,0$; CMG = 0,0023 M/1 CHLG = 0,08 M/1			$\mu = 1,0$; CMG = 0,00268 M/1 CHLG = 0,2 M/1		
-lg CH	E ₁ 9805 Å	E ₂ 9880 Å	-lg CH	E ₁ 9805 Å	E ₂ 9851 Å
1,499	0,906	0,100	2,023	1,050	0,431
2,162	0,889	0,101	2,460	1,040	0,440
2,589	0,880	0,112	3,058	1,028	0,458
3,358	0,877	0,113	3,608	1,000	0,470
4,043	0,872	0,122	4,177	0,975	0,492
4,388	0,872	0,125	4,792	0,920	0,520
4,486	0,864	0,130	5,119	0,855	0,550
4,641	0,860	0,134	5,428	0,780	0,600
4,760	0,845	0,138	5,561	0,748	0,616
5,090	0,822	0,143	5,772	0,670	0,646
5,429	0,818	0,149			
5,878	0,801	0,160			

TABELLE 3.2.2-1 Fortsetzung

HNIC		
$\mu = 1,0$; CMG = 0,00237 M/1		
CHLG = 0,16 M/1		
-lg CH	E ₁ 9805 Å	E ₂ 9859 Å
1,585	0,930	0,231
1,962	0,920	0,245
2,248	0,905	0,258
2,320	0,896	0,263
2,412	0,888	0,269
2,599	0,884	0,280
2,986	0,865	0,296
3,627	0,848	0,320
4,118	0,836	0,331
4,443	0,800	0,360
4,683	0,780	0,368
4,803	0,767	0,376
4,907	0,760	0,386
5,039	0,745	0,403
5,140	0,740	0,416
5,283	0,730	0,422
5,528	0,711	0,430

TABELLE 3.2.3-1 Extinktionswerte im System
Np(V)/HAPES

$\mu = 0,1$; CMG = 0,00222 M/1			$\mu = 1,0$; CMG = 0,00302 M/1			
CHLG = 0,02 M/1			CHLG = 0,1 M/1			
pH	E ₁ 9805 Å	E ₂ 9871 Å	-lg CH	E ₁ 9805 Å	E ₂ 9871 Å	E ₃ 9933 Å
1,720	0,870	0,110	1,090	1,184	0,140	0,031
2,095	0,868	0,112	3,395	1,100	0,207	0,041
3,033	0,861	0,120	3,923	1,070	0,233	0,047
3,432	0,854	0,125	4,365	1,036	0,280	0,055
3,946	0,853	0,130	5,185	0,840	0,510	0,150
4,624	0,836	0,150	5,408	0,760	0,595	0,193
4,882	0,820	0,172	5,545	0,705	0,640	0,230
5,045	0,801	0,180	5,703	0,649	0,691	0,272
5,366	0,772	0,225	5,848	0,600	0,728	0,318
5,642	0,738	0,260	5,972	0,560	0,752	0,348
5,962	0,702	0,298	6,097	0,533	0,775	0,375
6,361	0,669	0,330	6,192	0,510	0,785	0,400
6,942	0,647	0,355	6,378	0,480	0,810	0,441
7,557	0,630	0,360	6,662	0,445	0,820	0,485
			6,781	0,438	0,825	0,493
			7,066	0,420	0,830	0,512

TABELLE 3.2.3-2 Extinktionswerte in den Systemen
Np(V)/H₂PIDES bzw. H₂MPIDES

H ₂ PIDES			H ₂ MPIDES		
μ = 0,1; CMG = 0,00295 M/l CHLG = 0,01 M/l			μ = 0,1; CMG = 0,0023 M/l CHLG = 0,012 M/l		
pH	E ₁ 9805 Å	E ₂ 9897 Å	pH	E ₁ 9805 Å	E ₂ 9904 Å
2,261	0,885	0,068	2,342	0,858	0,092
2,732	0,814	0,108	2,681	0,738	0,172
3,025	0,762	0,150	2,799	0,677	0,212
3,241	0,721	0,186	2,918	0,610	0,250
3,461	0,680	0,212	3,032	0,551	0,293
3,700	0,638	0,258	3,198	0,470	0,345
3,919	0,594	0,303	3,349	0,411	0,383
4,096	0,545	0,351	3,490	0,366	0,413
4,203	0,508	0,385	3,612	0,339	0,438
4,329	0,468	0,426	3,715	0,322	0,454
4,510	0,400	0,489	3,907	0,288	0,475
4,615	0,363	0,528	4,079	0,267	0,494
4,742	0,314	0,565	4,280	0,250	0,506
4,970	0,236	0,648	4,403	0,239	0,518
5,154	0,188	0,698	4,608	0,223	0,543
5,299	0,155	0,717	4,806	0,201	0,565
5,548	0,112	0,775	5,170	0,158	0,625
5,840	0,083	0,802	5,568	0,109	0,695
6,198	0,067	0,825	6,223	0,060	0,772
6,582	0,058	0,828	6,865	0,048	0,788
μ = 1,0; CMG = 0,00205 M/l CHLG = 0,01 M/l			μ = 1,0; CMG = 0,00231 M/l CHLG = 0,012 M/l		
2,039	0,805	0,055	2,149	0,860	0,080
2,239	0,793	0,071	2,552	0,715	0,179
2,683	0,720	0,120	2,701	0,634	0,237
2,889	0,680	0,148	2,892	0,520	0,314
3,103	0,640	0,178	3,021	0,460	0,359
3,332	0,595	0,203	3,137	0,409	0,392
3,562	0,559	0,239	3,222	0,372	0,420
3,763	0,518	0,281	3,301	0,350	0,442
3,961	0,469	0,328	3,412	0,317	0,463
4,225	0,393	0,406	3,511	0,296	0,482
4,355	0,349	0,447	3,724	0,259	0,509
4,455	0,316	0,478	3,890	0,239	0,520
4,620	0,264	0,529	4,008	0,229	0,533
4,770	0,218	0,574	4,186	0,215	0,551
4,893	0,184	0,603	4,383	0,204	0,568
5,002	0,162	0,630	4,741	0,170	0,599
5,130	0,135	0,660	5,100	0,134	0,652
5,578	0,077	0,718	5,711	0,076	0,733
6,039	0,048	0,735	6,198	0,048	0,778
6,983	0,043	0,745	6,950	0,037	0,798

TABELLE 4.-3 Extinktionsdaten der Plutonium(VI)-Hydrolyse

Wellenlänge für alle IR-Absorptionsbanden: 8305 Å (E₁)

Ionenstärke mit NaClO₄ eingestellt. 8450 Å (E₂)

8488 Å (E₃)

μ = 0,1; CMG = 0,958 mM/l

μ = 0,1; CMG = 1,441 mM/l

IR				IR			
pH	E ₁	E ₂	E ₃	pH	E ₁	E ₂	E ₃
2,209	0,532	0,002	0,001	3,293	0,798	0,009	0,004
4,971	0,453	0,027	0,021	4,569	0,712	0,027	0,026
5,363	0,314	0,073	0,060	4,853	0,668	0,038	0,034
5,464	0,263	0,089	0,072	5,018	0,620	0,052	0,043
5,552	0,222	0,098	0,085	5,141	0,558	0,073	0,067
5,660	0,179	0,110	0,100	5,259	0,490	0,099	0,077
5,739	0,150	0,114	0,105	5,361	0,421	0,121	0,100
5,893	0,098	0,120	0,128	5,450	0,356	0,138	0,113
5,958	0,079	0,120	0,133	5,559	0,291	0,158	0,128
6,158	0,042	0,119	0,149	5,665	0,227	0,171	0,162
6,300	0,027	0,115	0,152	5,787	0,167	0,182	0,183
6,488	0,013	0,105	0,157	5,916	0,114	0,189	0,204
6,710	0,007	0,096	0,159	6,053	0,078	0,181	0,217
				6,231	0,038	0,180	0,228
				6,383	0,031	0,161	0,235
				6,647	0,016	0,145	0,232
				6,908	0,013	0,132	0,229

μ = 1,0; CMG = 1,64 mM/l

μ = 0,1; CMG = 1,762 mM/l

IR				IR			
-lg CH	E ₁	E ₂	E ₃	pH	E ₁	E ₂	E ₃
3,724	0,910	0,015	0,011	2,732	0,978	0,002	0,001
4,193	0,890	0,020	0,015	3,342	0,968	0,003	0,002
4,523	0,878	0,028	0,013	3,995	0,965	0,007	0,005
4,723	0,805	0,040	0,030	4,604	0,927	0,018	0,016
4,897	0,759	0,058	0,046	4,828	0,851	0,039	0,029
5,033	0,697	0,084	0,067	5,025	0,770	0,070	0,049
5,094	0,628	0,100	0,079	5,227	0,625	0,120	0,092
5,260	0,498	0,140	0,117	5,400	0,472	0,168	0,139
5,361	0,410	0,165	0,150	5,524	0,356	0,200	0,174
5,463	0,320	0,178	0,177	5,649	0,257	0,216	0,213
5,577	0,250	0,193	0,206	5,760	0,189	0,220	0,239
5,682	0,185	0,206	0,230	5,903	0,124	0,228	0,264
5,771	0,149	0,209	0,243	6,050	0,086	0,229	0,286
5,883	0,109	0,205	0,263	6,229	0,047	0,211	0,299
5,968	0,082	0,200	0,271	6,318	0,031	0,208	0,303
6,078	0,060	0,195	0,278				
6,151	0,048	0,191	0,281				
6,261	0,034	0,185	0,287				
6,354	0,030	0,165	0,289				

TABELLE 4.-3 Fortsetzung

$\mu = 0,1; \text{CMG} = 2,523 \text{ mM/1}$				$\mu = 0,1; \text{CMG} = 2,523 \text{ mM/1}$		
IR				UV		
pH	E ₁	E ₂	E ₃	pH	E ₁ 8305 Å	E ₂ 3900 Å
3,953	1,370	0,011	0,010	1,614	1,400	0,030
4,452	1,320	0,021	0,017	3,953	1,370	0,040
4,668	1,260	0,040	0,033	4,452	1,320	0,053
4,832	1,170	0,065	0,048	4,668	1,260	0,069
4,998	1,053	0,104	0,077	4,832	1,170	0,093
5,078	1,020	0,136	0,100	4,998	1,053	0,127
5,202	0,843	0,180	0,133	5,078	1,020	0,148
5,317	0,707	0,223	0,174	5,202	0,843	0,207
5,428	0,562	0,262	0,221	5,317	0,707	0,261
5,545	0,430	0,299	0,273	5,428	0,562	0,338
5,697	0,287	0,313	0,320	5,545	0,430	0,429
5,862	0,182	0,318	0,378	5,697	0,287	0,548
5,998	0,121	0,310	0,398	5,862	0,182	0,654
6,157	0,072	0,300	0,418	5,998	0,121	0,723
6,352	0,038	0,260	0,426	6,157	0,072	0,806
6,557	0,024	0,240	0,427	6,352	0,038	0,887
6,711	0,018	0,231	0,421	6,557	0,024	0,952
6,959	0,012	0,220	0,409	6,711	0,018	0,973
7,539	0,011	0,166	0,365	6,959	0,012	1,000
8,504	0,010	0,118	0,309	7,539	0,011	1,078
				8,504	0,010	1,180
				9,395	0,008	1,264

$\mu = 0,1; \text{CMG} = 2,721 \text{ mM/1}$

IR			
pH	E ₁	E ₂	E ₃
2,028	1,510	0,003	0,001
4,230	1,470	0,012	0,011
4,690	1,390	0,045	0,030
4,931	1,236	0,106	0,070
5,052	1,120	0,150	0,102
5,215	0,911	0,222	0,167
5,393	0,660	0,292	0,238
5,537	0,461	0,338	0,307
5,639	0,345	0,357	0,358
5,720	0,272	0,356	0,372
5,810	0,208	0,355	0,406
5,921	0,148	0,354	0,434
6,089	0,087	0,333	0,467
6,290	0,043	0,318	0,477
6,615	0,013	0,268	0,479

TABELLE 5.-1 Verteilungsquotienten im System $UO_2^{2+}/HTCS$ bzw. HFCS
($-\lg CL$ berechnet mit EXTRA1)

$^{233}UO_2^{2+}/HFCS$			$^{233}UO_2^{2+}/HTCS$		
pH	$\lg q$	$-\lg CL$	pH	$\lg q$	$-\lg CL$
2,520	-2,018	2,541	1,955	-2,477	4,222
2,448	-2,208	2,609	2,093	-2,159	4,082
2,312	-1,980	2,746	2,232	-1,953	3,942
3,496	-0,714	1,656	2,600	-1,559	3,572
3,541	-0,782	1,626	2,638	-1,583	3,533
3,408	-0,925	1,728	2,778	-1,327	3,393
3,300	-0,978	1,820	2,832	-1,185	3,343
3,948	-0,516	1,353	2,950	-0,974	3,224
3,990	-0,503	1,331	3,060	-0,823	3,115
3,940	-0,489	1,359	3,085	-0,860	3,095
3,920	-0,594	1,370	3,090	-0,758	3,085
3,207	-1,142	1,897	3,100	-0,768	3,075
3,074	-1,306	2,022	3,368	-0,199	2,798
2,720	-1,656	2,348	3,570	0,029	2,612
4,303	-0,487	1,193	3,870	0,469	2,322
4,376	-0,455	1,166	4,083	0,665	2,125
4,460	-0,429	1,142	4,245	0,872	1,970
4,484	-0,476	1,137	4,356	0,910	1,874
4,488	-0,319	1,134	4,462	1,001	1,788
4,502	-0,493	1,131	4,562	0,847	1,706
4,135	-0,568	1,258	4,585	1,168	1,690
3,857	-0,768	1,405	4,590	1,152	1,682
5,461	-0,614	1,017	4,610	1,213	1,667
5,668	-0,768	1,010	4,950	1,377	1,426
5,845	-0,837	1,007	4,960	1,446	1,419
5,973	-0,901	1,005	4,982	1,474	1,407
6,120	-1,178	1,004	4,985	1,429	1,401
4,422	-0,291	1,154	5,460	1,171	1,180
4,610	-0,363	1,105	5,500	1,105	1,167
4,710	-0,469	1,086	5,775	0,762	1,096
4,769	-0,303	1,075	5,800	0,565	1,092
4,862	-0,309	1,062	5,820	0,431	1,088
2,820	-1,642	2,253	5,870	0,789	1,079
3,143	-1,289	1,959	5,900	0,551	1,074
2,871	-1,632	2,206	5,910	0,692	1,073
2,587	-1,798	2,473	5,920	0,527	1,071
2,378	-2,159	2,677	5,935	0,571	1,070
2,145	-1,860	2,904	5,94	0,517	1,068
			5,975	0,501	1,064
			5,978	0,061	1,063
			6,092	0,371	1,049

TABELLE 5.-2 Verteilungsquotienten in den Systemen
 Pu(VI)/HTCS/H₂O/MIBK und Pu(VI)/HFCS/H₂O/MIBK
 (-lg CL berechnet mit EXTRA1)

Pu(VI)/HTCS			Pu(VI)/HFCS		
pH	lg q	-lg CL	pH	lg q	-lg CL
2,087	-2,673	4,085	2,472	-2,286	2,588
2,318	-2,381	3,854	2,731	-1,958	2,338
2,650	-1,996	3,523	2,940	-1,636	2,141
2,815	-1,505	3,358	3,083	-1,444	2,010
2,900	-1,537	3,274	3,178	-1,321	1,924
3,128	-1,125	3,047	3,250	-1,296	1,862
3,231	-1,034	2,945	3,386	-1,101	1,747
3,504	-0,567	2,676	3,501	-1,034	1,656
3,618	-0,455	2,565	3,881	-0,781	1,393
3,761	-0,314	2,427	4,072	-0,719	1,289
3,790	-0,085	2,399	4,201	-0,691	1,232
3,967	0,115	2,230	4,333	-0,623	1,182
4,250	0,411	1,970	4,427	-0,614	1,152
4,431	0,532	1,813	4,503	-0,798	1,131
4,501	0,536	1,755	4,684	-0,952	1,090
4,543	0,597	1,720	4,770	-1,221	1,075
4,658	0,616	1,630	4,894	-1,672	1,058
4,801	0,582	1,525	5,392	-2,936	1,019
4,882	0,201	1,471			
5,043	-0,053	1,372			
5,420	-0,124	1,194			
5,556	-0,257	1,152			
5,718	-0,043	1,108			

TABELLE 5.-3 Extraktion von UO_2^{2+} /HTCS mit verschiedenen Extraktionsmitteln

Methylhydrofuran		Di-n-butyläther	
pH	lg q	pH	lg q
2,680	-0,531	2,278	-2,594
3,220	0,538	2,84	-2,140
4,418	1,768	3,236	-1,407
4,850	1,868	3,558	-1,083

Diisobutylketon		Chloroform	
pH	lg q	pH	lg q
2,615	-1,713	2,588	-2,112
2,785	-1,432	2,814	-1,905
3,240	-0,870	3,065	-1,881
3,745	-0,352	3,400	-1,618
3,917	-0,198	3,515	-1,313
4,085	-0,163		

TABELLE 7.2-1 AUSDRUCKLISTE VON EXTRA1

EXTRA1 NO 21001 VERSION 28041967 VON EGBERT BRANDAU
26. 8. 1969

SYSTEM HTCS/MIBK EIGENER DK- UND LAMBDAWERT CHLG=.1 BRANDAU

DK	FLMBDA	CHLG	FH	ITAB		
4.587E-04	55.75	0.100	0.820	1		
PH	CH	QL	CL	CLOG	CHLOGO	
3.000	1.220E-03	6.584E-03	6.584E-04	-3.181	-1.011	
3.010	1.192E-03	6.737E-03	6.737E-04	-3.172	-1.011	
3.020	1.165E-03	6.892E-03	6.892E-04	-3.162	-1.011	
3.030	1.138E-03	7.052E-03	7.052E-04	-3.152	-1.011	
3.040	1.112E-03	7.215E-03	7.215E-04	-3.142	-1.011	
3.050	1.087E-03	7.382E-03	7.382E-04	-3.132	-1.011	
3.060	1.062E-03	7.552E-03	7.552E-04	-3.122	-1.011	
3.070	1.038E-03	7.727E-03	7.727E-04	-3.112	-1.011	
3.080	1.014E-03	7.906E-03	7.906E-04	-3.102	-1.011	
3.090	9.913E-04	8.088E-03	8.088E-04	-3.092	-1.011	
3.100	9.687E-04	8.275E-03	8.275E-04	-3.082	-1.011	
3.110	9.466E-04	8.466E-03	8.466E-04	-3.072	-1.011	
3.120	9.251E-04	8.662E-03	8.662E-04	-3.062	-1.011	
3.130	9.040E-04	8.862E-03	8.862E-04	-3.052	-1.012	
3.140	8.835E-04	9.066E-03	9.066E-04	-3.043	-1.012	
3.150	8.633E-04	9.275E-03	9.275E-04	-3.033	-1.012	
3.160	8.437E-04	9.489E-03	9.489E-04	-3.023	-1.012	
3.170	8.245E-04	9.708E-03	9.708E-04	-3.013	-1.012	
3.180	8.057E-04	9.932E-03	9.932E-04	-3.003	-1.012	
3.190	7.874E-04	1.016E-02	1.016E-03	-2.993	-1.012	
3.200	7.695E-04	1.040E-02	1.040E-03	-2.983	-1.012	
3.210	7.519E-04	1.063E-02	1.063E-03	-2.973	-1.012	
3.220	7.348E-04	1.088E-02	1.088E-03	-2.963	-1.012	
3.230	7.181E-04	1.113E-02	1.113E-03	-2.953	-1.013	
3.240	7.018E-04	1.139E-02	1.139E-03	-2.944	-1.013	
3.250	6.858E-04	1.165E-02	1.165E-03	-2.934	-1.013	
3.260	6.702E-04	1.192E-02	1.192E-03	-2.924	-1.013	
3.270	6.549E-04	1.219E-02	1.219E-03	-2.914	-1.013	
3.280	6.400E-04	1.247E-02	1.247E-03	-2.904	-1.013	
3.290	6.254E-04	1.276E-02	1.276E-03	-2.894	-1.013	
3.300	6.112E-04	1.305E-02	1.305E-03	-2.884	-1.013	
3.310	5.973E-04	1.335E-02	1.335E-03	-2.874	-1.014	
3.320	5.837E-04	1.366E-02	1.366E-03	-2.865	-1.014	
3.330	5.704E-04	1.397E-02	1.397E-03	-2.855	-1.014	
3.340	5.574E-04	1.429E-02	1.429E-03	-2.845	-1.014	
3.350	5.447E-04	1.462E-02	1.462E-03	-2.835	-1.014	
3.360	5.323E-04	1.496E-02	1.496E-03	-2.825	-1.014	
3.370	5.202E-04	1.530E-02	1.530E-03	-2.815	-1.014	
3.380	5.084E-04	1.565E-02	1.565E-03	-2.805	-1.015	
3.390	4.968E-04	1.601E-02	1.601E-03	-2.796	-1.015	
3.400	4.855E-04	1.638E-02	1.638E-03	-2.786	-1.015	
3.410	4.744E-04	1.675E-02	1.675E-03	-2.776	-1.015	
3.420	4.636E-04	1.713E-02	1.713E-03	-2.766	-1.015	
3.430	4.531E-04	1.753E-02	1.753E-03	-2.756	-1.015	
3.440	4.428E-04	1.793E-02	1.793E-03	-2.746	-1.016	
3.450	4.327E-04	1.834E-02	1.834E-03	-2.737	-1.016	
3.460	4.228E-04	1.876E-02	1.876E-03	-2.727	-1.016	
3.470	4.132E-04	1.919E-02	1.919E-03	-2.717	-1.016	
3.480	4.038E-04	1.962E-02	1.962E-03	-2.707	-1.016	
3.490	3.946E-04	2.007E-02	2.007E-03	-2.697	-1.017	

TABELLE 7.3-1 AUSDRUCKLISTE VON AHRPOT1

PROGRAMM AHRPOT1 PROG.-NR. 21003 VERSION 070268 X,Y-ZEICHNUNG
 BERECHNUNG DER ANIONENKONZENTRATION, QUERN, DLN, X UND Y FUER DIE GRAFISCHE AUSWERTUNG POT. MESSUNGEN

VERSUCH U(VI)/HFCS EBB080667 MUE=.1 NGRD=.5 CHLG=50 MIT HYD BRANDAU RECHNUNGSDATUM 9. 2. 1968

IDG NM FH BHYD
 1 10 0.820 1.150E-06

IM	PH	PHS	CH	CHS	CMG	CHLG	CBOH	CHY	CL	QUERN	Y	X	DLN
1	3.248	3.331	6.888E-04	5.686E-04	4.545E-03	4.545E-03	2.273E-03	9.597E-05	2.312E-03	1.218E-01	5.998E 01	4.945E-03	5.268E 01
2	3.180	3.251	8.054E-04	6.847E-04	4.166E-03	8.333E-03	4.166E-03	5.980E-05	4.052E-03	2.064E-01	6.418E 01	9.157E-03	5.094E 01
3	3.153	3.217	8.572E-04	7.401E-04	3.846E-03	1.154E-02	5.769E-03	4.524E-05	5.540E-03	2.708E-01	6.704E 01	1.314E-02	4.888E 01
4	3.140	3.199	8.826E-04	7.709E-04	3.571E-03	1.428E-02	7.143E-03	3.688E-05	6.830E-03	3.244E-01	7.028E 01	1.694E-02	4.749E 01
5	3.135	3.190	8.929E-04	7.876E-04	3.333E-03	1.666E-02	8.333E-03	3.146E-05	7.966E-03	3.685E-01	7.326E 01	2.058E-02	4.626E 01
6	3.132	3.183	8.999E-04	8.000E-04	3.125E-03	1.875E-02	9.375E-03	2.727E-05	8.969E-03	4.092E-01	7.722E 01	2.415E-02	4.562E 01
7	3.130	3.180	9.034E-04	8.063E-04	2.941E-03	2.059E-02	1.029E-02	2.399E-05	9.827E-03	4.565E-01	8.546E 01	2.791E-02	4.645E 01
8	3.130	3.176	9.040E-04	8.124E-04	2.777E-03	2.222E-02	1.111E-02	2.139E-05	1.064E-02	4.866E-01	8.008E 01	3.137E-02	4.573E 01
9	3.131	3.176	9.017E-04	8.141E-04	2.632E-03	2.368E-02	1.184E-02	1.932E-05	1.135E-02	5.201E-01	9.545E 01	3.511E-02	4.581E 01
10	3.133	3.173	8.984E-04	8.188E-04	2.500E-03	2.500E-02	1.250E-02	1.758E-05	1.207E-02	5.227E-01	9.071E 01	3.737E-02	4.329E 01

BEGRENZUNG DER KOORDINATENACHSEN XMIN XMAX XMST YMIN YMAX YMST
 0. 4.000E-02 4.000E-03 0. 1.000E 02 1.000E 01

AUFRUF PLOTA IDPLOT= 1

NFOLGE=0 AHRPOT MACHT WEGEN ARBEITSMANGEL FEIERABEND

11. Literaturverzeichnis

- AMU20 A. Müller
Z.Anorg.allg.Chem. 109, 235 (1920)
- AR49 S. Ahrland
Acta Chem.Scand. 3, 783 (1949)
- AR53 S. Ahrland
Acta Chem.Scand. 7, 485 (1953)
- BA65 V. Baran
Z.Chem. 2, 56 (1965)
- B46 J. Bjerrum
Chem.Rev. 46, 381 (1950)
- BB65 J.T. Bell und R.E. Biggers
J.Mol.Spect. 18, 247 - 275 (1965)
- BBLR00 R.E. Biggers, J.T. Bell, E.C. Long, O.W. Russ
"Mathematical Resolution of Complex Overlapping
Spectra and Spectral Fine Structure with
Non-linear Least Squares Computer Techniques"
ORNL-3834 (in Vorbereitung)
- BLT67 E.V. Blackburn, C.J. Timmons
DMS-Kartei, Karten Nr. 16213
- BRAE67 D. Braess
Subroutine SQFIT mit BIPLEX
Programmbeschreibung Nr. 58/1968
Kernforschungszentrum Karlsruhe
- CAPM69 A. Cassol, R. Postanova, L. Magon
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 5, 341 (1969)
- EBRA67 E. Brandau
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe
- EBRA67/1 E. Brandau
Programm EXTRA1 Nr. 21001/21011
Kernforschungszentrum Karlsruhe
- EBRA68 E. Brandau
Programm AHRPOT1 Nr. 21002/21003
Kernforschungszentrum Karlsruhe
- ESB68 S.H. Eberle, J.B. Schaefer, E. Brandau
Radiochim.Acta 10, 91 (1968) KFK-1286
- EW69 S.H. Eberle, U. Wede
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 5, 5 (1969)
- GT56 R.W. Green, H.K. Tong
J.Amer.Chem.Soc. 78, 4896 (1956)
- HMU67 H. Mundschenk
Z.f.Analyt.Chem. 226, 140 - 152 (1967)
- IRSI63 H. Irving, J.J.R.F. da Silva
J.Chem.Soc. 3, 1015 (1964)
- JBS68 J.B. Schaefer
Dissertation, Universität Karlsruhe
- J055 L.H. Jones
J.Chem.Phys. 23, 2105 (1955)

- JOPE53 L.H. Jones, R.A. Penneman
J.Chem.Phys. 21, 542 (1953)
- JPTW58 J.G. Jones, J.B. Poole, J.C. Tomkonson, R.J.P. Williams
J.Chem.Soc. 2001 (1958)
- KAB059 A.R. Katritzky, A.J. Boulton
J.Chem.Soc. 3500 (1959)
- KD46 K.A. Krause, J.R. Dam
USAEC Report CN-2831
- KD54 K.A. Krause, J.R. Dam
The Actinide Elements, NNES IV, 14A, S. 324
McGraw-Hill Book Co NY 1954
- LA65 R. Larsson
Acta Chem.Scand, 19, 783 (1965)
- LUM60 P. Lumme
Suom.Kem. B33, 87 (1960)
- LUM052 A.K. Lunn, R.A. Morton
Analyst 77, 718 (1952)
- MACA53 A.E. Martell, M. Calvin
The Chemistry of the Metal Chelates
Prentice-Hall, NY 1953
- MINU67 C. Miyake, H.W. Nürnberg
J.Inorg.Nucl.Chem. 29, 2411 (1967)
- NASHI64 I. Nakagawa, T. Shimanouchi
Spectrochim.Acta 20, 429 (1964)
- NEAR53 T.W. Newton, G.M. Arcand
J.Am.Chem.Soc. 75, 2449 (1953)
- OC44 P.R. O'Connor
USAEC Report CN-2088
- RO69 W. Robel
KFK-1070
- ROR061 F.J.C. Rossotti, H. Rossotti
The Determination of Stability Constants
McGraw Hill Company, NY 1961
- RU63 R.M. Rush
J.Phys.Chem. 67, 821 (1963)
- SASS55 G. Schwarzenbach, G. Anderegg, W. Schneider, H. Senn
Helv.Chim.Acta 38, 1147 (1955)
- SCHR68 H. Schreck
Dissertation, Universität Karlsruhe 1968
- SHE65 S.H. Eberle
Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1965
- SHE67 S.H. Eberle
Programm JONAS4 Nr. 05970
Kernforschungszentrum Karlsruhe
- SI66 H. Siebert
Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der
anorganischen Chemie (1966)

- SP64 Zuordnungstafel des Institutes für Spektroskopie und
Spektrochemie in Dortmund
Privatausgabe von Dr. Schrader (1964)
- STOE68 H. Stöber
Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1968
- SZ59 J. Szöke
Acta Chem. et Phys. Szeged. 5, 51 (1959)
- TH064 L.C. Thompson
Inorg.Chem. 3, 1015 (1964)
- UW68 U. Wede
Dissertation, Universität Karlsruhe 1968
- VMS66 V.M. Vdovenko, L.G. Mashirov, D.N. Suglovov
Dokl.Akad.Nauk. SSSR 167, 1299 (1966)
- ZA55 W.H. Zachariasen
Acta Crist. 7, 795 (1955)

