

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

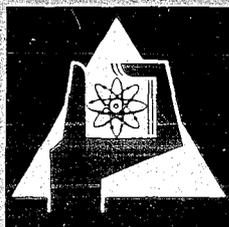
März 1970

KFK 1070

Institut für Radiochemie

Komplexbildung sechswertiger Actiniden mit Pyridinkarbonsäuren

W. Robel



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

März 1970

KFK 1070

Institut für Radiochemie

KOMPLEXBILDUNG SECHSWERTIGER ACTINIDEN MIT PYRIDINKARBONSÄUREN*)

von

Wolfgang Robel

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

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

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Zusammenfassung	
1. Einleitung	1
1.1 Aufgabenstellung	1
1.2 Pyridinkarbonsäuren als Komplexbildner	1
2. Ergebnisse	2
2.1 Darstellung und Eigenschaften der Komplexe sechswertiger Actiniden mit Pyridin- karbonsäuren	2
2.1.1 Picolinsäurekomplexe	2
2.1.2 6-Methylpicolinsäurekomplexe	7
2.1.3 Picolinsäure-N-Oxidkomplexe	8
2.1.4 Nicotinsäurekomplexe	10
2.1.5 "Gemischte" Komplexe	10
Mit 8-Hydroxychinolinderivaten	
Mit Dimethylsulfoxid und	
Pyridin-N-Oxid	
2.2 Bestimmung der Dissoziationskonstanten des solvatisierten Picolinsäurekomplexes	12
2.3 Extraktion der Uran(VI)-Picolinate	14
2.4 Thermogravimetrische Untersuchungen	15
2.5 IR-Spektren der Komplexe	18
2.5.1 Einfluß der Komplexbildung auf die asymmetrische Valenzschwingung der MO ₂ -Gruppe	18
2.5.2 Nicotinsäurekomplexe	21
2.5.3 Picolinsäure-N-Oxid-Komplexe	24
2.5.4 Picolinsäurekomplexe	29
2.5.5 DMSO-Solvate der Pyridin- karbonsäurekomplexe	32
2.6 Untersuchung der Uranylkomplexe durch Protonenresonanz	35
2.7 Einfluß der Komplexbildung auf die Absorptions- spektren der "Y1"-Ionen	42
2.8 Berechnung der Stabilitätskonstanten	45
2.8.1 Auswertung der spektralphotometrischen Titrationsen	45
2.8.2 Auswertung der potentiometrischen Titrationsen	51
2.8.3 Interpretation der Stabilitäts- konstanten	52

	Seite
3. Berechnungsmethoden	55
3.1 Spektralphotometrische Titration	55
3.2 Potentiometrische Titration	55
4. Experimentelles	57
5. Tabellenanhang	62
6. Literaturverzeichnis	69

Zusammenfassung

Es wurde die Komplexbildung sechswertiger Actiniden mit Picolinsäure (HAPS), 6-Methylpicolinsäure (HMAPS), Picolinsäure-N-Oxid (HAPSNO) und Nicotinsäure (HNIC) untersucht. Folgende Verbindungstypen wurden dargestellt: 1. Komplexe mit dem Metall-Liganden-Verhältnis 1:2: $\text{MO}_2(\text{APS})_2$, $\text{MO}_2(\text{APSNO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = U(VI), Np(VI), Pu(VI), Am(VI)). 2. Solvatisierte Komplexe: $\text{MO}_2(\text{APS})_2 \cdot \text{HL}$ (HL = HAPS oder 8-Hydroxychinolinderivate. 3. Komplexaddukte mit Neutralliganden: $\text{MO}_2\text{L}_2 \cdot \text{DMSO}_n$ (DMSO = Dimethylsulfoxid, n = 1 bzw. 2, M = U(VI), Np(VI), Pu(VI)), $\text{UO}_2\text{L}_2 \cdot \text{PyO}$ (PyO = Pyridin-N-Oxid). Die Komplexe wurden durch thermogravimetrische, IR- und ^1H -KMR-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert. Die Auswertung von spektralphotometrischen bzw. potentiometrischen Titrationsen ergab, daß bei allen Liganden, ausgenommen Picolinsäure-N-Oxid, neben den normalen Komplexen (MO_2L^+ : β_1 , MO_2L_2 : β_2) auch Hydrogenkomplexe ($\text{MO}_2\text{HL}^{++}$: β_{H}) gebildet werden. Folgende Stabilitätskonstanten wurden bestimmt:

($\mu = 0,1$, T = 25°C): Pu(VI)/HAPS:	$\lg \beta_{\text{H}} = 0,69 \pm 0,05$
	$\lg \beta_1 = 4,58 \pm 0,02$
Pu(VI)/HMAPS:	$\lg \beta_{\text{H}} = 0,6 \pm 0,04$
	$\lg \beta_1 = 2,51 \pm 0,04$
Pu(VI)/HNIC :	$\lg \beta_{\text{H}} = 0,98 \pm 0,07$
	$\lg \beta_1 = 1,73 \pm 0,03$
Pu(VI)/HAPSNO:	$\lg \beta_1 = 3,33 \pm 0,02$
U(VI)/HAPS :	$\lg \beta_{\text{H}} = 1,2 \pm 1,3$
	$\lg \beta_1 = 4,51 \pm 0,12$
U(VI)/HAPSNO:	$\lg \beta_1 = 3,62 \pm 0,1$

S u m m a r y

The complex compounds of hexavalent actinides with picolinic acid (HAPS), 6-methyl-picolinic acid (HMAPS), picolinic acid N-oxide (HAPSNO), and nicotinic acid (HNIC) were investigated. The following types of compounds were obtained: 1. Complexes with the metal-ligand ratio of 1:2: $MO_2(APS)_2$, $MO_2(APSNO) \cdot 2H_2O$, $MO_2(NIC)_2 \cdot 2H_2O$ ($M = U(VI), Np(VI), Pu(VI), Am(VI)$). 2. Solvated complexes: $MO_2(APS)_2 \cdot HL$ ($HL = HAPS$ or 8-hydroxyquinoline derivatives). 3. Complex adducts with neutral ligands: $MO_2L_2 \cdot DMSO_n$ ($DMSO =$ dimethylsulfoxide, $n = 1$ and 2 , respectively; $M = U(VI), Np(VI), Pu(VI), UO_2L_2 \cdot PyO$ ($PyO =$ pyridine-N-oxide). The complexes were characterized by thermogravimetric, IR and 1H -NMR spectroscopic investigations. The evaluation of photometric or potentiometric titrations showed that with all ligands, except for picolinic acid-N-oxide, hydrogen complexes ($MO_2HL^{++} : \beta_H$) are formed besides the normal complexes ($MO_2L^+ : \beta_1, MO_2L_2 : \beta_2$). The following stability constants were determined: ($\mu = 0,1, T = 25^\circ C$):

$Pu(VI)/HAPS$	$lg \beta_H = 0,69 \pm 0,05$
	$lg \beta_1 = 4,58 \pm 0,02$
$Pu(VI)/HMAPS$	$lg \beta_H = 0,6 \pm 0,04$
	$lg \beta_1 = 2,51 \pm 0,04$
$Pu(VI)/HNIC$	$lg \beta_H = 0,98 \pm 0,07$
	$lg \beta_1 = 1,73 \pm 0,03$
$Pu(VI)/HAPSNO$	$lg \beta_1 = 3,33 \pm 0,02$
$U(VI)/HAPS$	$lg \beta_H = 1,2 \pm 1,3$
	$lg \beta_1 = 4,51 \pm 0,12$
$U(VI)/HAPSNO$	$lg \beta_1 = 3,62 \pm 0,1$

1. EINLEITUNG

1.1 Aufgabenstellung

Die meisten "typischen" Komplexbildner wie 8-Hydroxychinolin oder Aminopolykarbonsäuren reduzieren die sechswertigen Transurane; deshalb liegen nur wenige Angaben über Koordinationsverbindungen von Neptunium(VI), Plutonium(VI) und Americium(VI) mit organischen Liganden vor. Insbesondere vom Americium(VI) ist bisher nur ein derartiger Komplex - das Natriumamericyltriacetat - bekannt. Die durch die eigene Strahlung induzierte radiolytische Reduktion der sechsten Wertigkeitsstufe (bei Americium(VI) ca. 5% pro Stunde) erschwert ebenfalls chemische Experimente mit diesen Ionen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Komplexbildung der sechswertigen Actiniden mit Pyridinkarbonsäuren zu untersuchen. Diese Liganden sind gegen Oxydation beständig und können daher auch mit leicht zu reduzierenden Kationen ohne störende Nebenreaktionen umgesetzt werden.

Bei Vorversuchen wurde festgestellt, daß Picolinsäure ähnlich wie 8-Hydroxychinolin mit Uran(VI) solvatisierte Komplexe des Typs $H|M^{VI}O_2(L_3)$ bildet. Analoge Oxinverbindungen der sechswertigen Transurane sind wegen deren Reduktion durch Oxinderivate nicht bekannt. Es sollte untersucht werden, ob es sich bei den solvatisierten Picolinen um Analoga der Oxinate handelt und ob dieser Typ der solvatisierten Komplexe eine Besonderheit des Uran(VI) oder ein Charakteristikum der "Y1"-Ionen aller sechswertigen Actiniden ist.

1.2 Pyridinkarbonsäuren als Komplexbildner

Die in dieser Arbeit untersuchten Liganden enthalten zwei koordinativ wirksame Zentren - den Pyridinstickstoff bzw. die N-O-Gruppe und die Karboxylgruppe - über die eine Bindung zum Metallion erfolgen kann. Sofern dies aus räumlichen Gründen möglich ist, werden Chelate gebildet. Die Dissoziations- und Komplexbildungsreaktionen der Pyridinkarbonsäuren sind in Abbildung 1.2-1 am Beispiel der Picolinsäure schematisch dargestellt, in diesem Fall entsteht ein Chelatfünfring.

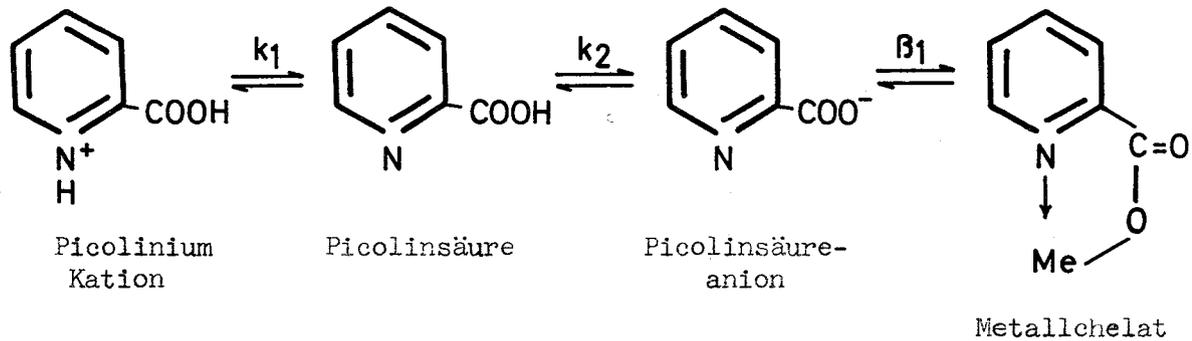


ABBILDUNG 1.2-1 Dissoziations- und Komplexbildungsreaktionen der Picolinsäure

Folgende Abkürzungen werden für die Liganden gebraucht:

Picolinsäure (Pyridin-2-Karbonsäure)	$C_6H_5O_2$	HAPS
6-Methylpicolinsäure	$C_7H_7O_2$	HMAPS
Picolinsäure-N-Oxid	$C_6H_5O_3$	HAPSNO
Nicotinsäure (Pyridin-3-Karbonsäure)	$C_6H_5O_2$	HNIC

2. ERGEBNISSE

2.1 Darstellung und Eigenschaften der Komplexe sechswertiger Actiniden mit Pyridinkarbonsäuren

2.1.1 Picolinsäurekomplexe

Mit allen sechswertigen Actiniden erhält man aus wässriger Lösung je nach den Fällungsbedingungen entweder "normale" Picolinsäurekomplexe mit dem Metall-Liganden-Verhältnis 1:2, entsprechend den Wertigkeiten der Reaktionspartner, oder "solvatisierte" Picolinsäurekomplexe, bei denen drei Liganden am "Y1"-Ion gebunden sind (Tabellen 2.1.1-1 und 2.1.1-2).

Welcher Komplex im Einzelfall entsteht, wird von folgenden Faktoren bestimmt:

- 1.) Temperatur der Fällungslösung
- 2.) Picolinsäurekonzentration der Fällungslösung
- 3.) pH-Wert der Fällungslösung

Hohe Temperatur begünstigt die Bildung des normalen Komplexes; bei Fällung aus heißer Lösung wurde immer der normale Komplex erhalten. Bei Zimmertemperatur, hoher Ligandenkonzentration und niedrigen pH-Werten entsteht der solvatisierte Komplex, der normale bei kleinen Ligandenkonzentrationen und hohen pH-Werten.

Der Einfluß von Picolinsäurekonzentration und pH-Wert wurde durch "Gleichgewichtsfällungen" quantitativ untersucht (Abbildung 2.1.1-1). Um die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Niederschlag und Lösung zu gewährleisten, wurden die Ansätze mindestens 24 Stunden bei konstanter Temperatur geschüttelt, anschließend wurde der pH der überstehenden Lösung gemessen und der Bodenkörper analysiert.

Bei gleichen Ausgangskonzentrationen der Reaktionspartner fällt im sauren Gebiet (z.B. für HAPS = 0,1 m bei pH = 1,7) der solvatisierte Komplex aus, bei kleinerer Wasserstoffionenkonzentration dagegen der normale Komplex $UO_2(APS)_2$. Die Existenzbereiche beider Verbindungen sind deutlich voneinander abgegrenzt; der solvatisierte Komplex ist bei um so höherem pH stabil, je höher die Ligandenkonzentration ist.

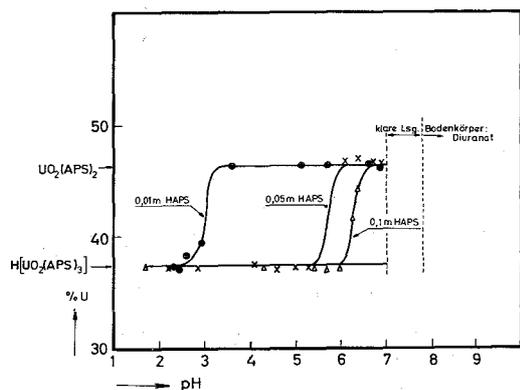


ABBILDUNG 2.1.1-1

Zusammensetzung des Bodenkörpers
in wäßrigen U(VI)-HAPS-Lösungen
 $[UO_2^{++}] = \text{const.} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
 $T = 25,0 \pm 0,5^\circ \text{C}; \mu = 0,1 (\text{K}, \text{HNO}_3)$

In der Nähe des Neutralpunktes existiert für die angegebenen Konzentrationen ein Bereich klarer Lösungen, dessen Ausdehnung von der Ligandenkonzentration abhängt. Er ist in Richtung zunehmender pH-Werte durch die Hydrolyse der hier vorliegenden löslichen Komplexe begrenzt, als Bodenkörper wird bei weiterem Alkalizusatz Diuranat erhalten.

TABELLE 2.1.1-1 Analysen der Uran(VI)-Picolinate

Darstellung: siehe "Gleichgewichtsfällungen"
 Trocknen : P₂O₅/Vakuum

	%C		%H		%N		%M	
	theor.	gef.	theor.	gef.	theor.	gef.	theor.	gef.
UO ₂ (APS) ₂	28,0	28,2	1,6	1,9	5,4	5,1	46,3	46,2
H UO ₂ (APS) ₃ *	33,9	33,4	2,0	2,1	6,6	6,6	37,4	37,4

TABELLE 2.1.1-2 Metall- und Ligandengehalt der Actiniden(VI)-Picolinate

Verbindungstyp		M =				
		U	Np**	Pu**	Am**	
		Farbe	gelb	grün	braun	braun-rot
"normale" Komplexe	%M	gef.	46,2	46,2	46,5	46,7
	%M	theor.	46,3	46,2	46,4	46,5
MO ₂ (APS) ₂	%APS***	gef.	47,1	47,5	48,6	
	%APS	theor.	47,5	47,6	47,4	
		Farbe	gelb	grün	braun	braun-rot
"solvatisierte" Komplexe	%M	gef.	37,4	37,4	37,6	38,1
	%M	theor.	37,4	37,3	37,5	37,6
H MO ₂ (APS) ₃ *	%APS	gef.	56,7	56,3	56,1	
	%APS	theor.	57,5	57,7	57,5	
Salze						
TPA UO ₂ (APS) ₃ ****	%U	gef.	23,5	%TPA	gef.	38,7
	%U	theor.	23,4	%TPA	theor.	37,6
Na UO ₂ (APS) ₃	%U	gef.	33,6			
	%U	theor.	33,4			

* Für den solvatisierten Komplex wird die Formel H|MO₂(APS)₃| gebraucht. Diese Schreibweise soll die "Säurenatur" dieser Verbindung, nicht jedoch eine gleichartige Bindung aller drei Ligandenmoleküle ausdrücken.

** Überprüfung der Wertigkeit spektralphotometrisch

*** spektralphotometrisch

**** TPA = Tetraphenylarsoniumkation

Diese bei Uran ausführlich untersuchten Fällungsbedingungen gelten gleichermaßen auch für die sechswertigen Transurane.

Versetzt man die um pH = 7 erhaltenen klaren Komplexlösungen mit Tetraphenylarsoniumchlorid, so fällt das Tetraphenylarsoniumsalz des solvatisierten Komplexes aus. In der Lösung liegt offensichtlich das Anion des solvatisierten Komplexes vor. Dies geht auch aus der Abhängigkeit der Löslichkeit vom pH hervor. (Abschnitt 2.2). Bei höheren Konzentrationen der Reaktionspartner (z.B. $\text{UO}_2^{++} = 10^{-2}$ m; HAPS = 0,2 m), fällt um pH = 7 das Natriumsalz des solvatisierten Komplexes aus.

Normaler und solvatisierter Komplex unterscheiden sich in der Fällungsform. Der solvatisierte Komplex fällt sofort und flockig aus, der normale dagegen verzögert und feinkristallin. Nach Trocknen über P_2O_5 nimmt der solvatisierte Komplex beim Stehen an der Luft bis zu 3 Wasser auf; der normale Komplex ist dagegen nicht hygroskopisch.

Beide Verbindungen sind unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (Äther, Cyclohexan, Isooctan, Dioxan, Chloroform, Methanol, Aceton), lediglich Dimethylsulfoxid löst sowohl $\text{UO}_2(\text{APS})_2$ und $\text{H}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$ als auch das Natriumsalz $\text{Na}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$. Das Tetraphenylarsoniumsalz des 1:3-Komplexes ist in Chloroform löslich (siehe 2.3).

In reinem Pyridin löst sich nur der solvatisierte Komplex, der normale erst bei Zusatz einiger Tropfen Wasser. Ersteres beruht möglicherweise auf der Bildung des Pyridiniumsalzes. Letzteres kann man nach Szöke (62SZ) mit der Bildung des Pyridiniumsalzes eines hydratisierten 1:2-Komplexes erklären. Szöke nimmt an, daß die Löslichkeit des hydratisierten Uranyl-5,7-dibromoxinates ($\text{UO}_2\text{L}_2 \cdot \text{aq}$) in Pyridin auf der Bildung des Salzes $\text{HPy}^+|\text{ML}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{OH}|^-$, welches er isolieren konnte, beruht. Allerdings war die Darstellung von Pyridiniumsalzen der beiden Picolinsäurekomplexe nicht möglich; beim Eindunsten der Pyridinlösungen an der Luft oder im Vakuum ($T = 35^\circ\text{C}$, ca. 20 mm Hg) blieben jeweils die Ausgangssubstanzen zurück.

Normaler und solvatisierter Komplex sind feinkristallin; Lage und Intensität der Reflexe in den Röntgengoniometeraufnahmen beider Substanzen (Abbildung 2.1.1-2) sind nicht identisch.

Aus der Tatsache, daß im normalen Komplex Interferenzmaxima auftreten, die im solvatisierten fehlen, wird geschlossen, daß letz-

terer eine echte Verbindung und nicht nur eine lose Einlagerung des dritten Liganden in das Gitter des 1:2-Komplexes ist. Weitere Beweise hierfür liefern die IR- und Absorptionsspektren sowie die Thermogravimetrie.

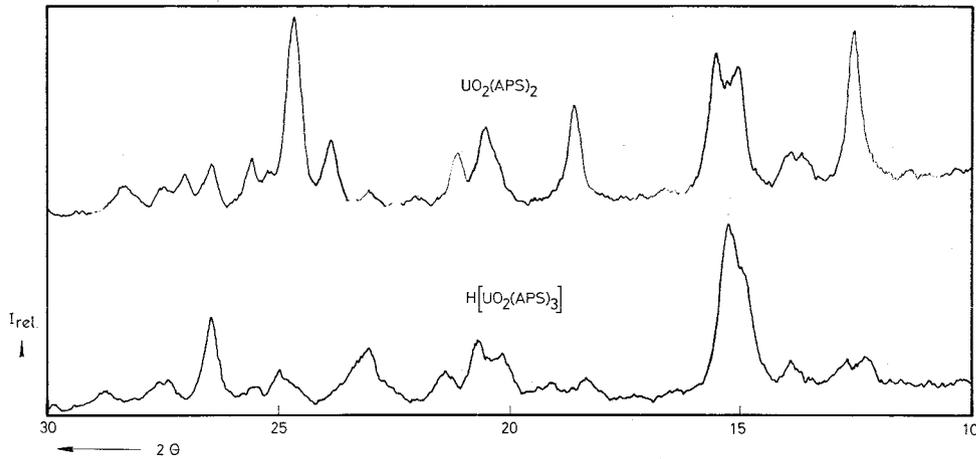


ABBILDUNG 2.1.1-2 Goniometeraufnahmen der Uranylpicolinate

$H[UO_2(APS)_3]$ ist in wässriger Suspension nur bei Gegenwart eines Picolinsäureüberschusses beständig. Rührt man die Substanz mit Wasser oder Alkohol, so dissoziiert das Solvatmolekül langsam bei Zimmertemperatur, schneller beim Erhitzen ab und es entsteht $UO_2(APS)_2$. Diese Reaktion ist reversibel, durch einstündiges Rühren des 1:2-Komplexes mit 0,1n alkoholischer Picolinsäurelösung erhält man wieder den solvatisierten Komplex. Die Bildungs- und Umwandlungsreaktionen der Picolinsäurekomplexe sind in Abbildung 2.1.1-3 schematisch zusammengestellt.

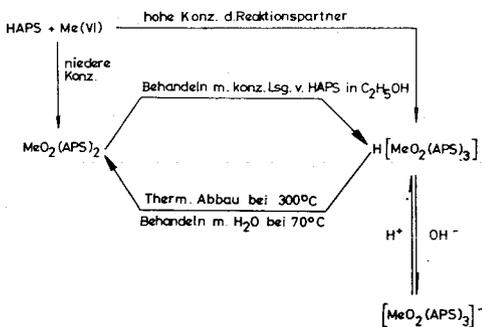


ABBILDUNG 2.1.1-3

Bildungsschema der Actiniden(VI)-Picolinsäurekomplexe

Im System Actiniden(VI)-Picolinsäure ist die Bildung des normalen Komplexes gegenüber der des solvatisierten bevorzugt. Hierin unterscheiden sich die Picolinsäurekomplexe von den 8-Hydroxychinolinkomplexen, bei welchen die solvatisierte Verbindung die beständigere ist: Während sich $H[UO_2(APS)_3]$ beim Behandeln mit Wasser in den normalen Komplex umwandelt, geht die 1:2-Verbindung des Oxins $UO_2(Oxin)_2$ in Wasser in den solvatisierten Komplex $H[UO_2(Oxin)_3]$ über (58BN).

2.1.2. 6-Methylpicolinsäurekomplexe

Ebenso wie mit Picolinsäure werden auch mit Methylpicolinsäure bei "Gleichgewichtsfällungen" Uran(VI)-Komplexe unterschiedlichen Metall:Ligandenverhältnisses erhalten (Abbildung 2.1.2-1).

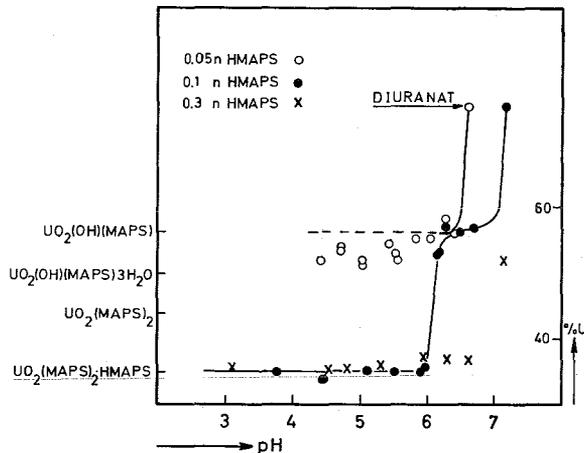


ABBILDUNG 2.1.2-1

Zusammensetzung des Bodenkörpers in wäßrigen U(VI)-HMAPS-Lösungen

$$|UO_2^{++}| = \text{const.} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$T = 25,0 \pm 0,5^\circ \text{C}; \mu = 0,1 (\text{K}, \text{HNO}_3)$$

Im System U(VI)/HMAPS tritt der Komplexniederschlag erst bei höheren pH-Werten als im System U(VI)/HAPS auf; z.B. mit 0,0033 m U(VI) und 0,1 m Ligand bei pH 3,5 für HMAPS bzw. bei pH 1,7 für HAPS. Da beide Liganden fast die gleichen Dissoziationskonstanten haben, ist aus dem höheren Fällungs-pH der Methylpicolinate auf eine geringere Komplexstabilität zu schließen.

Die Zusammensetzung der bei hohen Ligandenkonzentrationen in flockiger Form ausfallenden Verbindung kommt der 1:3-Stöchiometrie nahe. Sie ist unbeständiger als das 1:3-Picolinat; beim Auswaschen mit Wasser zersetzen sich die Niederschläge zum Teil und weisen deshalb häufig einen Unterschuß an Ligand auf. Die Substanzen sind in gleichem Maße hygroskopisch wie der solvatisierte Picolinsäurekomplex; das Wasser ist nur locker gebunden und wird beim Trocknen über P_2O_5 wieder abgegeben.

Eine 1:2-Verbindung mit Methylpicolinsäure konnte aus wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur nicht isoliert werden. Nach Abbildung 2.1.2-1 entsteht bei 0,1 m HMAPS bis pH 6 der solvatisierte Komplex, im Intervall pH 6 - 7 fallen basische Komplexe aus und oberhalb pH 7 bildet sich Diuranat.

Die Zusammensetzung der basischen Komplexe kommt der Formel $UO_2(OH)(MAPS) \cdot aq$ nahe, jedoch streuen die Analysenwerte stark. Möglicherweise ist die Schüttelzeit von 24 h - 48 h hier nicht ausreichend zur Einstellung des heterogenen Gleichgewichtes, da sich hydrolytische Niederschläge besonders langsam umwandeln. Baran e.a. (65BA) wandten bei der Untersuchung von Diuranaten Schüttelzeiten von 1,5 Jahren an. Ein vier Wochen geschüttelter Ansatz (0,01 m U(VI); 0,05 m HMAPS; End-pH 4,1) ergab ein Produkt, das etwa mit der Formel $UO_2(OH)MAPS \cdot 3H_2O$ übereinstimmt (Tabelle 2.1.2-1). Vermutlich erfolgt die Anlagerung der Methyl-

TABELLE 2.1.2-1 Analysen des basischen Methylpicolines
 $UO_2(OH)MAPS \cdot 3H_2O$

%U		%C		%H	
theor.	gef.	theor.	gef.	theor.	gef.
49,9	49,5	17,6	18,5	2,72	2,3

picolinsäureanionen an das nach Baran (65BA) in wäßriger Lösung dominierende dimere Hydrolyseprodukt $|UO_2(OH)_2UO_2|^{++}$.

Hydrolysierte Methylpicolinsäurekomplexe erhält man auch durch Rühren einer Suspension der solvatisierten Verbindung in Wasser oder schneller durch Aufkochen. Führt man dagegen diese Behandlung in absolutem Alkohol durch, so bildet sich durch Abdissoziation des dritten Liganden der normale 1:2-Komplex.

Aus den präparativen Versuchen ergibt sich also, daß eine Methylgruppe in α -Stellung zum Ringstickstoff die Komplexbildungsfähigkeit stark herabsetzt.

2.1.3. Picolinsäure-N-Oxidkomplexe

Mit Picolinsäure-N-Oxid und sechswertigen Actiniden erhält man nur einen Verbindungstyp, das Chelatdihydrat $MO_2(APSNO)_2 \cdot 2H_2O$ (M = U - Am).

Die HAPSNO-Komplexe "Y1"-Ionen sind im Gegensatz zu denen der meisten zweiwertigen Übergangsmetalle ($M^{II}(APSNO)_2 \cdot 2H_2O$; M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu (62LLN)) schlecht wasserlöslich. Sie sind weiterhin

TABELLE 2.1.3-1 Analysen der Actiniden(VI)-Picolinsäure-N-Oxidkomplexe. Darstellung: Fällung aus wäßriger Lösung $[MO_2^{++}] \approx 2 \cdot 10^{-3}m$ $[HAPSNO] \approx 10^{-2}m$
pH = 2 - 5 Trocknen: $P_2O_5/Vakuum$

Metall	%Metall		%C		%H	
	theor.	gef.	theor.	gef.	theor.	gef.
U*	40,9	40,7	25,0	24,8	2,0	2,2
Np	40,8	41,0				
Pu*	41,0	41,1				
Am**						

* Diese Verbindungen wurden schon von (62HEM) dargestellt

** Nachgewiesen durch das IR-Spektrum

unlöslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, dagegen löslich in Pyridin und Dimethylsulfoxyd.

Beim Erhitzen von $UO_2(APSNO)_2 \cdot 2H_2O$ auf $130^\circ C$ erhält man den wasserfreien Komplex. Mit der Dehydratation geht bei etwa 3-stündigem Erhitzen eine Strukturumwandlung vor sich: $UO_2(APSNO)_2 \cdot 2H_2O$ und $UO_2(APSNO)_2$ zeigen unterschiedliche Lage der Interferenzmaxima in Goniometeraufnahmen (Abbildung 2.1.3-1) und ihre IR-Spektren sind nicht identisch (siehe 2.5.3). Die Löslichkeit des wasserfreien Komplexes in Pyridin ist deutlich geringer als die des hydratisierten. Hierin liegt eine Parallele zum Picolinat $UO_2(APS)_2$, auch dieses ist in reinem Pyridin schwer löslich.

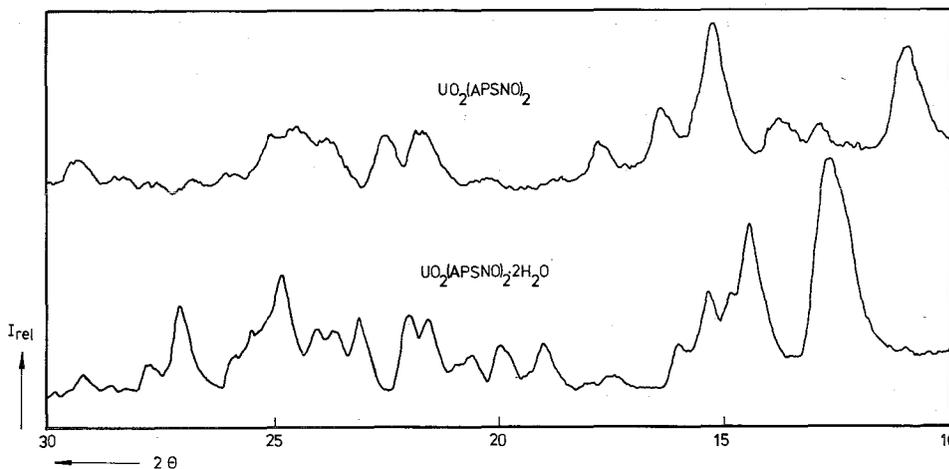


ABBILDUNG 2.1.3-1 Goniometeraufnahmen von $UO_2(APSNO)_2$ und $UO_2(APSNO)_2 \cdot 2H_2O$

2.1.4. Nicotinsäurekomplexe

Wie Picolinsäure-N-Oxid bildet auch Nicotinsäure Komplexdihydrate der allgemeinen Zusammensetzung $MO_2L_2 \cdot 2H_2O$ (M = U - Pu).

TABELLE 2.1.4-1 Analysen der Actiniden(VI)-Nicotinsäurekomplexe $MO_2(NIC)_2 \cdot 2H_2O$

Darstellung: Fällung aus wäßriger Lösung
 $|UO_2^{++}| \approx 5 \cdot 10^{-3}m$ $|HNIC| \approx 5 \cdot 10^{-2}m$
 pH $\approx 4 - 4,5$ Trocknen: $P_2O_5/Vakuum$

Metall	%Metall		%C		%H	
	theor.	gef.	theor.	gef.	theor.	gef.
U	43,3	43,4	26,2	26,4	2,18	2,28
Np	43,2	42,7				
Pu	43,4	43,3				

Bei hohen Ligandenkonzentrationen (z.B. $|HNIC| \geq 0,1m$; pH $\approx 3,5$) wurden Verbindungen mit mehr als zwei Ligandenmolekülen pro Metallatom erhalten, die 1:3-Stöchiometrie wurde jedoch nicht erreicht. Beim Erhitzen der Fällungslösung wandeln sie sich in die normalen Dihydrate um.

Die überschüssige Nicotinsäure enthaltenden Verbindungen unterscheiden sich im Aussehen und der Fällungsform von den normalen 1:2-Komplexen. Sie sind im Gegensatz zum Dihydrat hygroskopisch, das beim Stehen an der Luft aufgenommene Wasser ist jedoch nur locker gebunden, es wird beim Trocknen über P_2O_5 abgegeben. Während $UO_2(NIC)_2 \cdot 2H_2O$ feinkristallin, gelbgrün anfällt, bildet der andere Verbindungstyp ähnlich wie das solvatisierte Picolinat flockig-schleimige, blaßgelbe Niederschläge.

2.1.5. "Gemischte" Komplexe

Mit 8-Hydroxychinolinderivaten

Behandelt man festes $H|UO_2(APS)_3|$ mit konzentrierten ($\approx 0,1 n$) alkoholischen Lösungen von Oxinderivaten (8-Hydroxychinolin = HOX, 2-Methyl-8-Oxychinolin = HMOX, 9-Hydroxyacridin = HACR), so entstehen gemischte Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung

$\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot \text{HL}$. Analysen dieser Verbindungen sind in Tabelle 2.1.5-1 zusammengefaßt.

TABELLE 2.1.5-1 Analysen der gemischten Komplexe $\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot \text{HL}$
Reaktionszeit 3 - 4 Stunden

Ligand HL	%U		%Ligand*	
	theor.	gef.	theor.	gef.
HOX	36,1	35,7	22,0	23,8
HMOX	35,4	35,2	23,6	23,9
HACR**	32,7	32,6		

* spektralphotometrisch

** $\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot \text{HACR} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die fast momentan eintretende Reaktion ist schon am Farbumschlag des Bodenkörpers vom Gelb der Picolinate zum Orange (HOX, HMOX) bzw. Rot (HACR) zu erkennen. Auch wenn man $\text{UO}_2(\text{APS})_2$ einsetzt, gelingt die Anlagerungsreaktion, jedoch tritt der Farbumschlag hier allmählich innerhalb 10 - 15 Minuten ein. Die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit ist leicht zu verstehen, da im $\text{H}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$ die Solvatstruktur schon vorhanden ist.

Versuche, entsprechende Verbindungen auch mit Plutonium(VI) herzustellen, scheitern an dessen Reduktion durch Oxinderivate.

Aus dem thermischen Abbau geht hervor, daß es sich bei diesen Verbindungen nicht um Gemische von Oxin- und Picolinsäurekomplexen handelt. Wie sich sowohl aus dem Gewichtsverlust als auch aus der Analyse von Rückstand und Sublimat ergibt, wird beim Erhitzen zuerst der Fremdligand abgegeben und es entsteht $\text{UO}_2(\text{APS})_2$.

Versuche mit 100-stündiger Rührdauer ergaben eine leichte Zunahme des Oxingehaltes über das Verhältnis Oxin:APS:U = 1:2:1 hinaus, aber keine völlige Umwandlung in das 1:3-Oxinat. Es ist nicht auszuschließen, daß $\text{UO}_2(\text{APS})_2$ oder $\text{H}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$ bei ausreichender Reaktionszeit sich in $\text{H}|\text{UO}_2(\text{OX})_3|$ verwandelt, jedoch erfolgt die Anlagerung von einem Molekül Oxin erheblich schneller als die Weiterreaktion, so daß die Reaktion auf der Stufe des gemischten Chelates unterbrochen werden kann.

Die leichte Abspaltung und der Austausch der Solvatpicolinsäure deutet darauf hin, daß diese lockerer als die beiden anderen Picolinsäuremoleküle gebunden ist; dies wird durch die thermogravimetrischen (siehe 2.4) und IR-spektroskopischen (siehe 2.5) Untersuchungen bestätigt werden.

Mit Dimethylsulfoxid und Pyridin-N-Oxid
.....

Eine Anlagerung weiterer Liganden an die normalen 1:2-Komplexe ist auch mit Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Pyridin-N-Oxid (PyO) möglich. Durch Rühren einer Suspension der 1:2-Komplexe in wenig DMSO (bei den Uranverbindungen durch Umkristallisieren) bzw. einer methanolischen PyO-Lösung werden folgende Verbindungen erhalten:

	%U		%Np		%Pu	
	theor.	gef.	theor.	gef.	theor.	gef.
MO ₂ (APS) ₂ ·DMSO	40,2	40,0	40,1	39,8	40,3	40,3
MO ₂ (APSNO) ₂ ·DMSO	38,1	38,0	38,0	37,8	38,2	38,5
MO ₂ (NIC) ₂ ·2DMSO	35,5	35,5	35,4	34,6	35,6	35,2
UO ₂ (APS) ₂ ·PyO	39,1	39,2				
UO ₂ (APSNO) ₂ ·PyO	37,1	37,4				

Die starke Tendenz zur Anlagerung eines dritten Ligandenmoleküls an den normalen Picolinsäurekomplex ist demnach nicht auf Picolinsäure oder Oxinderivate beschränkt, sondern scheint weitgehend unabhängig von der Art des Liganden zu sein. Auch das N-Oxipicolinat, bei dem sich kein 1:3-Komplex darstellen ließ, bindet ein Molekül DMSO. Beide Substanzen sind, wie im folgenden noch bewiesen wird Chelate. Dagegen enthält der Nicotinsäurekomplex, bei dem keine Chelatkonfiguration vorliegt, zwei Moleküle DMSO. Hier läßt sich ein 1:1-Komplex nur durch thermischen Abbau erhalten.

2.2 Bestimmung der Dissoziationskonstanten des solvatisierten Picolinsäurekomplexes

Wäßrige Picolinsäurelösungen verschiedener pH-Werte, welche als Bodenkörper Uranylpicolinat enthielten, wurden zur Gleichgewichtseinstellung 24 Stunden geschüttelt, der pH und die Konzentration des Urans in der überstehenden Lösung bestimmt. Die Versuche erbrachten das in Abbildung 2.2-1 dargestellte Resultat. Der abfallende Ast der Löslichkeitskurve ist eine Folge zunehmender Ver-

schiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Seite des schwerlöslichen Komplexes. Die oberhalb pH 4,2 mit abnehmender Wasserstoffionenkonzentration wieder ansteigende Löslichkeit muß auf die Bildung eines gegen Hydrolyse beständigen Komplexes zurückzuführen sein, da sonst die Löslichkeit wegen der Uranylhydrolyse weiter abnehmen würde. Aus der Lösung (siehe Abschnitt 2.1) lassen sich Salze des solvatisierten Komplexes fällen; es liegt daher die Annahme nahe, daß in der Lösung das Anion des solvatisierten Komplexes vorliegt.

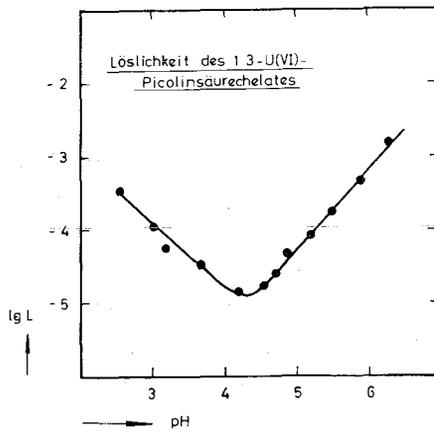


ABBILDUNG 2.2-1

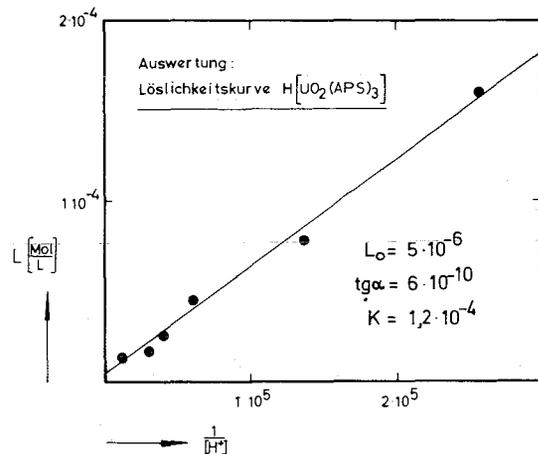


ABBILDUNG 2.2-2

Nimmt man an, daß die bei Alkalizusatz zunehmende Löslichkeit auf einer Dissoziation des solvatisierten Komplexes in ein Proton und ein Komplexanion beruht und ist eine konstante Zusammensetzung des Bodenkörpers gewährleistet, so lautet die Löslichkeitsgleichung:

$$L = L_0 + L_0 \cdot K / H^+$$

Hierin ist L die spektralphotometrisch bestimmte Urankonzentration der überstehenden Lösung, L_0 die konstante Löslichkeit des undissoziierten Komplexes und K seine Dissoziationskonstante.

Nach der Löslichkeitsgleichung muß die Darstellung von L gegen die reziproke Wasserstoffionenkonzentration für eine einbasige Komplexsäure eine Gerade ergeben, deren Anstieg gleich $L_0 \cdot K$ ist. Wie Abbildung 2.2-2 zeigt, ist dies der Fall, womit bewiesen ist, daß $H|UO_2(APS)_3|$ eine Säure ist, die unter Dissoziation in $|UO_2(APS)_3|^-$ und H^+ in Lösung geht. Der Wert von L_0 ergibt sich durch Extrapolation der Geraden in Abbildung 2.2-2 auf $1/[H^+] = 0$ zu $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/L.

Die Dissoziationskonstante des solvatisierten Komplexes erhält man numerisch nach $K = \frac{t g \alpha}{L_o}$ zu $1,2 \cdot 10^{-4}$ ($T = 25^\circ\text{C}$; $\mu = 0,1$ (K, HNO_3)).

Die Acidität der "metallgebundenen" Picolinsäure ist somit beträchtlich größer als die freier Picolinsäure ($K_{\text{HAPS}} = 6,0 \cdot 10^{-6}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $\mu = 0,1$ (Na, HClO_4)). Ein analoger Effekt wurde auch beim solvatisierten Uranyloxinat durch Titration in Acetonitrillösung festgestellt (58BN).

2.3 Extraktion der Uran(VI)-Picolinate

In Tracerversuchen mit Uran-233 als radioaktivem Indikator wurde die Extraktion des Urans aus einer wässrigen Picolinsäure-, Tetraphenylarsoniumchloridlösung in eine Chloroformphase untersucht. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden die Ansätze 24 Stunden geschüttelt, die beiden Phasen getrennt und die Verteilung des Urans durch Aktivitätsmessung bestimmt.

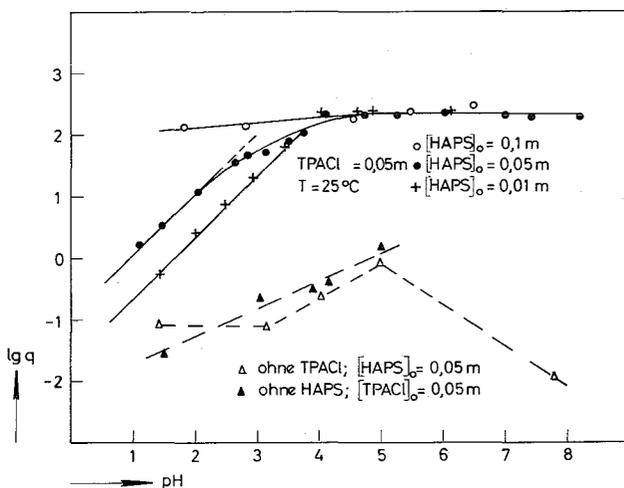


ABBILDUNG 2.3-1

Verteilung des Urans zwischen Wasser- und Chloroformphase
(q = Aktivität der organischen Phase/Aktivität der wässrigen Phase)

Schon im sauren Gebiet etwa ab $\text{pH} = 3 - 4$ wird Uran nahezu quantitativ extrahiert (Abbildung 2.3-1). Ansätze ohne Picolinsäure oder Tetraphenylarsoniumchlorid ergeben weitaus niedrigere Verteilungsquotienten, die extrahierbare Verbindung muß also sowohl das Tetraphenylarsoniumkation als auch Picolinsäure enthalten.

Bei niedrigen pH-Werten weisen die Extraktionskurven Steigung 1 auf; bei der Bildung der extrahierbaren Verbindung wird also ein Proton freigesetzt. Dies steht im Einklang mit der Reaktionsfolge, die zum Tetraphenylarsoniumsalz des solvatisierten Komplexes führt: $UO_2(APS)_2 \cdot HAPS + TPA^+ \rightleftharpoons TPA|UO_2(APS)_3| + H^+$. Die Extrahierbarkeit beruht somit auf der Säurenatur des solvatisierten Komplexes.

Mit steigendem pH-Wert biegen die Extraktionskurven in eine Parallele zur Abszisse ein. Der bis pH 8 geradlinige Verlauf zeigt eine große Beständigkeit des extrahierten Komplexes gegenüber Hydrolyse an.

Auch mit quartären Aminien (Aliquat) und Picolinsäure ist eine Extraktion des Urans möglich, jedoch sind die Verteilungsquotienten niedriger, als die mit dem Tetraphenylarsoniumkation erhaltenen.

2.4 Thermogravimetrische Untersuchungen

Beim thermischen Abbau der solvatisierten Uranyl-Picolinsäureverbindungen ergeben sich zwei deutlich getrennte Stufen (Abbildung 2.4-1). In der ersten wird das Solvatmolekül abgegeben, es entsteht der bis 350°C thermostabile normale Komplex. In der zweiten Stufe erfolgt Zersetzung zum Uranoxyd. Der präparativ und der thermisch hergestellte normale Komplex sind offensichtlich identisch, sie unterscheiden sich nicht in ihrer Zersetzungstemperatur.

Die Temperatur, bei der die Abspaltung des Solvatmoleküls einsetzt, ist ca. 80°C höher als die Sublimationstemperatur reiner Picolinsäure unter den gleichen Bedingungen. Daraus geht hervor, daß das Solvatmolekül fest gebunden und nicht nur lose, kristallwasserartig angelagert ist.

Einen von dem des Uranchelates abweichenden Kurvenverlauf weisen die Thermogramme der solvatisierten Transuranpicolinate auf. Auch hier ist der Beginn der Abspaltung des Solvatmoleküls zu erkennen, jedoch ist offensichtlich eine bei etwa 230°C einsetzende weitere Reaktion überlagert. Dieser Unterschied im Verhalten der Uran- und der Transuranverbindungen wurde bei allen untersuchten Pyridinkarbonsäurekomplexen bei etwa gleicher Temperatur beobachtet.

Er ist, wie die Bestimmung der Wertigkeit in partiell abgebauten Präparaten erwies, auf eine Reduktion der Zentralionen zurückzuführen. (In einem Präparat, welches eine Stunde auf 200°C erhitzt wurde, ließ sich nach Lösen in 0,1n HClO₄ spektralphotometrisch ca. 10% Np(V) und nur noch 90% Np(VI) nachweisen).

Beim Americiumpräparat mag eine strahlenchemische Zersetzung oder Reduktion hinzukommen, ausgeprägte Stufen sind hier kaum noch zu erkennen.

Die Abbaukurven der Uranyl-N-oxipicolinate und Uranylnicotinate (Abbildung 2.4-2 und Abbildung 2.4-3) zeigen zwei Stufen. Der Gewichtsverlust der ersten entspricht der Abgabe der zwei Wassermoleküle, in der zweiten erfolgt wieder die Zersetzung des Komplexes zum Uranoxyd. Beim Nicotinat erfolgt die Dehydratation bei etwas höherer Temperatur als beim N-Oxipicolinat, daraus ist auf eine festere Bindung des Wassers im Nicotinat zu schließen.

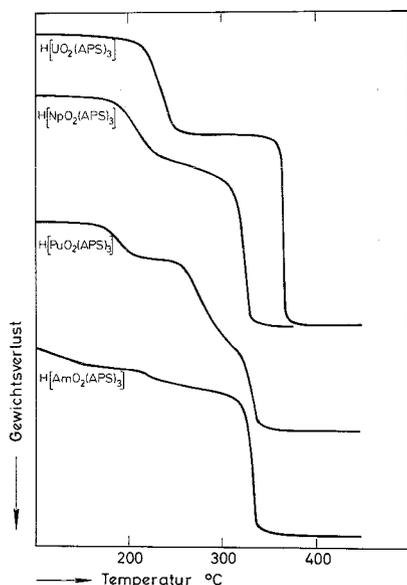


ABBILDUNG 2.4-1

Thermogramme der solvatisierten Actiniden(VI)-picolinate

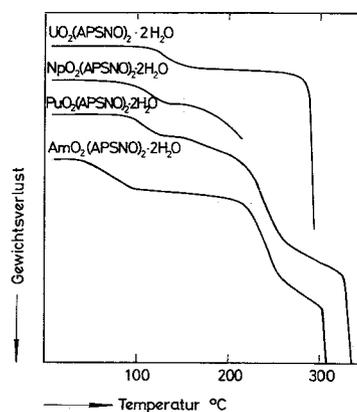


ABBILDUNG 2.4-2

Thermogramme der Actiniden(VI)-N-oxipicolinate

In der Reihe Uran bis Americium nimmt die Desolvatations- bzw. Dehydratationstemperatur mit steigender Ordnungszahl ab (Tabelle 2.4-1). (Als charakteristische Temperatur wird bei den Hydraten die des 50%-igen Gewichtsverlustes, bei den solvatisierten Picolinate wegen der überlagerten Redoxreaktion die des 10%-igen Gewichtsverlustes der entsprechenden Stufe angegeben). Dies deutet

auf eine verminderte Tendenz zur Hydratation bzw. Solvatation mit steigender Ordnungszahl hin.

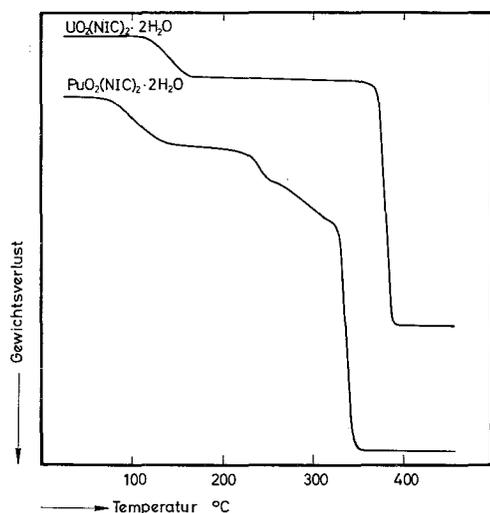


ABBILDUNG 2.4-3

Thermogramme der Actiniden(VI)-nicotinate

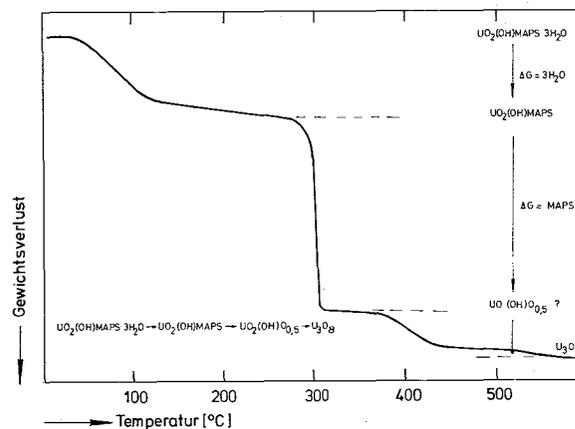


ABBILDUNG 2.4-4

Thermogramm der basischen Methylpicolinsäureverbindung

TABELLE 2.4-1 Temperatur (°C) für 50%-ige Abgabe des Hydratwassers und des DMSO bzw. 10%-ige Abgabe des Solvatliganden beim Erhitzen auf der Thermowaage (Aufheizgeschwindigkeit 6°C/min; Luftstrom)

Reaktion	U(VI)	Np(V)	Pu(VI)	Am(VI)
$H MO_2(APS)_3 \rightarrow MO_2(APS)_2 + HAPS$	210	190	160	-
$MO_2(APSNO)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow MO_2(APSNO)_2 + 2H_2O$	130	105	105	70
$MO_2(NIC)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow MO_2(NIC)_2 + 2H_2O$	140	-	110	-
$UO_2(OH)(MAPS) \cdot 3H_2O \rightarrow UO_2(OH)(MAPS) + 3H_2O$	95			
$UO_2(APS)_2 \cdot DMSO \rightarrow UO_2(APS)_2 + DMSO$	150			
$UO_2(APSNO)_2 \cdot DMSO \rightarrow UO_2(APSNO)_2 + DMSO$	205			
$UO_2(NIC)_2 \cdot 2DMSO \rightarrow UO_2(NIC)_2 \cdot DMSO + DMSO$	130			
$UO_2(NIC)_2 \cdot DMSO \rightarrow UO_2(NIC)_2 + DMSO$	210			

Das Thermogramm der basischen Methylpicolinsäureverbindung $UO_2(OH)(MAPS) \cdot 3H_2O$ weist drei Stufen auf (Abbildung 2.4-4). Bei etwa 95°C erfolgt die Dehydratation zur wasserfreien Verbindung, bei etwa 300°C wird der organische Rest zersetzt. Der Gewichtsverlust dieser Stufe ist etwas geringer als für die oxydative Abspaltung eines Methylpicolinsäureanions berechnet wird (gef.: 23,8%, ber.: 27%). Die dritte Stufe bei etwa 400°C ist vermutlich dem Auf-

brechen der die Uranylionen verbindenden OH-Brücken zuzuschreiben, da bei nicht hydrolysierten Komplexen hier keine Gewichtsabnahme beobachtet wird. Nach Baran e.a. (66BT) wird in Diurانات das in Form von OH-Brücken gebundene Wasser in diesem Temperaturbereich abgegeben.

2.5 IR-Spektren der Komplexe

Die IR-Spektren der Komplexe wurden im Bereich von $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ in KBr-Preßlingen, in einigen Fällen auch in Nujol aufgenommen. Es wurde versucht, durch empirische Zuordnung charakteristischer Gruppenschwingungen sowie dem Vergleich der Spektren der Komplexe mit denen der Liganden und deren Derivaten Hinweise auf die Struktur der Verbindungen zu erhalten; weiterhin wurde der Einfluß der Liganden auf die Schwingung der "Y1"-Gruppe untersucht.

2.5.1 Einfluß der Komplexbildung auf die asymmetrische Valenzschwingung der MO_2 -Gruppe

Die asymmetrische Valenzschwingung (ν_3) der MO_2 -Gruppe erscheint zwischen ca. 850 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} . Aufgrund ihrer hohen Intensität ist sie meist sicher zuzuordnen. Ihre genaue Lage ist eine Funktion der Zahl und der Donatoreigenschaften der koordinierten Liganden. Je stärker der von den Liganden ausgeübte "Elektronendruck" auf die Uranyl-Einheit ist, um so kleiner ist die Frequenz der asymmetrischen Valenzschwingung. Ordnet man die Liganden nach ihrer "verschiebenden" Wirkung auf die Uranylschwingung, so ergibt sich eine Reihenfolge, die der bekannten spektrochemischen Reihe gleicht (64SE, 66CH362).

Zwischen der Frequenz der Valenzschwingung und den Atomabständen sowie der Bindungsordnung besteht folgender Zusammenhang: Eine kleinere Schwingungsfrequenz entspricht einer Verringerung der Kraftkonstanten, einer Aufweitung des Atomabstandes bzw. einer Erniedrigung der Bindungsordnung. Nach halbquantitativen Beziehungen, wie der Regel von Badger, deren Gültigkeit in einigen Fällen röntgenographisch bestätigt wurde, ist aus der Schwingungsfrequenz für den Uran-Sauerstoff-Abstand im Uranylion ein Wert von

TABELLE 2.5.1-1 Wellenzahlen (cm^{-1}) der asymmetrischen Valenzschwingungen in Actiniden(VI)-Komplexen

Verbindung	ν_3 (cm^{-1})			
	U	Np	Pu	Am
$\text{MO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	916	916	915	898
$\text{Na} \text{MO}_2(\text{Acetat}) _3$ (55J)	931	934	930	914
MO_2^{++} (wäbr. HClO_4) (53JP)	965	969	962	939

TABELLE 2.5.1-2 Wellenzahlen (cm^{-1}) der asymmetrischen Valenzschwingungen in Uranylkomplexen

Verbindung	ν_3 (cm^{-1})
UO_2^{++} (wäbrige HClO_4) (53JP)	965 sst
$\text{UO}_2(\text{NIC})_2$	938 sst
$\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	920 sst
$\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{DMSO}$	918 sst
$\text{UO}_2(\text{APSNO})_2$	919 sst
$\text{UO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	916 sst
$\text{UO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot \text{DMSO}$	905 sst (894 st)
$\text{UO}_2(\text{APS})_2$	929 sst (912 st, 902 m)
$\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot \text{DMSO}$	922 sst (916sst, 903st)
$\text{H} \text{UO}_2(\text{APS})_3 $	905 sst (929 st, 919st)
$\text{Na} \text{UO}_2(\text{APS})_3 $	903 sst (915 m, sh)
$\text{TPA} \text{UO}_2(\text{APS})_3 $	907 sst

Intensität: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel
sh = Schulter

1,6 - 2,0 Å berechnet worden. Die hohen Kraftkonstanten deuten auf eine Bindungsordnung zwischen 2 und 3 hin (67CW). Vdovenko (66V) nimmt für das freie "Y1"-Ion eine formale Bindungsordnung von "3" an; für die ν_3 -Frequenzen 965 cm^{-1} und 907 cm^{-1} gibt er die Bindungsordnungen 2,52 und 2,2 an.

In den Pyridinkarbonsäurekomplexen der Actiniden (Tabelle 2.5.1-1 und Tabelle 2.5.1-2) ist die Valenz-Schwingungsfrequenz gegenüber dem nicht komplex gebundenen bzw. hydratisierten "Y1"-Ion generell erniedrigt. Dies zeigt einen größeren Uran-Sauerstoff-Abstand bzw. eine kleinere Bindungsordnung als im hydratisierten "Y1"-Ion

an; in den Salzen der solvatisierten Verbindungen würde sich mit $\nu_3 = 903$ bzw. 907 cm^{-1} nach (66V) z.B. eine Verminderung der Bindungsordnung um etwa 25% ergeben.

Vergleicht man den Einfluß der verschiedenen Liganden (Tabelle 2.5.1-2) auf die asymmetrische Valenzschwingung der UO_2^{++} -Gruppe, so ergibt sich folgendes Bild: Bei den normalen, wasserfreien Komplexen ist die Verschiebung bei Nicotinsäure deutlich geringer als für Picolinsäure- und Picolinsäure-N-Oxid. Die Gegenüberstellung der wasserfreien und der hydratisierten Komplexe zeigt nur bei Nicotinsäure einen merklichen Einfluß der Wassermoleküle auf ν_3 .

Der Unterschied zwischen den ν_3 -Frequenzen der normalen, wasserfreien Nicotinsäure- und Picolinsäure- bzw. Picolinsäure-N-Oxidkomplexe ergibt, daß die Donatorwirkung der Nicotinsäure geringer ist, als die der beiden anderen Liganden. Mögliche Erklärung ist die Annahme einer reinen Karboxylgruppenbindung bei Nicotinsäure, dagegen Chelatbildung bei Picolinsäure und deren N-Oxid. Dies wird durch folgendes bestätigt: ν_3 im Uranylnicotinat gleicht etwa dem in 1:2-Komplexen mit reiner Karboxylgruppenbindung beobachteten Wert (z.B. $\text{UO}_2(\text{Acetat})_2$: $\nu_3 = 942 \text{ cm}^{-1}$ (68JT); $\text{UO}_2(\text{NIC})_2$: $\nu_3 = 938 \text{ cm}^{-1}$). Eine Koordination von zwei Molekülen Pyridin bzw. Pyridin-N-Oxid am Uranyl bewirkt eine ähnliche Verlagerung der asymmetrischen Valenzschwingung wie sie in den Picolinsäure- und Picolinsäure-N-Oxid-Komplexen vorliegt (z.B. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{Py}_2$: 930 cm^{-1} (67KS), 934 cm^{-1} (69VMS); $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{PyO-Cl})_2$: 914 cm^{-1} ; PyO-Cl = para-Chlorpyridin-N-Oxid (66BAP)).

Die Verlagerung der Uranylbande im $\text{Na}|\text{UO}_2(\text{APS})_3|$ ($\nu_3 = 903 \text{ cm}^{-1}$) ist größer als im $\text{Na}|\text{UO}_2(\text{Acetat})_3|$ ($\nu_3 = 931 \text{ cm}^{-1}$). Der erhebliche Unterschied deutet auf eine größere Koordinationszahl im Picolinat hin. Naheliegend ist es, eine Koordination der Karboxylgruppen und der Pyridinstickstoffe am Uranyl anzunehmen.

Die Frequenzerniedrigung von 18 cm^{-1} bei Anlagerung von zwei Wassermolekülen im Nicotinsäurekomplex spricht für eine koordinative Bindung des Wassers am Uranylion, da ähnliche Verschiebung der asymmetrischen Valenzschwingung zwischen hydratisierter und wasserfreier Verbindung auch in Uranylacetaten und im Uranylnitrat auftreten. Bei diesen ist es bekannt, daß Wasser in der inneren Koordinationsosphäre des Uranylions gebunden ist.

In einigen Komplexen erscheint die asymmetrische Valenzschwingung der Uranylgruppe als Duplett bzw. Triplet (Tabelle 2.5.1-2, die meist weniger intensiven Satellitenbanden sind in Klammern angegeben). In den Liganden und deren Derivaten treten in diesem Gebiet keine intensiven Schwingungen auf. Es ist deshalb nicht auszuschließen, daß es sich hierbei um eine echte Aufspaltung der Uranylschwingung handelt, deren Ursache möglicherweise in der Kristallsymmetrie zu suchen ist. In einigen Fällen konnte nachgewiesen werden (69BU), daß die Aufspaltung der Uranylschwingung in Lösung verschwindet.

2.5.2. Nicotinsäurekomplexe

Katritzki (58KHJ, 63K) gibt im Bereich von $1700 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ vier Fundamentalschwingungen (8a, 8b, 19a, 19b)* des in 3-Stellung substituierten Pyridinrings an, Green e.a. (63GKP) fünf (8a, 8b, 19a, 19b, 14). Letztere lassen sich auch in den Nicotinsäureverbindungen und im Uranylkomplex identifizieren. Sie liegen in den von (58KHJ) und (63GKP) genannten Bereichen (Tabelle 2.5.2-1). Die von (63GKP) zusätzlich angegebene C=C-Schwingung 14 wird auch in NaNIC und $\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit sehr geringer Intensität beobachtet, in HNIC ist sie von benachbarten intensiveren Banden verdeckt.

Die Lage der Karboxylschwingungen im freien Liganden wurde von Yoshida und Asai (59YA) bestimmt; die von ihnen angegebenen Zuordnungen sind in Tabelle 2.5.2-1 aufgeführt. Die etwas differierenden Wellenzahlen sind vermutlich auf die unterschiedliche Präparationstechnik (Nujol-KBr) zurückzuführen.

Die Schwingungen des Hydratwassers (Tabelle 2.5.2-2) ließen sich durch die beim Ersatz von H_2O gegen D_2O eintretende Isotopenverschiebung (Abbildung 2.5.2-1) sowie durch den Vergleich mit dem wasserfreien Komplex identifizieren. Das Verhältnis der $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Wellenzahl liegt bei 1,35, entspricht also dem zu erwartenden Wert (66SI).

* Die Bezeichnung der Ringschwingungen folgt der in (63K) verwendeten Nomenklatur.

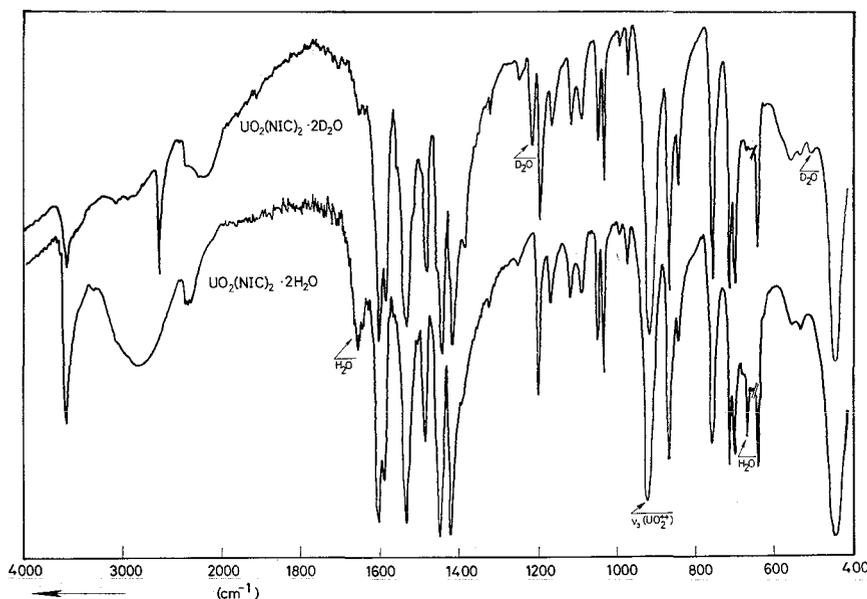


ABBILDUNG 2.5.2-1 IR-Spektren von $\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
und $\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$

Neben der Deformations- und der Valenzschwingung erscheint eine weitere Wasserbande bei 668 cm^{-1} . Nach Nagakawa (64NA) ist eine Bande um 600 cm^{-1} charakteristisch für koordinativ gebundenes Wasser in Übergangsmetallkomplexen. Siebert (66SI) gibt an, daß in diesem Gebiet HO-Metall-Deformationsschwingungen auftreten.

Damit ist in Übereinstimmung mit dem aus der Verschiebung der Uranylbande (Abschnitt 2.5.1) erhaltenen Ergebnis eine koordinative Bindung des Wassers am "Y1"-Ion bewiesen.

Eine niedrige Frequenz der asymmetrischen und eine hohe der symmetrischen Karboxylschwingung bzw. eine kleine Differenz zwischen beiden deutet auf eine symmetrische^{*)} Karboxylgruppe hin (63N198). Dies wurde u.a. am Beispiel der Uranylacetate röntgenographisch bestätigt. In Tabelle 2.5.2-3 sind die Frequenzen der Karboxylgruppenschwingungen der Acetate denen der Nicotinate gegenübergestellt.

^{*)} Beide Sauerstoffe der Karboxylgruppe sind am Metall koordiniert, die C-O-Bindungslängen und die O-M-Abstände sind gleich.

TABELLE 2.5.2-1 Wellenzahlen (cm^{-1}) der Banden in Nicotinsäureverbindungen im Gebiet 1700 - 1300 cm^{-1} .
 Letzte Spalte: Lage der Fundamentalschwingungen (58KHJ, 63K, 63GKP) des in 3-Stellung substituierten Pyridinrings

NaNIC	HNIC	$\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Zuordnung
	1720		Karboxyl ($\nu_{\text{C=O}}$) (nach 59YA in Nujol bei 1710 cm^{-1})
		1655	H_2O
1617 sst			Karboxyl (asym.)
1605 st	1598 st	1603 st	$\nu_{\text{C-C,C-N}}$ (8a) 1608-1581
1592 sh			
1570 m	1585 m	1589 m	$\nu_{\text{C-C,C-N}}$ (8b) 1589-1567
		1532 sst	Karboxyl (asym.)
	1482-1500 br,sh	1483 m	$\nu_{\text{C-C,C-N}}$ (19a) 1485-1465
		1447 sst	Karboxyl (sym.)
	1421 sst	1419 sst	$\nu_{\text{C-C,C-N}}$ (19b) 1441+4
1412 sst,br			Karboxyl (sym.)
	1308 sst		Karboxyl ($\nu_{\text{C-O}}$) (nach 59YA in Nujol bei 1300 cm^{-1})
1323 ssch	*	1321 ssch	$\nu_{\text{C-C,C-N}}$ (14)
	1317 sst		δ_{OH} in plane (nach 59YA in Nujol bei 1320 cm^{-1})

Intensität: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel,
 sch = schwach, ssch = sehr schwach, sh = Schulter
 br = breit

* durch benachbarte, intensive Banden verdeckt

TABELLE 2.5.2-2 Wellenzahlen (cm^{-1}) der Schwingungen des Hydratwassers

Schwingungstyp	$\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	$\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$
Valenz	3540	2620	1,35
Deform.	1655	1208	1,37
HO-M DO-M-Def. (66SI)	668	506	1,33

TABELLE 2.5.2-3 Wellenzahlen (cm^{-1}) der symmetrischen und asymmetrischen Karboxylschwingungen in Acetaten und Nicotinaten

	NaAC (55J)	$\text{UO}_2(\text{AC})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (64R)	$\text{Na} \text{UO}_2(\text{AC})_3 $ (55J)	NaNIC	$\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
asym.	1578	1515	1537	1617	1532
sym.	1408	1429	1472	1412	1447
$\Delta\nu$ (asym. -sym.)	170	86	68	205	85

Aus der ähnlichen Lage der Schwingungen und der gleichen Differenz $\nu_{\text{asym.}} - \nu_{\text{sym.}}$ in Uranylacetaten und dem Uranylnicotinat kann man somit schließen, daß in letzterem eine symmetrische, zweizähnig gebundene Karboxylgruppe vorliegt. In den Picolinsäure- und Picolinsäure-N-Oxidchelaten deutet dagegen die größere Differenz $\nu_{\text{asym.}} - \nu_{\text{sym.}}$ auf eine einzähnige Karboxylgruppenbindung hin.

Die Ringpulsationsschwingung, welche eine Metallkoordination des Ringstickstoffs durch Frequenzänderung anzeigt (s. Abschnitt 2.5.4), erscheint im Natriumnicotinat und Uranylnicotinat bei fast der gleichen Wellenzahl (1033 bzw. 1031 cm^{-1}). Dies deutet auf eine nur über die Karboxylgruppe erfolgende Metall-Ligandnbindung hin. Offensichtlich ist eine Ringstickstoffkoordination im Uranylnicotinat aus sterischen Gründen nicht möglich.

Aus dem IR-Spektrum ergibt sich also, daß $\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kein Chelat ist. Durch die zweizähnige Bindung der Karboxylgruppen und die Koordination der beiden Hydratwasser wird die für das Uranylion maximale Koordinationszahl 6 erreicht.

2.5.3. Picolinsäure-N-Oxidkomplexe

Die IR-Spektren der Picolinsäure-N-Oxidkomplexe sind in den Abbildungen 2.5.3-1 und 2.5.3-2 denen des Picolinsäure-N-Oxids und des Natrium-N-Oxipicolinates gegenübergestellt. Die in Tabelle 2.5.3-1 angegebenen Zuordnungen basieren auf den Untersuchungen von Katritzki und Hands (58KH, 63K). Die Karboxylschwingungen wurden aufgrund ihrer hohen Intensität, des bekannten Erwartungsbereiches und dem Vergleich mit den Daten von (58KH) identifiziert.

TABELLE 2.5.3-1 Wellenzahlen der Banden in Picolinsäure-N-Oxid-Verbindungen im Gebiet der Karboxylschwingungen (1700 - 1300 cm⁻¹)

Letzte Spalte: Lage der Fundamentalschwingungen des Pyridinrings in 2-substituierten Pyridin-N-Oxidderivaten nach (58KH) bzw. (63K)

NaAPSNO	UO ₂ (APSNO) ₂ ·2H ₂ O	Zuordnung
1690 m	1668 st	
	1629 sst	Karboxyl (asym.)
1637 sst		Karboxyl (asym.)
1598 st	1598 st	νC-C,C-N (8a) 1640→1594*
1562 ssch	1568 m	νC-C,C-N (8b) 1577-1557
1485 m	1480 m	νC-C,C-N (19a) 1540→1480*
1438 st	1440 st	νC-C,C-N (19b) 1425-1445
1385 sst		Karboxyl (sym.)
	1365 sst	Karboxyl (sym.)

Intensität: m = mittel, st = stark, sst = sehr stark
ssch = sehr schwach

* die Lage dieser Bande variiert systematisch mit den Substituenten; Elektronenacceptoren verschieben sie in Richtung des Pfeiles

TABELLE 2.5.3-2 Wellenzahlen der N-O- und Karboxylgruppenschwingungen in Picolinsäure-N-Oxid-Verbindungen sowie Differenz Δν(N-O) zwischen freiem Ligand und Actiniden(VI)-Komplexen

Verbindung	ν(N-O)	Δν(N-O)	Karboxyl	
			asym.	sym.
HAPSNO	1258			
NaAPSNO	1243	15	1636	1386
UO ₂ (APSNO) ₂	1207	52	1631,1619	1399,1364,1346
UO ₂ (APSNO) ₂ ·2H ₂ O	1207,(1217)*	52	1629	1365
Np	"	53	1633	1365
Pu	"	51	1631	1368
Am	"	52	1630	1368

* Satellitenbande

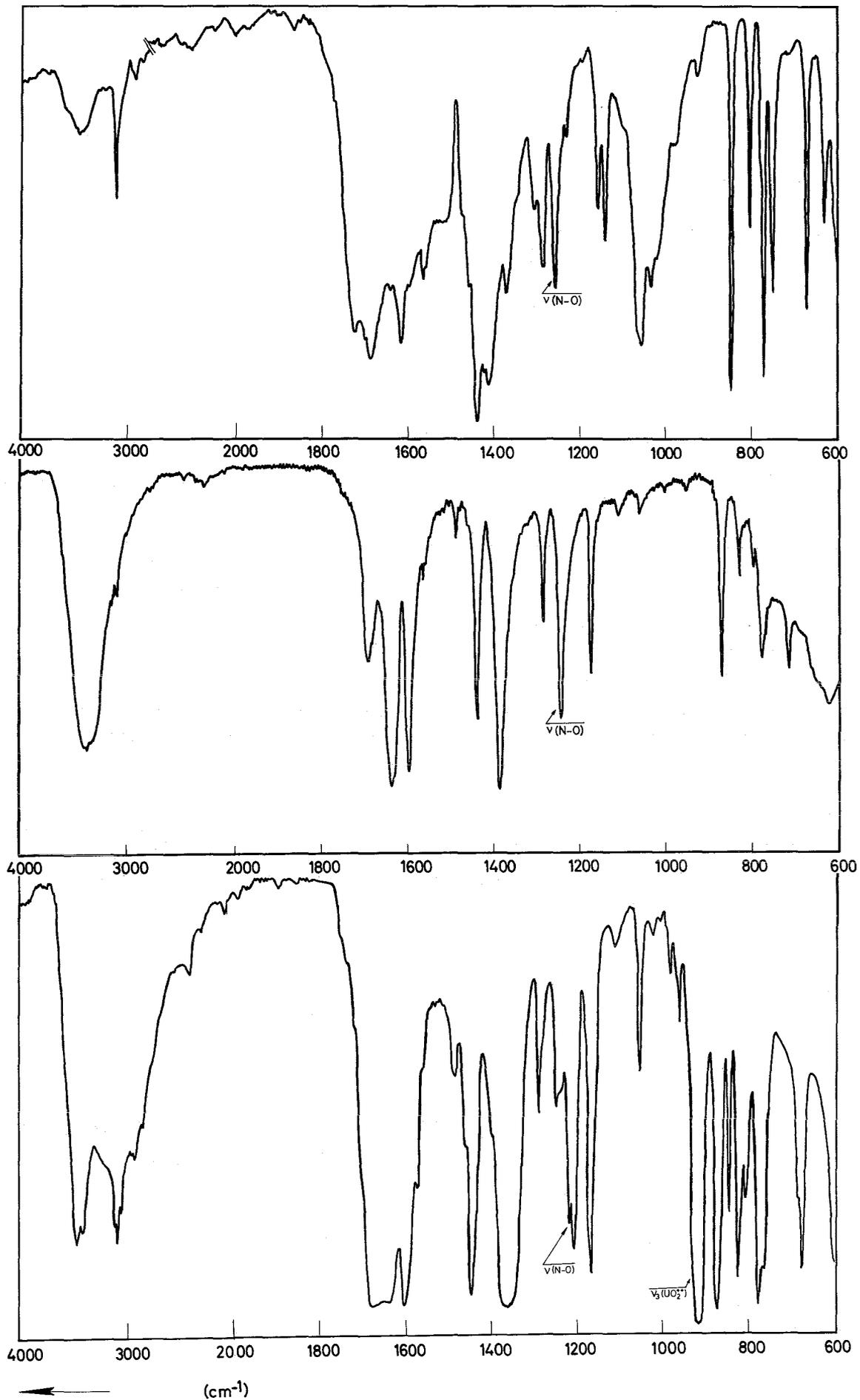


ABBILDUNG 2.5.3-1 IR-Spektren von Picolinsäure-N-Oxidverbindungen
oben: HAPSNO, mitte: NaAPSNO, unten:
 $\text{UO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

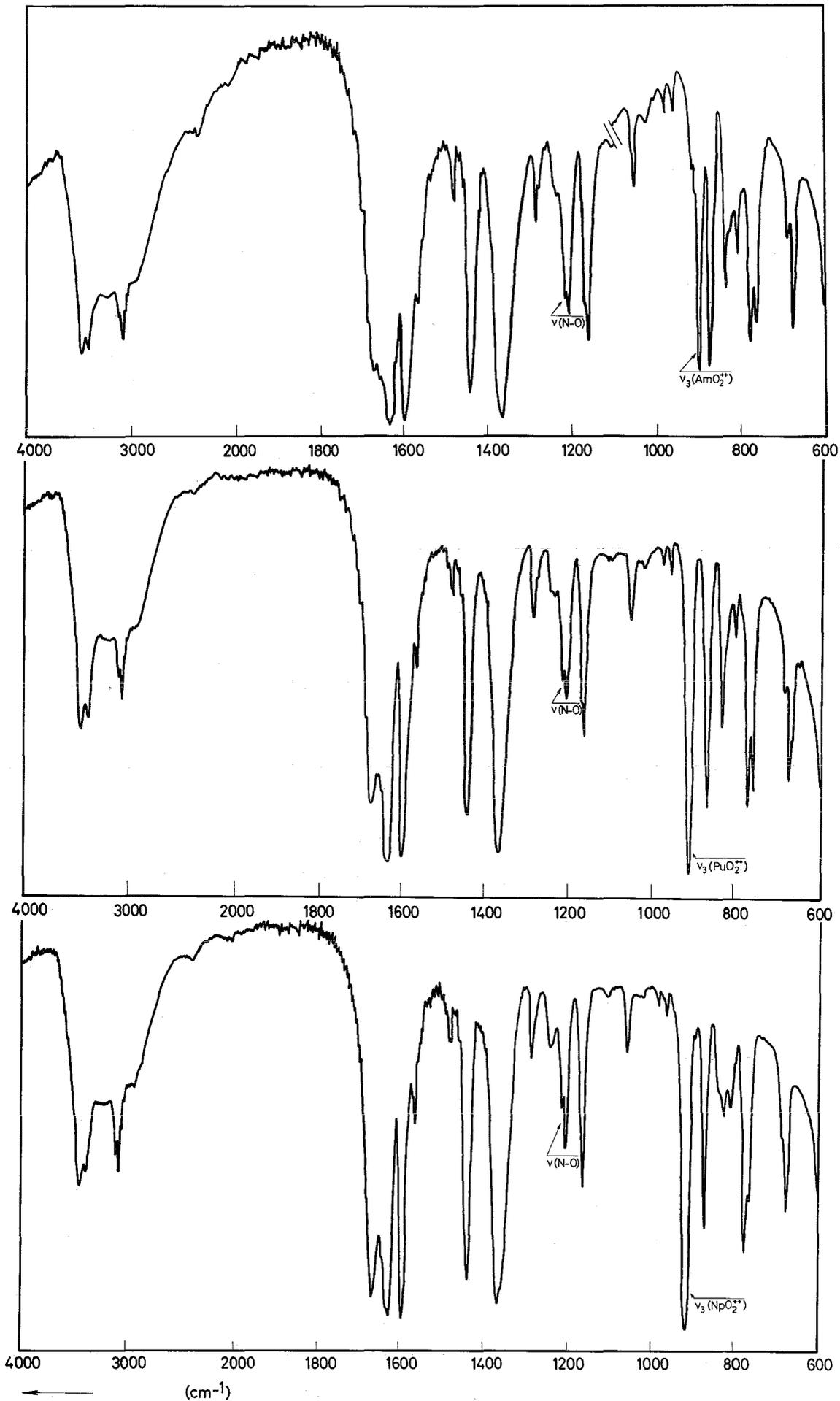


ABBILDUNG 2.5.3-2

IR-Spektren von Picolinsäure-N-Oxidverbindungen
oben: $\text{AmO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
mitte: $\text{PuO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
unten: $\text{NpO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Übereinstimmung von Bandenzahl und -lage - ausgenommen das Gebiet der "Y1"-Schwingungen - bestätigt, daß bei den N-oxipicolinaten des Urans bis Americium eine Verbindungsreihe gleicher Koordination vorliegt.

Die Zahl der Ringschwingungen im Gebiet von $1650 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ in den Komplexen und dem Natriumsalz entspricht der von (58KH, 63K) für 2-substituierte Pyridin-N-Oxide angegebenen. Ihre Lage wird durch Komplexbildung nur geringfügig beeinflusst, Natriumsalz und Chelat absorbieren bei etwa denselben Wellenzahlen. Lediglich die Schwingung 19a (63K), die durch elektronenanziehende Substituenten systematisch nach kleineren Wellenzahlen verschoben wird (63K), zeigt die etwas stärkere Verringerung der Elektronendichte im Komplex gegenüber dem Natriumsalz des Liganden an.

Die Chelatnatur der N-Oxipicolinate wird von einer Verschiebung der N-O-Valenzschwingung angezeigt. Diese tritt nach Shindo (63SE) und Costa (61CO) zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} auf. Für Pyridin-N-Oxide mit elektronenanziehenden Substituenten in ortho-Stellung zum Ringstickstoff geben Katritzki und Hands den Bereich von $1250 - 1265 \text{ cm}^{-1}$ an.

Aufgrund dieser Referenzen muß im Picolinsäure-N-Oxid eine Bande bei 1258 cm^{-1} der N-O-Valenzschwingung zuzuordnen sein. In den Actinidenkomplexhydraten tritt bei dieser Wellenzahl keine Absorption auf, statt dessen erscheint um 1208 cm^{-1} eine neue Bande mit einer Schulter bei 1217 cm^{-1} . Im Natriumsalz, für das eine reine Karboxylgruppenbindung anzunehmen sein sollte, wird die N-O-Schwingung nur wenig verschoben (dies ist auf den Wechsel des Ringsubstituenten $\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^-$ zurückzuführen). Dagegen treten Verlagerungen ähnlicher Größenordnung in Komplexen neutraler Metallsalze mit Pyridin-N-Oxiden auf.

Die niedrigere Frequenz der N-O-Valenzschwingung entspricht einer Verminderung des partiellen Doppelbindungscharakters (61CO) dieser Bindung. Sie beweist in Übereinstimmung mit der in Abschnitt 2.5.1 schon besprochenen Veränderung der "Y1"-Schwingung eine Koordination der N-O-Gruppe an das Metall.

Die Frequenzdifferenz zwischen freiem und chelatgebundenem Liganden sollte ein qualitatives Maß für die Stärke der Metall-Ligandenbindung sein. Diese ändert sich von Uran bis Americium offenbar nicht grundlegend, da die Frequenzdifferenz gleich ist.

Katritzki gibt eine weitere Bande um 1290 cm^{-1} an, deren Zuordnung zur N-O-Schwingung als fraglich gekennzeichnet ist. Lever e.a. (62LLN) nehmen an, daß nur diese höherfrequente Bande der N-O-Schwingung zugehört. Der Vergleich von Natriumsalz und Actinidenkomplexen bestätigt jedoch die Ansicht von Katritzki, da diese Bande in beiden Verbindungen etwa an der gleichen Stelle erscheint.

Die große Wellenzahldifferenz zwischen den beiden Schwingungen der Karboxylgruppe spricht für eine einzähnig am Zentralion gebundene Karboxylgruppe (siehe Abschnitt 2.5.2).

Im wasserfreien Uranylkomplex verschwindet die höherfrequente Sattellitenbande der N-O-Valenzschwingung. Weiterhin verändert sich die Struktur der symmetrischen Karboxylschwingung, sie spaltet in mehrere Einzelbanden auf; auch im Gebiet der asymmetrischen Karboxylschwingung tritt eine neue Bande auf (Tabelle 2.5.3-2). Die beim Trocknen eintretende Strukturumwandlung wird also auch durch die Veränderung des IR-Spektrums angezeigt.

Die Schwingungen des Hydratwassers konnten im Falle der N-Oxidkomplexe weder durch Deuterierung noch durch den Vergleich mit den getrockneten Substanzen identifiziert werden. Ein Beweis für eine koordinative Bindung des Wassers am Metall konnte nicht erbracht werden.

2.5.4. Picolinsäurekomplexe

Das IR-Spektrum des solvatisierten Urankomplexes weist zwischen 2800 und 1500 cm^{-1} eine Reihe von Banden auf (Tabelle 2.5.4-1), die im Na-Salz dieser Verbindung und im normalen Komplex fehlen. Eine breite Absorption bei etwa 2600 cm^{-1} deutet auf eine NH- oder OH-Gruppe mit starker Wasserstoffbrückenbindung hin. Um zu entscheiden, welche dieser Alternativen richtig ist, wurden die Spektren des Picolinsäureesterhydrochlorids, bei dem eindeutig ein protonisierter Ringstickstoff vorliegt, und des Picolinsäureesters - freier Pyridinstickstoff - zum Vergleich herangezogen. Dabei ergibt sich, daß Absorptionen ähnlicher Lage wie im solvatisierten Komplex auch im Esterhydrochlorid, nicht jedoch im Ester auftreten. Diese Banden können also NH-Schwingungen zugeschrieben werden. Sie treten zum Teil geringfügig verschoben

auch im Säurehydrochlorid und in der freien Säure auf (Tabelle 2.5.4-1). Letztere liegt nach (62EK) in der Betainform vor, wobei intramolekulare Wasserstoffbrücken $N^+H \cdots O$ zum Karboxylsauerstoff angenommen werden.

TABELLE 2.5.4-1 Wellenzahlen (cm^{-1}) der "N-H-Schwingungen" in Picolinsäureverbindungen

HAPS	HAPS·HCl	HAPS-Äthyl- ester Na UO ₂ (APS) ₃	HAPS-Äthyl- esterhydro- chlorid	H UO ₂ (APS) ₃
≈2600 m,br	≈2860 m,br	-	≈2700 m,br	≈2600 m,br
2162 sch		-	2100 sch	2130 sch
2075 sch	2060 sch	-	2065 sch	2057 sch
1536 sch	1529 st	-	1534 st	1544 sch

Intensität: st = stark, m = mittel, sch = schwach,

Welchen Schwingungstypen die Banden zuzuordnen sind, ist insbesondere bei der um 1540 cm^{-1} liegenden, umstritten (69BRÜ). Die breite Bande um 2500 cm^{-1} ist vermutlich eine N-H-Valenzschwingung; die gegenüber einer "normalen" N-H-Schwingung niederfrequente Verschiebung läßt sich durch Wasserstoffbrückenbindung erklären (62EK). Die Banden geringer Intensität um 2100 cm^{-1} werden von (58CS) Kombinationsschwingungen zugeschrieben.

Aus den IR-Spektren ergibt sich, daß das Proton im solvatisierten Komplex am Ringstickstoff lokalisiert ist. Da aus der Verschiebung der asymmetrischen Valenzschwingung der Uranylgruppe beim Übergang von $UO_2(APS)_2$ ($\nu_3 = 929\text{ cm}^{-1}$) zu $H|UO_2(APS)_3|$ ($\nu_3 = 905\text{ cm}^{-1}$) (Abschnitt 2.5.1) auf eine Koordination auch des Solvatliganden am Zentralion zu schließen ist, muß dieser über die Karboxylgruppe gebunden sein. Das wird durch den Vergleich der Karboxylgruppenschwingungen von Komplex, freier Säure und Säurehydrochlorid bestätigt. Im solvatisierten Komplex fehlen die charakteristischen Schwingungen der nicht dissoziierten Karboxylgruppe wie die C=O-stretching-Schwingung, die in HAPS bei 1730 cm^{-1} und im Hydrochlorid bei 1745 cm^{-1} erscheint sowie die δ_{OH} in plane-Schwingung, die im Säurechlorid nach (59YA) bei 956 cm^{-1} liegt.

Die Ringpulsationsschwingung (ring-breathing) der Pyridinderivate liegt in ihren Metallkomplexen bei größeren Wellenzahlen als im

freien Liganden (66GK, 65GM, 69HN, 60GN). Thompson e.a. (68TM) wiesen nach, daß dies auch für Pyridinkarbonsäuren gilt. Sie geben für das Natriumpicolinat 1005 cm^{-1} als Wellenzahl der Ringpulsationsschwingung an und ordnen eine Bande bei 1015 cm^{-1} in SE-Picolinaten der Ringpulsationsschwingung der "chelatgebundenen" Picolinsäure zu.

Im solvatisierten Komplex treten im Gebiet der Ringpulsationsschwingung zwei Banden auf (1017 cm^{-1} , 1004 cm^{-1}). Die höherfrequente und intensivere Bande erscheint bei gleicher Wellenzahl auch im normalen Komplex und im Natriumsalz des solvatisierten Komplexes, dagegen fehlt in diesen Verbindungen die Bande bei 1004 cm^{-1} . Im Natriumpicolinat wird nur die bei 1004 cm^{-1} beobachtet.

Die IR-Spektren kann man damit wie folgt interpretieren:

Im normalen Komplex ist der Ligand über Ringstickstoff und Karboxylgruppe an das Uran koordiniert.

Im solvatisierten Komplex sind zwei Liganden wie im normalen Komplex gebunden, der dritte jedoch nur über die Karboxylgruppe.

Im Natriumsalz des solvatisierten Komplexes sind alle Picolinsäuremoleküle über Pyridinstickstoff und Karboxylgruppe gebunden.

Diese Aussagen aufgrund der IR-Spektren erklären die gegenüber den beiden anderen Picolinsäuremolekülen weniger feste Bindung des Solvatliganden und stimmen damit gut mit den Schlußfolgerungen aus den Stabilitätskonstanten, den NMR-Spektren und dem thermischen Abbau überein.

Für den solvatisierten Komplex ist damit Koordinationszahl 5 und für das Natriumsalz des solvatisierten Komplexes 6 anzunehmen. Gleiche Koordinationszahlen und eine analoge Bindung des Solvatliganden - Sauerstoffkoordination, Proton am Stickstoff - wurde auch beim solvatisierten Uranyloxinat röntgenographisch bestimmt. Die Picolinate sind offensichtlich bezüglich der Metall-Liganden-Bindungen als Oxinatanaloga anzusehen.

2.5.5. DMSO-Solvate der Pyridinkarbonsäurekomplexe

In den IR-Spektren der Komplexe $\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot \text{DMSO}$, $\text{UO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot \text{DMSO}$ und $\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{DMSO}$ fehlt die Bande der S-O-Valenzschwingung des "freien" Dimethylsulfoxids bei 1055 cm^{-1} . Weiterhin ist die asymmetrische Valenzschwingung der Uranylgruppe in den DMSO-Solvaten gegenüber ihrer Lage in den Pyridinkarbonsäurekomplexen in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschoben. Beides spricht für eine Koordination des Dimethylsulfoxids am Uranylion.

Die Bindung des Dimethylsulfoxids an das Zentralion kann über den Schwefel oder über den Sauerstoff der S-O-Gruppe erfolgen; letztere Möglichkeit ist häufiger. In beiden Fällen wird die S-O-Valenzschwingung nach F.A. Cotton (60COFH) verschoben, bei Schwefelkoordination nach größeren Wellenzahlen ($\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$), bei Sauerstoffkoordination nach kleineren Wellenzahlen ($\approx 900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$).

Ein Vergleich der IR-Spektren der DMSO-Solvate mit denen der "reinen" Pyridinkarbonsäurekomplexe zeigt, daß zwischen 900 cm^{-1} und ca. 1000 cm^{-1} neue Banden auftreten, nicht dagegen um 1100 cm^{-1} (Tabelle 2.5.5-1, Abbildung 2.5.5-1). Somit ergibt sich, daß das Dimethylsulfoxid über den Sauerstoff der S-O-Gruppe am Uranyl koordiniert ist. Da die Lage der Banden, die eine Chelatstruktur bei $\text{UO}_2(\text{APS})_2$ (Ringpulsationsschwingung Tabelle 2.5.5-1) und bei $\text{UO}_2(\text{APSNO})_2$ (N-O-Schwingung) anzeigten (Abschnitt 2.5.3 und 2.5.4) auch in deren DMSO-Solvaten gleich bleibt, muß man annehmen, daß in $\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot \text{DMSO}$ und $\text{UO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot \text{DMSO}$ durch die Bindung der Carboxylgruppen, der Pyridinstickstoffe bzw. der N-O-Gruppen und des DMSO-Moleküls am Zentralion für das "Uranyl" die Koordinationszahl "5" erreicht wird. In $\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{DMSO}$ liegt dagegen wie beim Hydrat (Abschnitt 2.5.2) vermutlich Koordinationszahl "6" vor.

Etwas problematisch ist die genaue Zuordnung der S-O-Bande. Bei 1012 cm^{-1} und 946 cm^{-1} treten CH_3 -rocking-Banden des DMSO auf, deren Lage von einer komplexen Bindung des DMSO im Gegensatz zur S-O-Valenzschwingung nur wenig beeinflusst wird (60COFH). Es ist anzunehmen, daß dies auch für die Uranylkomplexe gilt. Aufgrund dessen wurden die Banden bei 970 cm^{-1} (Picolinat), 943 cm^{-1} (N-Oxipicolinat) und 953 cm^{-1} (Nicotinat) der S-O-Valenzschwingung zugeordnet (Tabelle 2.5.5-1). Damit läuft die Verlagerung der S-O-Valenzschwingung ($\Delta\nu_{\text{S-O}}$) beim Übergang vom freien DMSO zum DMSO-Solvat parallel mit der Verlagerung der asymmetrischen Va-

lenzschwingung des Uranyls ($\Delta\nu_3$) beim Übergang von den "reinen" Uranylpyridinkarbonsäurekomplexen zu ihren DMSO-Solvaten. Es ergeben sich folgende Werte:

	$\Delta\nu(\text{S-O})$ (cm^{-1})	$\Delta\nu_3$ (cm^{-1}) pro ange- lagertem DMSO-Molekül
Picolinat	85	7
Nicotinat	102	10
N-Oxipicolinat	112	14

Nach dem in Abschnitt 2.5.1 erwähnten allgemeinen Zusammenhang zwischen der Frequenz der Valenzschwingung und der Bindungsordnung, nimmt demzufolge der "Mehrfachbindungscharakter" der Uran-Sauerstoffbindung im "Y1"-Ion um so stärker ab, je kleiner die Bindungsordnung der Schwefel-Sauerstoffbindung im DMSO durch den Elektronenübergang vom Liganden zum Zentralion wird.

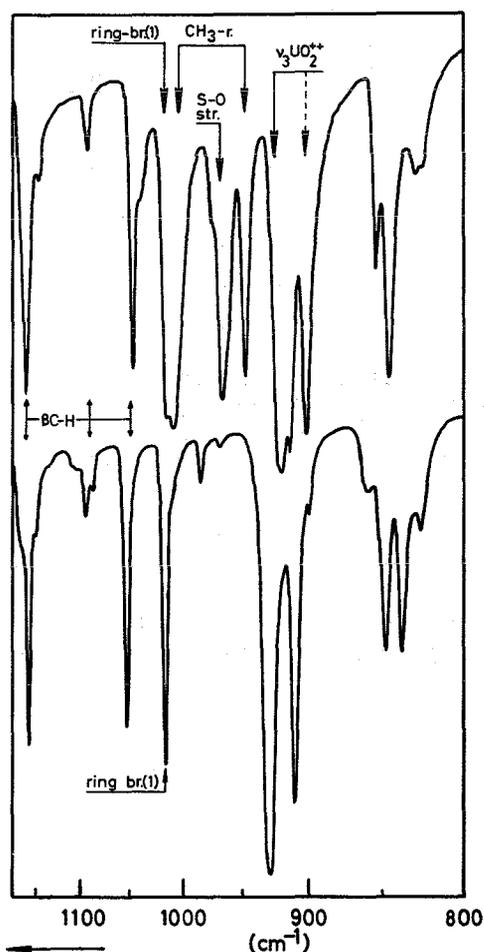


ABBILDUNG 2.5.5-1

IR-Spektren von $\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot \text{DMSO}$ (oben) und $\text{UO}_2(\text{APS})_2$ (unten)

TABELLE 2.5.5-1 Wellenzahlen (cm^{-1}) der Banden im Gebiet der S-O-Valenzschwingung in "freiem" DMSO und in den DMSO-Solvaten der Pyridinkarbonsäurekomplexe

DMSO nach (60COFH)	$\text{UO}_2(\text{APS})_2 \cdot \text{DMSO}$	$\text{UO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot \text{DMSO}$	$\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{DMSO}$	Zuordnung
	1095 ssch (1096)*		1088 sch (1085)*	$\beta(\text{C-H})$ des Pyridinrings
	1050 st (1055)*	1057 sch (1053)*	1042 sch (1045)*	
	≈ 1042 sch,sh	1033 sch		
	1018 st (1017)*		1032 m (1031)*	Ringpulsations- schwingung
		1001 m		
1012 st	1012 st	998 m 992 m	998 m,br	CH_3 -rocking
	≈ 975 sch,sh			
1055	970 st	943 st	953 st,br	S-O-Valenz
946 st	952 st	958 m	**	
921 m	**	923 sh	**	CH_3 -rocking
	922 sst (929)***	905 sst (919)***	918 sst,br (938)***	$\nu_3 \text{UO}_2^{++}$
	916sst****	894st****		
	903st****			

Intensität: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel
sch = schwach, sh = Schulter, br = breit

* Diese Banden treten auch in den Pyridinkarbonsäurekomplexen bei etwa gleicher Wellenzahl (in Klammer) auf

** Dieses Gebiet ist von den benachbarten starken Banden überdeckt

*** Wellenzahlen der Uranyl-schwingungen in den Komplexen $\text{UO}_2(\text{L})_2$ (s. Tabelle 2.5.1-2)

**** Möglicherweise eine Aufspaltung der asymmetrischen Valenzschwingung (ν_3) der Uranylgruppe (s. Abschnitt 2.5.1)

2.6 Untersuchung der Uranylkomplexe durch Protonenresonanz

Die ^1H -KMR-Spektren der Picolinsäure, des Picolinsäure-N-Oxids und der Nicotinsäure sowie ihrer Natriumsalze und Uranylkomplexe wurden in Dimethylsulfoxid aufgenommen. DMSO diente zugleich als innerer Standard. Da stets im gleichen Lösungsmittel gearbeitet wurde und die angewandten Konzentrationen unter 10% lagen, wurden Konzentrations- und Lösungsmiteleinflüsse auf die chemische Verschiebung der Protonen vernachlässigt.

1:2-Komplexe:

Die chemischen Verschiebungen δ_i werden in ppm-Einheiten relativ zu Dimethylsulfoxid angegeben (Tabelle 2.6-1); der Index "i" gibt die Stellung der Protonen am Ring an (die Atome des Pyridinrings wurden wie üblich beginnend beim Ringstickstoff mit "1" gegen den Uhrzeigersinn nummeriert, die Protonen tragen die Nummer der Kohlenstoffatome, an welche sie gebunden sind).

TABELLE 2.6-1 Chemische Verschiebungen der Ringprotonen in Pyridinkarbonsäureverbindungen in ppm relativ zu DMSO (größere positive Werte zeigen eine Signalverschiebung zu niederem Feld an)

Verbindung	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6
HNIC	6,53	-	5,72	4,99	6,24
NaNIC	6,44	-	5,58	4,75	5,93
$\text{UO}_2(\text{NIC})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	7,01	-	$\approx 6,2$	5,11	$\approx 6,3$
HAPS	-	$\approx 5,5$	$\approx 5,4$	5,06	6,15
NaAPS	-	5,46	5,23	4,78	5,93
$\text{UO}_2(\text{APS})_2$	-	6,11	5,97	5,67	7,67
HAPSNO	-	5,78	$\approx 5,4$	$\approx 5,4$	6,18
NaAPSNO	-	$\approx 4,7$	$\approx 4,7$	$\approx 4,7$	5,55
$\text{UO}_2(\text{APSNO})_2 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$	-	5,86	$\approx 5,5$	$\approx 5,5$	6,68

Aus den Abbildungen 2.6-1, 2.6-2 und 2.6-3 bzw. den Werten der Tabelle 2.6-1 ist zu ersehen, daß die Protonensignale bezogen auf den freien Liganden in den Uranylkomplexen generell zu niederem Feld, in den Natriumsalzen dagegen zu höherem Feld verschoben sind. Salz- und Komplexbildung beeinflussen die Resonanzfrequenzen der Protonen gegenläufig. Im Komplex wird durch den Elektronenübergang vom Liganden zum Zentralion die Elektronendichte im Pyridinring erniedrigt, dies führt zu einer verringerten diamagnetischen Abschirmung der Ringprotonen. Die bei

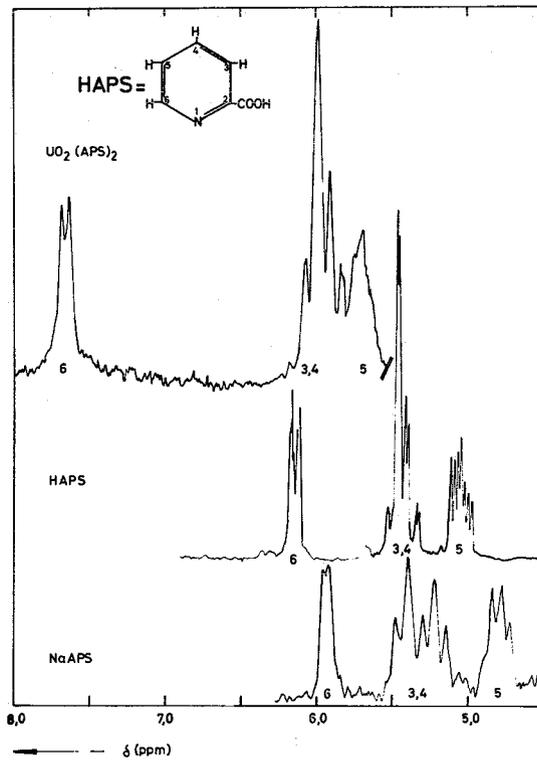
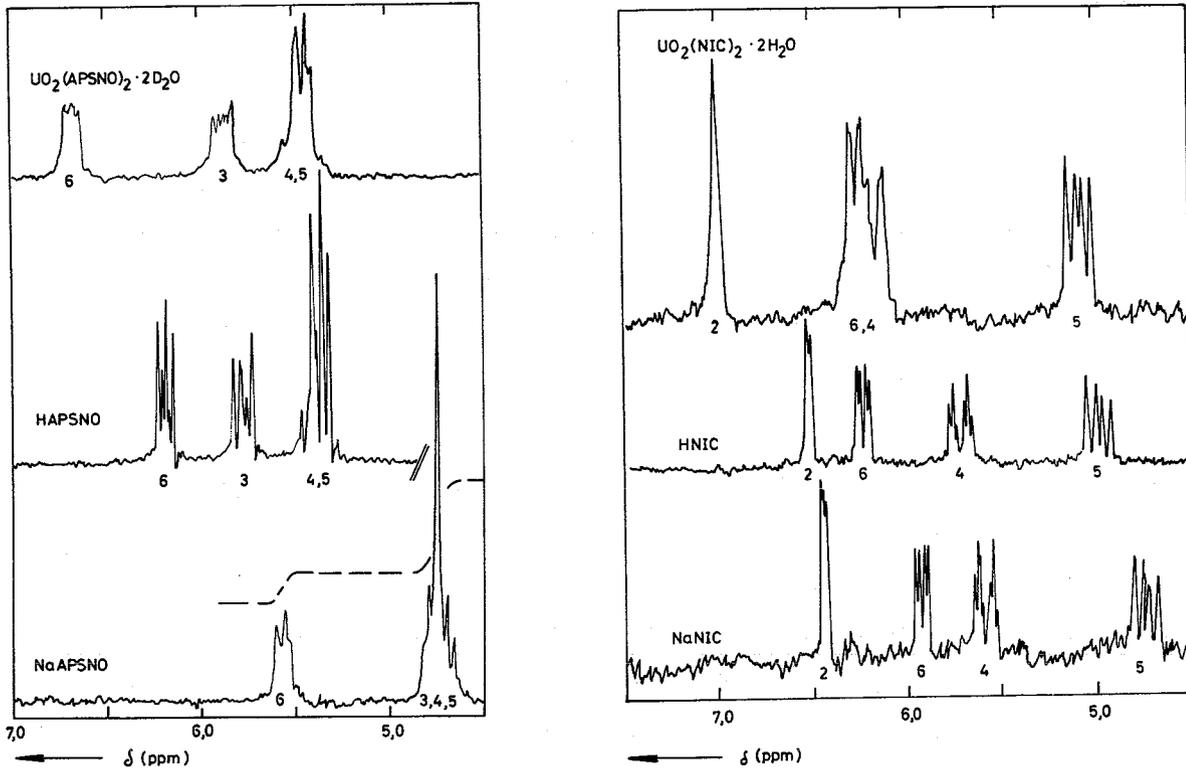


ABBILDUNG 2.6-1,2,3 Protonenresonanzspektren der Liganden, Natriumsalze und Uranylkomplexe

den Natriumsalzen eintretende Verschiebung zu höherem Feld ist vermutlich auf das Vorliegen des Ligandenanions zurückzuführen. Um zu entscheiden, ob in den Uranylkomplexen eine Chelat- oder eine reine Karboxylgruppenbindung vorliegt, werden die Protonensignale der Komplexe mit denen der Natriumsalze, bei denen eine Ringstickstoff- bzw. N-O-Koordination auszuschließen ist, verglichen. Eine Chelatbildung sollte sich am ehesten in einer Veränderung der Signallagen der dem Ringstickstoff benachbarten Protonen "5" und "6" bemerkbar machen. Deshalb soll zunächst der Einfluß der Karboxylgruppe, sodann der Einfluß von Änderungen im Bindungszustand des Ringstickstoffs auf die Signale "5" und "6" besprochen werden.

In Tabelle 2.6-2 sind die Differenzen der chemischen Verschiebungen der Protonen gleicher Stellung am Ring zwischen Komplex und Natriumsalz aufgeführt. Bei Nicotinsäure ist die Differenz Δ_i für die zum Ringstickstoff ortho- und metaständigen Protonen "5" und "6" gleich; d.h. beide "Komplexsignale" sind gegenüber dem Natriumsalz um den gleichen Betrag zu niederem Feld verschoben. Bei Picolinsäure und Picolinsäure-N-Oxid ist Δ_6 deutlich größer als Δ_5 , das Signal des zum Ringstickstoff orthoständigen Protons ist im Komplex stärker zu niederem Feld verschoben als das des metaständigen.

TABELLE 2.6-2 Differenzen der chemischen Verschiebungen der Protonen gleicher Stellung am Pyridinring zwischen Uranylkomplex und Natriumsalz

$$\Delta_i = \delta_{i,\text{Komplex}} - \delta_{i,\text{Natriumsalz}}$$

i = Position der Protonen am Ring

Ligand	Δ_2	Δ_3	Δ_4	Δ_5	Δ_6
HNIC	0,57	-	0,60	0,36	0,36
HAPS	-	0,57	0,74	0,9	1,74
HAPSNO	-	1,12	0,73	0,73	1,13

Die stärkere Verlagerung des Signals des zum Ringstickstoff orthoständigen Protons "6" im Picolinsäure- und Picolinsäure-N-Oxid-Komplex kann nicht allein auf den Einfluß der Karboxylgruppe zurückgeführt werden, wie aus folgendem hervorgeht:

Die Substitution eines Pyridinprotons in 2- bzw. 3-Stellung durch eine Karboxylgruppe beeinflusst besonders stark die zu ihr ortho-ständigen Ringprotonen, die meta- und paraständigen deutlich weniger und vor allem in gleichem Maße.*⁾ Die Differenz der chemischen Verschiebungen der zum Ringstickstoff ortho- und metaständigen Protonen $\delta_6 - \delta_5$ wird daher von einer Karboxylgruppe in 2- oder 3-Stellung am Ring und von ihrem Ionisationszustand kaum beeinflusst und gleicht etwa der im Pyridin (Tabelle 2.6-3 Daten nach Brügel (62BRÜ); Tabelle 2.6-4 eigene Daten). Nach Tabelle 2.6-4 gilt dies auch für Pyridin-N-Oxidderivate.

TABELLE 2.6-3 Einfluß der Karboxylsubstituenten am Pyridinring auf die Differenz der chemischen Verschiebungen der Protonen "6" und "5" (Daten nach Brügel (62BRÜ))

	Lösungsmittel	$\delta_6 - \delta_5$
Pyridin	DMSO	1,21
Pyridin-3-COONa	D ₂ O	1,21
Pyridin-3-CH ₂ COOH	DMSO	1,20
Pyridin-3-COOCH ₃	DMSO	1,32
Pyridin-3-COOC ₄ H ₉	DMSO	1,32
Pyridin-3-SO ₃ H	DMSO	1,1
Pyridin-2-COOH	DMSO	1,15
Pyridin-2-COOC ₄ H ₉	DMSO	1,21

Demgegenüber beeinflusst ein Wechsel im Bindungszustand des Pyridinstickstoffs die zu ihm ortho- und metaständigen Protonen unterschiedlich; eine Änderung von $\delta_6 - \delta_5$ sollte damit eine Ringstickstoff- bzw. N-O-Koordination anzeigen. So ist z.B. $\delta_6 - \delta_5$ im Pyridiniumion (63SS), in Komplexen des Pyridins mit Bortrifluorid und Aluminiumtribromid (67PK) sowie im diamagnetischen Zinkchlorid-4-Vinylpyridinkomplex (67ALW) kleiner als im freien Liganden. Dies ist auf folgende Einflüsse zurückzuführen: Durch die Komplexbildung wird die Elektronendichte im Pyridinring und damit die diamagnetische Abschirmung der Ringprotonen vermindert; die

*⁾ Analoges gilt auch für Benzol und Benzoesäure, die Verschiebung beträgt hier: $\Delta_{ortho} = 0,63$ ppm; $\Delta_{meta} = 0,1$ ppm; $\Delta_{para} = 0,17$ ppm (68WF).

Signale erscheinen bei niederem Feld. Die Verringerung des aromatischen Ringstromes bewirkt eine Verlagerung der Signale zu höherem Feld. In erster Näherung resultiert aus beiden Einflüssen eine für alle Ringprotonen etwa gleich große Verlagerung der Signale zu niederem Feld. Durch den anisotropen Einfluß des einsamen Elektronenpaares am Pyridinstickstoff sind im "freien" Pyridin die Signale der orthoständigen Protonen gegenüber denen der meta- und paraständigen stärker zu niederem Feld verschoben. Wird das freie Elektronenpaar bei Komplexbildung beansprucht, so nimmt dieser Effekt ab, es ergibt sich hieraus eine Verlagerung zu höherem Feld. Diese betrifft in erster Linie das orthoständige Proton (der Effekt nimmt mit $1/R^3$ ab). Aufgrund dieser drei zum Teil gegenläufigen Effekte ist die Signalverschiebung des orthoständigen Protons kleiner als die des meta- und paraständigen; $\delta_6 - \delta_5$ wird damit kleiner. Nach Untersuchungen an Pyridin-Bortrifluoridkomplexen beträgt der Einfluß des freien Elektronenpaares auf die orthoständigen Protonen etwa 0,7 ppm. Dabei wird angenommen, daß die Stickstoff-Borbindung einer reinen σ -Bindung nahekommt (67PK).

Im Falle der Uranylkomplexe ist neben den eben geschilderten Punkten weiterhin die magnetische Anisotropie der Uranylgruppe zu berücksichtigen. Die lineare Uranylgruppe besitzt ein diamagnetisches Feld in Richtung der Uranylachse und ein paramagnetisches Feld in der dazu senkrechten Ebene (35EP). Da sich die Liganden nur in bzw. in der Nähe der zur Uranylachse senkrechten Ebene anlagern können, befinden sie sich damit im Bereich dieses paramagnetischen Feldes. Liegt also eine Stickstoff- bzw. N-O-Koordination vor, so erfährt das Signal des zum Stickstoff orthoständigen Protons eine Verschiebung zu niederem Feld; $\delta_6 - \delta_5$ kann deshalb größer werden. Der Einfluß auf das Proton "5" dagegen ist weitaus geringer, da der Effekt mit der dritten Potenz des Abstandes vom Zentrum des paramagnetischen Feldes abnimmt (59PSB). Aus dem gleichen Grunde sollte die "zusätzliche" Verschiebung im Picolinat größer sein als im N-Oxipicolinat.

Nach Tabelle 2.6-4 ist $\delta_6 - \delta_5$ im Uranylpicolinat und im N-Oxipicolinat größer als im Pyridin bzw. Pyridin-N-Oxid und in deren Karboxylderivaten. Die Abweichung gegenüber dem "Normalwert" ($\delta_6 - \delta_5$ im Pyridin bzw. Pyridin-N-Oxid) ist im Picolinat größer als im N-Oxipicolinat.

TABELLE 2.6-4 Differenzen der chemischen Verschiebungen der zum Pyridinstickstoff ortho- und metaständigen Protonen "6" und "5" in Pyridinkarbonsäuren, ihren Natriumsalzen und ihren Uranylkomplexen; zum Vergleich sind die Werte für Pyridin und Pyridin-N-Oxid gegenübergestellt
Lösungsmittel: DMSO

	$\delta_6 - \delta_5$		Karbon- säuren	Natrium- salze	Uranyl- komplexe
Pyridin (62BRÜ)	1,21	HNIC	1,25	1,18	1,2
Pyridin (62BRÜ)	1,21	HAPS	1,09	1,15	2,0
Pyridin-N-Oxid (65KAVE)	0,71	HAPSNO	0,8	0,85	1,2

Das Picolinat und N-Oxipicolinat sind demzufolge Chelate, sie enthalten einen koordinativ an das Uran gebundenen Stickstoff bzw. Sauerstoff (der N-O-Gruppe). Im Nicotinat dagegen liefert die magnetische Kernresonanz kein Anzeichen für eine koordinative Bindung des Stickstoffs.

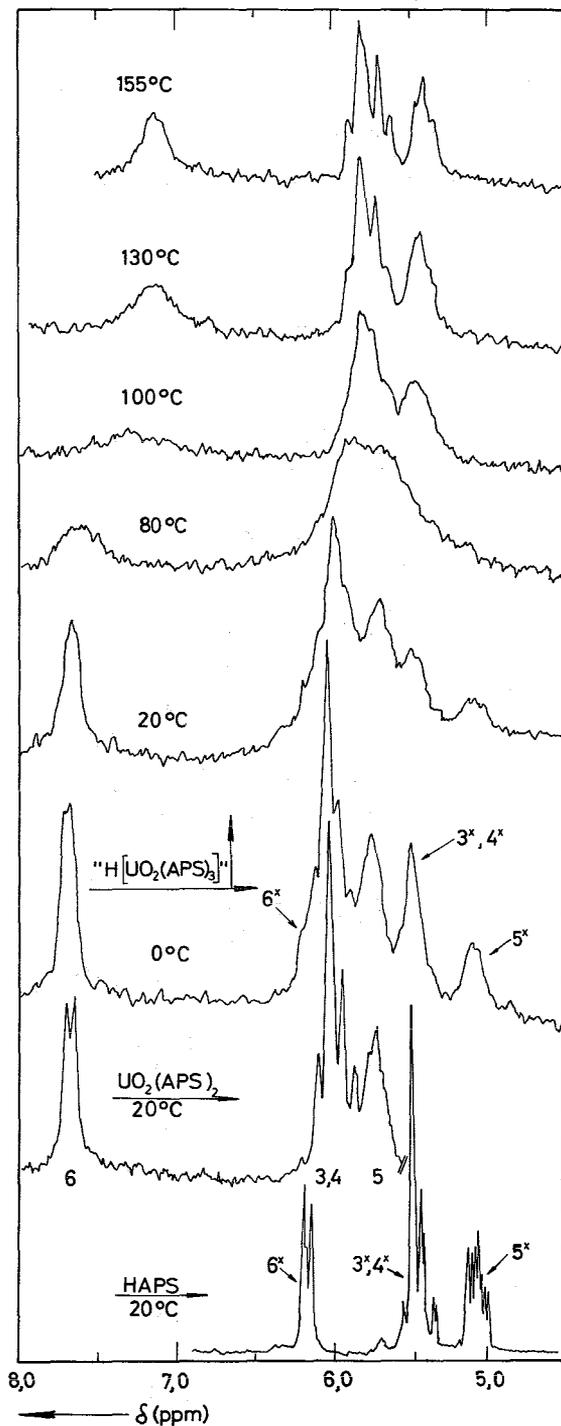
Der solvatisierte Picolinsäurekomplex:

Das Protonenresonanzspektrum einer Lösung des solvatisierten Komplexes in DMSO zeigt bei Zimmertemperatur schlecht aufgelöste Signale (Abbildung 2.6-4). Eine Temperaturerhöhung ruft stetig wandernde, zunächst stärker verschmierte, dann wieder schärfer werdende Signale hervor; bei Temperaturerniedrigung treten die Signale des normalen Komplexes und der "freien" Picolinsäure nebeneinander auf. Dies deutet auf einen Ligandenaustausch hin. Bei 0°C ist der Austausch so langsam, daß die Signale der austauschenden Komponenten nebeneinander erscheinen, bei ca. 155°C so schnell, daß nur noch ein "gemitteltes" Signal beobachtet wird.

Die KMR-Spektren des solvatisierten Komplexes ergeben damit, daß dieser in DMSO-Lösung, wie auch in Wasser (Abschnitt 2.1.1) nicht stabil ist, sondern in den normalen Komplex und Picolinsäure dissoziiert und daß ein Austausch zwischen "freier" und "komplexgebundener" Picolinsäure vorliegt.

ABBILDUNG 2.6-4

^1H -KMR-Spektren einer Lösung des solvatisierten Komplexes in DMSO in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum Vergleich sind die Spektren des normalen Komplexes und des freien Liganden gegenübergestellt (die Signale des Liganden sind durch Sterne gekennzeichnet)



2.7 Einfluß der Komplexbildung auf die Absorptionsspektren der "Yl"-Ionen

Die mit Pyridinkarbonsäuren eintretende Komplexbildung wird von einer bei den einzelnen "Yl"-Ionen mehr oder weniger deutlichen Veränderung ihrer Absorptionsspektren im sichtbaren und im nahen IR angezeigt.

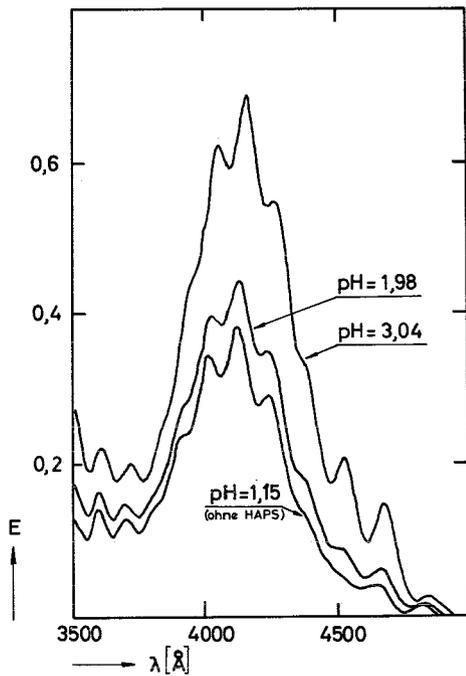


ABBILDUNG 2.7-1

Absorptionsspektren im System
U(VI)/HAPS

$$|UO_2^{++}| = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$|HAPS| = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$T = 25^\circ\text{C}; \mu = 0,1$$

Küvetten: 10 cm

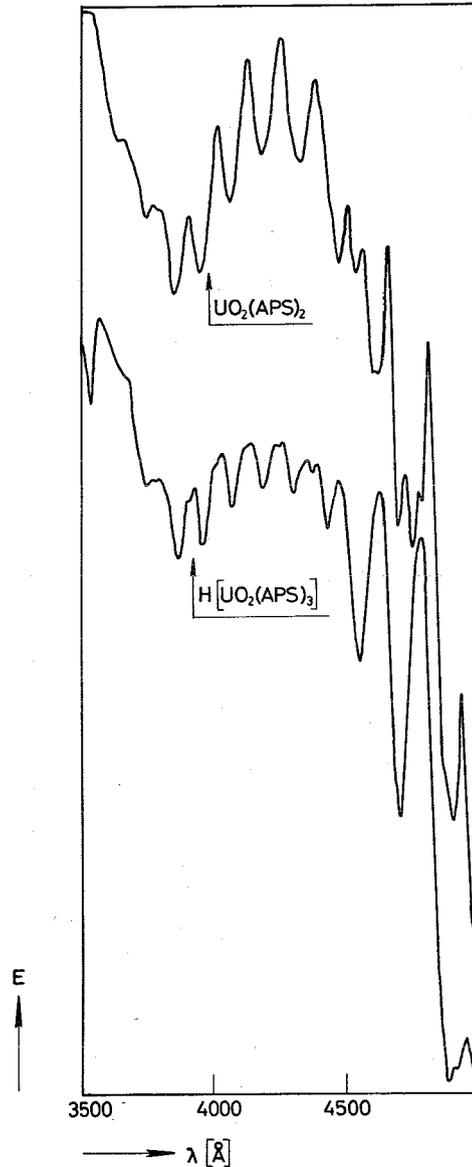


ABBILDUNG 2.7-2

Festkörperabsorptionsspektren*
von $UO_2(APS)_2$ und $H[UO_2(APS)_3]$

*Die Spektren wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Kanellakopulos nach einer im Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe ausgearbeiteten Methode aufgenommen (F. Baumgärtner und Mitarbeiter, Veröffentlichung in Vorbereitung)

Abbildung 2.7-1 illustriert am Beispiel der Picolinsäure die typischen Veränderungen im Absorptionsspektrum des Uranylions zwischen 3500 und 5000 Å. Die untere Kurve ist das Spektrum einer perchlorsauren Uran(VI)-Lösung, die beiden anderen sind Spektren einer Uran(VI)-Picolinsäurelösung verschiedenen pH-Wertes. Die Urankonzentration ist jeweils dieselbe. Die Komplexbildung macht sich in einer Zunahme der Extinktion bei allen Wellenlängen sowie einer Verlagerung der Bandenmaxima zu größeren Wellenlängen bemerkbar. Der Extinktionsanstieg ist nicht auf wäßrige Lösungen beschränkt, sondern wird auch in Pyridin beobachtet. Darin ist der Extinktionskoeffizient des Picolinsäure-N-Oxid-Komplexes am Bandenmaximum etwa dreimal so groß, wie der einer Uranyl nitrat-Pyridinlösung.

Es war nicht möglich, die für jeden Komplex spezifische Absorptionsbande zu lokalisieren, da alle Banden einander zu weitgehend überlagern. Die auf der langwelligen Schulter der Bandenserie liegenden, vorher nur undeutlich sichtbaren Maxima treten stärker hervor, sie scheinen durch Komplexbildung besonders stark beeinflusst zu werden. Auch die in Abbildung 2.7-2 gezeigten Festkörperabsorptionsspektren bestätigen das, da Unterschiede zwischen dem normalen und dem solvatisierten Picolinsäurekomplex nur auf der langwelligen Schulter zwischen 4500 und 5000 Å auftreten, während Zahl und Lage der Banden unterhalb dieses Bereiches unverändert bleibt.

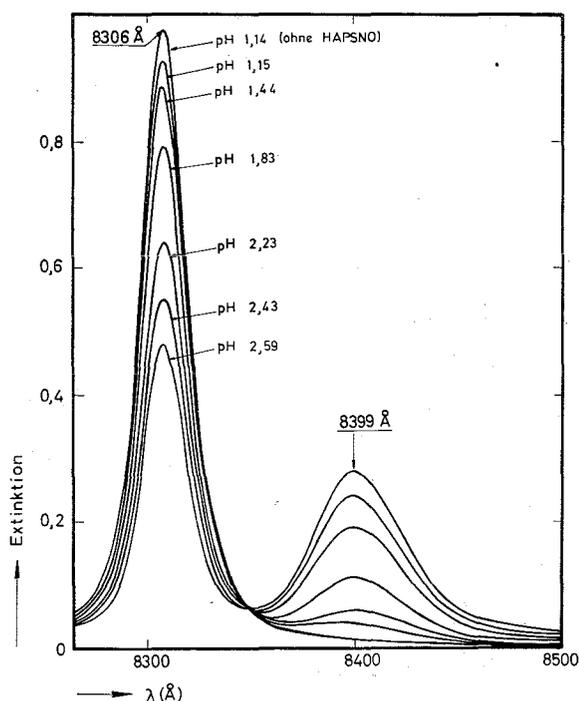


ABBILDUNG 2.7-3

Absorptionsspektren im System
Pu(VI)/HAPSNO

$$|\text{PuO}_2^{++}| = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$|\text{HAPSNO}| = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$T = 25^\circ\text{C}; \mu = 0,1$$

Die 8306 Å-Bande des PuO_2^{++} -Ions spricht sehr empfindlich und in überschaubarer Weise auf Änderungen in der Koordinationssphäre dieses Ions an. In Abbildung 2.7-3 ist dies am Beispiel der Picolinsäure-N-Oxid-Komplexe dargestellt.

Mit steigenden pH-Werten - zunehmender Komplexbildung - nimmt die Extinktion der Bande des hydratisierten Plutonylions ab, gleichzeitig wächst bei 8399 Å eine neue Absorptionsbande heran. Alle Extinktionskurven laufen durch einen bei ca. 8350 Å liegenden isosbestischen Punkt. Wie sich durch rechnerische Auswertung zeigen läßt, ist die Absorption bei 8399 Å dem 1:1-Komplex $\text{PuO}_2(\text{APSNO})^+$ zuzuordnen. Bei weiterer Erhöhung des pH-Wertes fällt der neutrale Picolinsäure-N-Oxid-Komplex aus; wegen seiner Schwerlöslichkeit ist seine Absorptionsbande nur andeutungsweise als schwache, langwellige Schulter der 8399 Å-Bande zu erkennen. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch bei anderen untersuchten Pyridinkarbonsäuren. Da auch hier die neutralen Verbindungen schwerlöslich sind, läßt sich jeweils nur die Wellenlänge für die Bandenmaxima der 1:1-Komplexe PuO_2L^+ angeben.

Verbindung	$\text{PuO}_2(\text{NIC})^+$	$\text{PuO}_2(\text{MAPS})^+$	$\text{PuO}_2(\text{APS})^+$	$\text{PuO}_2(\text{APSNO})^+$
λ Å	8352	8357	8372	8399

Die Rotverschiebung der Absorptionsbande ist bei den Picolinsäure- und Picolinsäure-N-Oxid-Chelaten (70 - 100 Å) größer als bei den Komplexen der Nicotinsäure und Methylpicolinsäure (ca. 50 Å), in welchen nur die Karboxylgruppe nicht aber der Pyridinstickstoff koordinativ gebunden ist. Eine Rotverschiebung von etwa 50 Å tritt auch bei den 1:1-Komplexen von Hydroxykarbonsäuren und Essigsäure auf (68ESB, 68S).

Zweifellos ist also die Rotverschiebung der Plutonylbande eine Funktion der Zahl und der Art der koordinierten Ligandenatome, ein Zusammenhang mit den Stabilitätskonstanten konnte dagegen nicht nachgewiesen werden. Obwohl der Picolinsäure-N-Oxid-Komplex die kleinere Stabilitätskonstante aufweist, tritt hier eine größere Bandenverlagerung als im Picolinsäurekomplex auf.

Weniger informativ sind die Veränderungen der Absorptionsbande des Neptunyl(VI)-Ions bei 12 000 Å. Picolinsäure und Picolinsäure-N-Oxid rufen lediglich eine geringe Zunahme der Extinktion hervor, es sind keine spezifischen Komplexbänder zu erkennen.

2.8. Berechnung der Stabilitätskonstanten

2.8.1. Auswertung der spektralphotometrischen Titrationen

Die Meßdaten der spektralphotometrischen Titrationen wurden mit dem Rechenprogramm PHOTO4 auf einer IBM 7074 ausgewertet. Die für verschiedene Reaktionsschemata gültigen mathematischen Zusammenhänge zwischen Extinktionen, Stabilitätskonstanten und Ligandenkonzentrationen sind in Abschnitt 3 angegeben, Prinzip und Arbeitsweise des Rechenprogrammes sind in (68ESB) näher erläutert. Außer dem normalen Komplex ist bei den Liganden mit freiem Pyridinstickstoff eine weitere Komplexspecie zu berücksichtigen, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht:

Bei HAPS, HMAPS, HNIC tritt an der langwelligen Flanke der 8306 Å-Bande des Plutonylions ein zusätzlicher isosbestischer Punkt auf. Er ist am deutlichsten in den in Abbildung 2.8.1-1 dargestellten Extinktionskurven von Plutonium(VI)-Nicotinsäurelösungen zu erkennen. In den Spektren von Plutonium(VI)-Picolinsäure-N-Oxid-Lösungen fehlt dieser isosbestische Punkt.

Die Extinktion der 8306 Å-Bande fällt beim Picolinsäure-N-Oxid kontinuierlich, bei Methylpicolinsäure und Nicotinsäure in zwei Stufen ab.

Die Auswertung unter der Annahme, daß die absorbierenden Species freies Plutonylkation und 1:1-Komplex seien, liefert nur beim Picolinsäure-N-Oxid eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Extinktionen und dem mit den gefundenen Stabilitätskonstanten berechneten Extinktionsverlauf. Bei HAPS, HMAPS und HNIC treten dagegen bei niedrigen pH-Werten systematische Abweichungen auf (Abbildung 2.8.1-4 und 2.8.1-5).

Der zusätzliche Komplex bildet sich demnach bei niedrigeren pH-Werten als PuO_2L^+ ; etwa in dem pH-Bereich, in welchem die Dissoziation der Liganden gemäß $\text{H}_2\text{L}^+ \rightarrow \text{HL} + \text{H}^+$ einsetzt (bei HAPS, HMAPS um $\text{pH} = 1$, bei HNIC um $\text{pH} = 2$). Seine Absorptionsbande muß zwischen der des freien PuO_2^{++} -Ions und der des 1:1-Komplexes liegen; sie ist nicht separat zu erkennen, da sie von beiden anderen Banden überlagert wird und weil vermutlich der Komplex stets nur in geringem Anteil vorhanden ist.

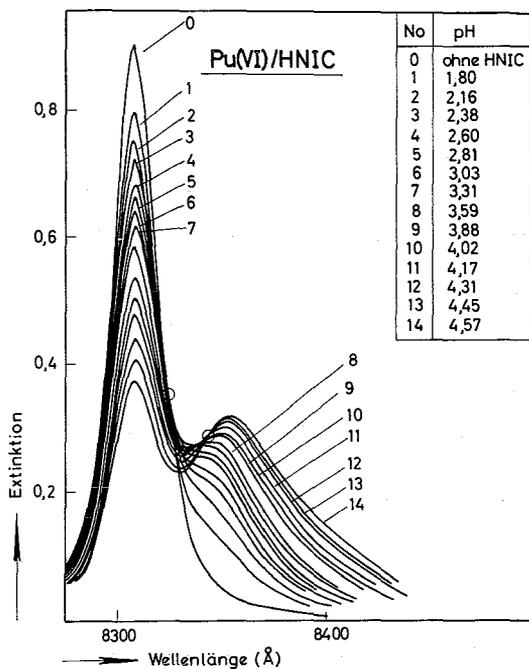


ABBILDUNG 2.8.1-1

Absorptionsspektren im System Pu(VI)/HNIC

T = 25°C; μ = 0,1

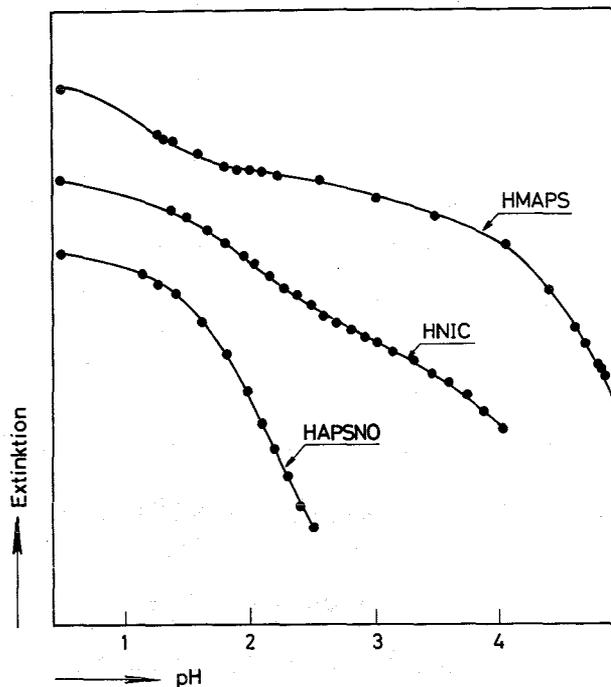


ABBILDUNG 2.8.1-2

Abnahme der Extinktion der 8306 Å-Bande des PuO₂⁺⁺-Ions bei Komplexbildung mit Pyridinkarbonsäuren

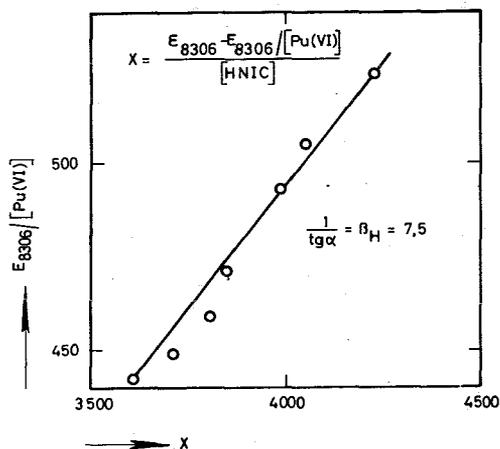


ABBILDUNG 2.8.1-3

Graphische Auswertung der Meßwerte bei niedrigem pH-Wert im System Pu(VI)/HNIC

Wie sich sowohl aus der graphischen Auswertung der Meßdaten als auch aus der Berechnung mit PHOTO4 ergibt, handelt es sich hier um einen "Hydrogenkomplex" $\text{PuO}_2\text{HL}^{++}$, der durch Anlagerung des formal nicht dissoziierten, in wäßriger Lösung aber zum Teil in der Betainform (56GT) (protonisierter Ringstickstoff, dissoziierte Karboxylgruppe) vorliegenden Liganden an das "Y1"-Ion entsteht.

Graphische Auswertung

Man trägt $E_{8306} / \text{Pu(VI)}$ gegen den Quotienten

$$\frac{\varepsilon_{8306} - E_{8306} / |\text{Pu(VI)}|}{|X|}$$

ε = molarer Extinktionskoeffizient des PuO_2^{++} bei 8306 Å

E = Extinktion bei 8306 Å

X = im Komplex gebundene Species

auf, wobei eine Gerade entsteht, wenn für X die im Komplex gebundene Species eingesetzt wird (69EW). Der Kehrwert des Anstiegs der Geraden ist gleich der Stabilitätskonstanten. Diese Beziehung ergibt sich aus der in 3.1 angeführten Extinktionsformel durch Weglassen der höheren Komplexe und gilt daher nur für Meßwerte bei geringem Komplexbildungsgrad.

Das Ergebnis einer graphischen Auswertung unter Verwendung der Meßdaten bei niedrigem pH-Wert ist in Abbildung 2.8.1-3 am Beispiel der Nicotinsäurekomplexe dargestellt. Mit $X = \text{HNIC}$ ergibt sich eine Gerade, mit $X = \text{NIC}^-$ eine stetig gekrümmte Kurve.

Auswertung mit PHOTO4

Bei der Auswertung von komplexchemischen Meßdaten "x" mittels Fehlerausgleich gilt üblicherweise ein Komplex als identifiziert, wenn für seine Stabilitätskonstante ein positiver Wert erhalten und ein Minimum der Fehlerquadratsumme $\text{GFQS} = \sum (X_{\text{exp}} - X_{\text{ber}})^2$ gefunden wird. Das bedeutet, daß mit diesem Wert von β die Meßdaten besser übereinstimmen als mit anderen (größeren oder kleineren), es schließt jedoch nicht aus, daß es bei Berücksichtigen anderer Komplexe ebenfalls ein Fehlerquadratminimum gibt. Die Minimumsbedingung allein genügt somit nicht, um ein bestimmtes "Reaktionsschema"

Extinktionsmeßwerte und berechnete Extinktionskurven

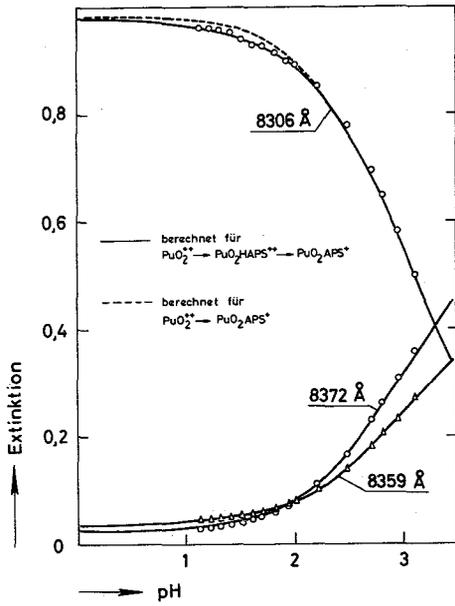


ABBILDUNG 2.8.1-4

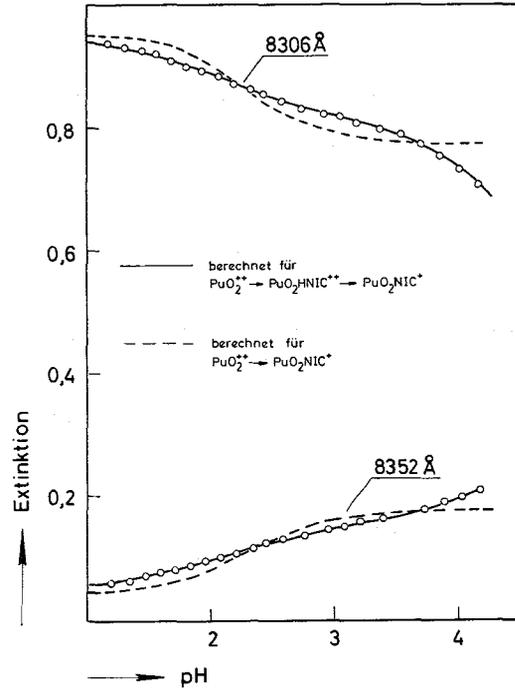


ABBILDUNG 2.8.1-5

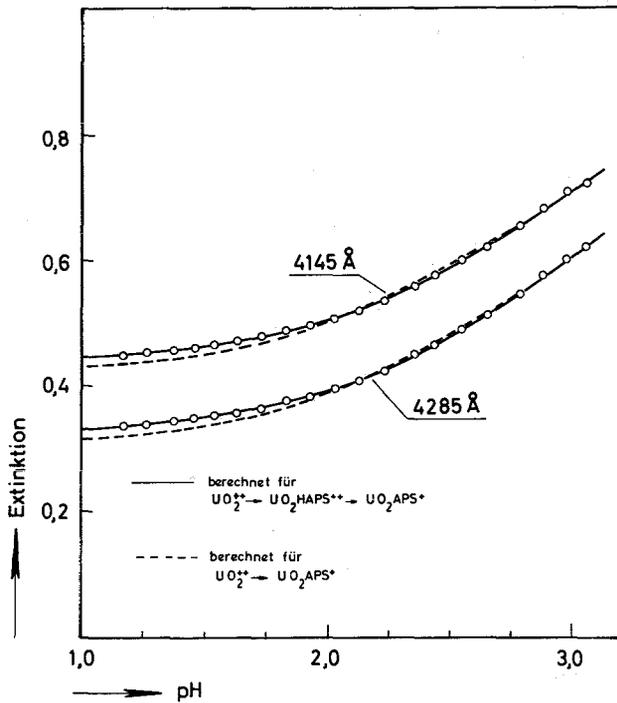


ABBILDUNG 2.8.1-6

als allein "richtig" zu klassifizieren. Bei PHOTO4 werden deshalb insgesamt vier Bedingungen für die Identifikation eines Komplexes gestellt:

- 1.) Die Quadratsumme der Abweichungen " Δ " zwischen gemessenen und berechneten Extinktionen muß ein Minimum und die Stabilitätskonstante muß positiv und größer als Null sein.
- 2.) Dasjenige Reaktionsschema gilt als "richtig", welches das signifikant kleinste Minimum der Fehlerquadratsumme ergibt.
- 3.) Die berechnete Kurve darf nicht systematisch von den Meßwerten abweichen. Man schreibt damit vor, daß die Δ 's selbst eine Normalverteilung haben müssen, wie das im Grunde für die Anwendbarkeit der Gaußschen Fehlerquadratmethode erforderlich ist.
- 4.) Die Stabilitätskonstanten sollen in kleinem Bereich invariant gegen die Zahl der Meßpunkte sein.

Am Beispiel der HNIC- und HAPS-Komplexe mit U(VI) und Pu(VI) sei erläutert, wie durch "Berechnen und Auswählen" die Komplextypen identifiziert und ihre Stabilitätskonstanten ermittelt wurden.

Fehlerquadratminima erhält man für die beiden Reaktionsschemata " $\text{PuO}_2^{++}/\text{PuO}_2\text{HAPS}^{++}/\text{PuO}_2\text{APS}^+$ " und " $\text{PuO}_2^{++}/\text{PuO}_2\text{APS}^+$ ", wobei die Bedingung 3 das zweite ausschließt (Abbildung 2.8.1-4). Auch bei der Komplexreaktion des Pu(VI) mit Nicotinsäure (Abbildung 2.8.1-5) treten der Hydrogenkomplex und der 1:1-Komplex zusammen auf. Tabelle 2.8.1-1 läßt erkennen, daß das Kriterium 2 ebenfalls den Hydrogenkomplex bestätigt. Man findet, daß Invarianz gegenüber der Zahl der Meßpunkte nur für Messungen bis maximal pH 3,1 besteht. Darüber ist vermutlich ein Anteil 1:2-Komplex vorhanden, der zwar die Berechnung von β_2 nicht zuläßt, aber β_1 verfälscht.

Bei Uran kommt man zu dem gleichen Resultat wie bei Plutonium (Abbildung 2.8.1-6). Die berechnete Kurve fällt sehr gut mit den Meßpunkten zusammen, trotzdem ist die Stabilitätskonstante des Hydrogenkomplexes nicht sehr genau: $\beta_H = 16 \pm 20$. Das dürfte daran liegen, daß das Absorptionsspektrum des U(VI) gegen Komplexbildung nur wenig empfindlich ist. Man kann aufgrund der Abbildung 2.8.1-6 die Existenz des Hydrogenkomplexes als gesichert ansehen, der Zahlenwert von β_H ist jedoch nur eine 1. Näherung.

TABELLE 2.8.1-1 Auswertung der spektralphotometrischen Titrationsen der Systeme Pu(VI)/HAPS und U(VI)/HAPS für unterschiedliche Randbedingungen

berücksichtigte Komplexspecies	Meßwerte	pH-Bereich	β_H	$\beta_1 \cdot 10^{-4}$	GFQS $\cdot 10^4$	RFQS
PuO ₂ L ⁺	1-18	1,126-3,264		4,57±0,18	25	0,007
	1-16	1,126-3,107		4,92±0,27	21	0,007
	12-18	2,483-3,264		4,1 ±0,12	3,2	0,0044
	10-16	2,008-3,107		4,39±0,17	3,1	0,0042
PuO ₂ HL ⁺⁺ +	1-18	1,126-3,264	37±90	4,7 ±2,3	6	0,0036
PuO ₂ L ⁺	1-17	1,126-3,222	17±69	4,1 ±1,8	4,1	0,0031
	1-16	1,126-3,107	4,9±0,3*	3,76±0,12*	2,5	0,0025
	1-15	1,126-2,951	5,0±0,3	3,88±0,15	1,6	0,0021
	1-14	1,126-2,809	5,1±0,3	3,85±0,2	1,3	0,0020
	1-13	1,126-2,704	5,1±0,3	4,01±0,29	1,2	0,0020

RFQS = Reduzierte Fehlerquadratsumme = $\sqrt{\sum \Delta E^2 / N - N_x}$

N = Zahl der Meßwerte, N_x = Zahl der berechneten Parameter

GFQS = $\sum \Delta E^2$

*: "bester Wert"

Für hohe Ligandenkonzentrationen ($\geq 0,02m$ HAPS, $\geq 0,05m$ HNIC) gibt das Schema MO₂⁺⁺/MO₂HL⁺⁺/MO₂L⁺ keinen ausreichenden Anleichen, man müßte hier vermutlich die Komplexe MO₂(HL)₂⁺⁺ oder MO₂(HL)(L)⁺ berücksichtigen. Letzterer Verbindungstyp sollte als Zwischenprodukt bei der Bildung des solvatisierten Komplexes H|UO₂(APS)₃ auftreten, er wurde im System Uran(VI)-Acetylaceton von J. Rydberg (55RY) nachgewiesen. Da ein Rechenprogramm, welches diesen Komplexstyp berücksichtigt nicht vorhanden war, konnten die Messungen bei hohen Ligandenkonzentrationen nicht ausgewertet werden.

2.8.2. Auswertung der potentiometrischen Titrationen

Zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten durch potentiometrische Titration wurden perchlorsaure Uran(VI)-Picolinsäurelösungen mit 1N Natronlauge titriert. Die sich einstellenden pH-Werte wurden mit einer Kalomel-Glaselektrodenkette gemessen. Aus der Wasserstoffionenkonzentration, der zugegebenen Natronlauge und der bekannten Gesamtkonzentrationen an Uran, Ligand und freier Säure läßt sich mit der in Abschnitt 3 angegebenen Formel für jeden Meßwert die mittlere Zahl der pro Metallion komplex gebundenen Ligandenmoleküle " \bar{n} " berechnen.

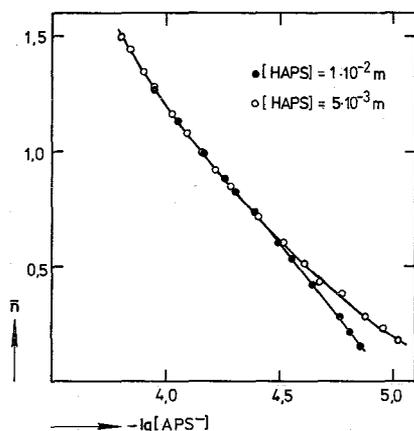


ABBILDUNG 2.8.2-1

Bildungskurven der Uran(VI)-Picolinate

$U(VI) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$

$T = 25^{\circ}\text{C}; \mu = 0,1 \text{ (Na, HClO}_4\text{)}$

In Abbildung 2.8.2-1 ist die Bildungskurve ($\bar{n} = f(-\lg APS^-)$) der Uran(VI)-Picolinsäurekomplexe für zwei Titrationen mit verschiedenen Ligandenkonzentrationen aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß in der Lösung Komplexe mit dem Metall:Ligandenverhältnis 1:1 und 1:2 entstehen. \bar{n} -Werte über 1,5 konnten nicht erhalten werden, da die schwerlösliche neutrale Verbindung ausfällt.

Oberhalb $-\lg|APS^-| \approx 4,5$ liegen die Meßpunkte für die beiden Titrationen mit verschiedenen Ligandenkonzentrationen auf einer Kurve, unterhalb ist der Verlauf der Bildungskurve konzentrationsabhängig.

Aus der Bildungsfunktion, dem mathematischen Zusammenhang zwischen \bar{n} , den Stabilitätskonstanten und den Anionenkonzentrationen ergibt sich, daß der Quotient $\bar{n}/|APS^-|$ mit steigender Anionenkonzentration abnehmen muß. Für die konzentrationsabhängigen Meßpunkte (Abbildung 2.8.2-1) bei niedrigen pH-Werten ist dies nicht der Fall, erst bei den konzentrationsunabhängigen Meßwerten setzt die normale Abnahme

des Quotienten ein. Als Ursache dieser Abweichung ist die schon aus den spektralphotometrischen Messungen bewiesene, vorgelagerte Hydrogenkomplexbildung anzusehen.

Zur Bestimmung der Hydrogenkonstanten ist die potentiometrische Methode bei Picolinsäure wenig geeignet. Die Hydrogenkomplexe bilden sich im Gebiet hoher Wasserstoffionenkonzentrationen (bei HAPS um $\text{pH} = 1$) und infolge der kleinen Hydrogenkonstanten nur zu geringem Anteil. Die dadurch hervorgerufene Änderung der Wasserstoffionenkonzentration ist nur klein und kann nicht mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden. Bei der Berechnung wurden die \bar{n} -Werte bei niedrigem pH-Wert vernachlässigt und eine Formel verwendet, die nur den 1:1- und den 1:2-Normalkomplex berücksichtigt.

2.8.3. Interpretation der Stabilitätskonstanten

Die Stabilitätskonstanten der Pyridinkarbonsäurekomplexe des sechswertigen Urans und Plutoniums sind in Tabelle 2.8.3-1 zusammengefaßt.

TABELLE 2.8.3-1 Stabilitätskonstanten der Pyridinkarbonsäurekomplexe und -chelate sechswertiger Actiniden
($T = 25^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,1$)

		$\lg \beta_H$		$\lg \beta_1$
Picolinsäure	U	$1,2 \pm 1,3$	U	$4,51 \pm 0,12$
$\text{pK}_1 = 1,03$ $\text{pK}_2 = 5,22$	Pu	$0,69 \pm 0,05$	Pu	$4,37^*$
			Pu	$4,58 \pm 0,02$
Picolinsäure-N-Oxid	U		U	$3,62 \pm 0,1$
$\text{pK}_1 = 3,60$	Pu		Pu	$3,33 \pm 0,02$
Nicotinsäure	Pu	$0,98 \pm 0,07$	Pu	$1,73 \pm 0,03$
$\text{pK}_1 = 2,07$ $\text{pK}_2 = 4,65$				
6-Methyl-picolinsäure	Pu	$0,6 \pm 0,04$	Pu	$2,51 \pm 0,04$
$\text{pK}_1 = 1,25$ $\text{pK}_2 = 5,86$				

*potentiometrisch, $\lg \beta_2 = 7,66$

Der Vergleich der Konstanten von U(VI) und Pu(VI) bestätigt die allgemeine Tendenz, daß sich die Komplexstabilität in der Reihe der sechswertigen Actiniden nicht wesentlich ändert. Bei Picolinsäure scheint eine geringfügige Zunahme der Komplexbeständigkeit mit steigender Ordnungszahl vorzuliegen, wie sie auch in der Reihe der Seltenerdkomplexe der Picolinsäure von L.C. Thompson (64T) nachgewiesen wurde. Beim N-Oxid ist der Wert für Uran dagegen größer als für Plutonium; diese Tendenz findet man auch für Essigsäure und andere aliphatische Karbonsäuren, offensichtlich wird die Zu- oder Abnahme der Komplexstabilität von der Art des Liganden bestimmt; häufiger scheint die Abnahme der Komplexstabilität mit steigender Ordnungszahl zu sein.

Die hohen β_1 -Werte für HAPS und HAPSNO, die die normaler Karbonsäuren wie z.B. Essigsäure erheblich übersteigen, zeigen an, daß hier Chelate vorliegen; die Bindung zum "Y1"-Ion sowohl über die Karboxylgruppe als auch über den Ringstickstoff bzw. den Sauerstoff der N-O-Gruppe erfolgt.

Die Beständigkeit des Picolinsäure-N-Oxidchelates ist geringer, als die des Picolinsäurechelates. Dies ist vermutlich auf die bekannte Verminderung der Chelatstabilität mit steigender Ringgröße zurückzuführen; bei ersteren handelt es sich um einen Chelatsechsring, bei letzterem um einen Chelatfünfring.

Aus den kleinen $\lg \beta$ -Werten der Nicotinsäure-, Methylpicolinsäure- und Hydrogenkomplexe, deren Größenordnung mit der normaler Karbonsäurekomplexe übereinstimmt, ergibt sich, daß hier keine Chelate vorliegen.

Auffällig ist der Rückgang der Komplexbeständigkeit um etwa zwei Zehnerpotenzen bei Einführung einer Methylgruppe in ortho-Stellung zum Ringstickstoff. Ein derartiger Unterschied zwischen HAPS- und HMAPS-Konstanten tritt bei den meisten "normalen" Kationen (z.B. Mn^{++} , Cd^{++} (60A)) nicht auf. Dies deutet auf eine sterische Behinderung der Ringstickstoffkoordination durch die Methylgruppe hin.

Zwischen dem Bindevermögen eines Liganden für Protonen und Metallionen besteht in vielen Fällen ein linearer Zusammenhang (68SCH):

$$\lg \beta = a \cdot pK + b$$

Erfahrungsgemäß ist diese Beziehung mit den gleichen Koeffizienten a und b nur für Komplexe ähnlicher Struktur gültig.

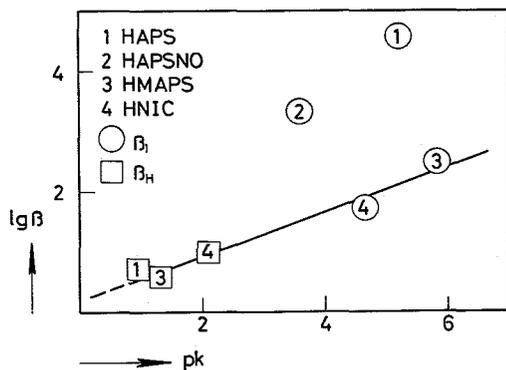


ABBILDUNG 2.8.3-1

Zusammenhang zwischen Basizität und Komplexbildungsvermögen für Pu(VI)-Pyridinkarbonsäurekomplexe

Trägt man den Logarithmus der Stabilitätskonstanten der Plutonium(VI)-Pyridinkarbonsäureverbindungen gegen die pK-Werte der Liganden auf (Abbildung 2.8.3-1), so ergibt sich, daß die Hydrogenkonstanten und $\lg \beta_1$ der Nicotinsäure- und Methylpicolinsäurekomplexe auf einer Geraden liegen, die $\lg \beta_1$ -Werte der Chelate der Picolinsäure und des N-Oxids jedoch wie zu erwarten nicht der gleichen Korrelation genügen, sie liegen beträchtlich höher.

Die Hydrogenkonstanten liegen auf der Geraden der Komplexe mit reiner Karboxylgruppenbindung. Dies deutet darauf hin, daß in den Hydrogenkomplexen die Bindung zum "Y1"-Ion ebenfalls nur über die Karboxylgruppe erfolgt. Für diese Konfiguration und gegen die Alternative einer Koordination des Pyridinstickstoffs am Metall sprechen auch die folgenden Punkte:

In Spektren von wäßrigen Plutonium(VI)-Picolinsäureesterlösungen wurde keine Veränderung der Plutonylabsorption bei 8306 Å beobachtet, demnach werden bei blockierter Karboxylgruppe keine Komplexe gebildet. Die Koordinationstendenz des Pyridinstickstoffs ist offenbar geringer als die der Wassermoleküle.

Falls eine Bindung über den Ringstickstoff erfolgt, sollte sich der Einfluß der zu ihm ortho-ständigen Methylgruppe in einer kleineren Hydrogenkonstanten bei Methylpicolinsäure gegenüber Picolinsäure bemerkbar machen. Dies ist nicht der Fall, die Hydrogenkonstanten aller drei Pyridinkarbonsäuren haben etwa den gleichen Wert.

Die Komplexbildner, für die aus spektralphotometrischen Daten eine Hydrogenkomplexbildung bewiesen wurde, zeigen eine starke Tendenz zur Bildung fester solvatisierter Verbindungen. Beim solvatisierten Komplex der Picolinsäure ergibt sich aus den IR-Spektren, daß der Solvatligand nur über die Karboxylgruppe am Metall gebunden ist.

Offenbar liegt also in den Hydrogenkomplexen eine Ionen-Dipolassoziation vor, wobei der nach Green (56GT) in wäßriger Lösung weitgehend in der Betainform vorliegende Ligand über die Karboxylgruppe am Metall, das Proton jedoch am Ringstickstoff gebunden ist.

3. Berechnungsmethoden

3.1. Spektralphotometrische Titration

Die Stabilitätskonstanten sind wie folgt definiert:

$$\beta_H = \frac{|MHL|}{|M| |HL|}$$

$$\beta_i = \frac{|ML_i|}{|M| |L|^i}$$

Hierin bedeuten:

β_H = Stabilitätskonstante des "Hydrogenkomplexes"

β_i = Stabilitätskonstante der i-ten "Normalkomplexe"

M = Metallkation

HL = Ligand

L = Ligandenanion

Der mathematische Zusammenhang zwischen den Meßdaten und den gesuchten Stabilitätskonstanten lautet in der Schreibweise nach F.J.C. Rosotti und H. Rosotti (61RORO):

$$E_\lambda = M_0 \frac{\epsilon_M + \epsilon_H \cdot \beta_H |HL| + \epsilon_1 \cdot \beta_1 |L| + \epsilon_2 \cdot \beta_2 |L|^2 \dots \epsilon_N \cdot \beta_N |L|^N}{1 + \beta_H |HL| + \beta_1 |L| + \beta_2 |L|^2 \dots \beta_N |L|^N}$$

E_λ = Extinktion bei der Wellenlänge λ

ϵ_M = molarer Extinktionsmodul des freien Metallkations bei der Wellenlänge λ

ϵ_H, ϵ_i = molare Extinktionsmoduln der Komplexe ($i = 1, 2 \dots N$)

Ist keine Hydrogenkomplexbildung vorgelagert, so fallen die Glieder $\epsilon_H \cdot \beta_H |HL|$ und $\beta_H |HL|$ in obiger Gleichung weg.

Die Auswertung erfolgte mit dem Rechenprogramm PHOT04 nach (68ESB)

3.2. Potentiometrische Titration

Die Größe \bar{n} , die Bildungsfunktion ist wie folgt definiert:

$$(1) \quad \bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} i |MA_i|}{T_M}$$

T_M = Gesamtkonzentration an Metall
 \bar{n} = Zahl der Liganden pro Metallatom
 MA_i = Komplexspecies

Aus (1) erhält man durch Einführen der Bestimmungsgleichungen für die Gesamtkonzentration an Metall sowie des Komplexbildners und der Elektroneutralität der Lösung folgenden Ausdruck:

$$(2) \quad \bar{n} = \frac{1}{T_M} \left\{ |Na^+| + |H^+| - E(T_{HAPS} - |Na^+| - |H^+| + E) \frac{|H^+|^2}{2|H^+|^2 + k_1|H^+|} - |APS^-| \right\}$$

E = Konzentration an freier Säure in der Titrationslösung
 T_{HAPS} = Gesamtkonzentration an HAPD
 APS^- = Konzentration der Ligandenanionen
 k_1 = Dissoziationskonstante der Picolinsäure
 (Vernachlässigt wird hier $|OH^-|$, da der pH maximal 4 ist).

Andererseits gilt zwischen den Stabilitätskonstanten β_n und \bar{n} die Beziehung

$$(3) \quad \bar{n} = \frac{\beta_1 |APS^-| + 2\beta_2 |APS^-|^2 \dots N\beta_N |APS^-|^N}{1 + \beta_1 |APS^-| + \beta_2 |APS^-|^2 \dots \beta_N |APS^-|^N}$$

Für die Anlagerung von maximal zwei Ligandenanionen läßt sich (3) in eine Geradengleichung umformen:

$$\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}} \cdot \frac{1}{|APS^-|} = \beta_1 + \beta_2 \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} |APS^-|$$

Trägt man $\left(\frac{\bar{n}}{1-\bar{n}}\right) \cdot \frac{1}{|APS^-|}$ gegen $\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} |APS^-|$ auf, so erhält man β_1 als Ordinatenabschnitt bei der Abszisse 0 und β_2 aus der Geradensteigung.

4. Experimentelles

4.1 Arbeitstechnik und Strahlenschutz

Alle Arbeiten mit den langlebigen α -Strahlern Neptunium-237, Plutonium-239 und Americium-241 wurden in einer Glove-Boxenanlage durchgeführt. Diese Maßnahme ist weniger wegen der Gefahr einer direkten Bestrahlung nötig (zur Abschirmung der α -Strahlung genügt weniger als $1\text{g}/\text{cm}^2$ Massenbelegung) als vielmehr zum Schutz von Kontamination und Inkorporation. Letzteres gilt besonders für Plutonium, da dieses Element in die Knochen substanz eingebaut wird und so unmittelbar den Organismus schädigen kann (biologische Halbwertszeit ca. 180 Jahre). Zum Schutz vor der 60 keV γ -Strahlung des Americium-241 wurden die Boxen mit einer Bleiabschirmung versehen.

4.2 Darstellung und Reinigung der Ausgangssubstanzen

Komplexbildner:

Die Komplexbildner wurden von der Firma Fluka AG, Buchs bezogen.

Folgende Reinigungsoperationen wurden angewandt:

HAPS: zweimalige Sublimation im Vakuum (ca. 20 mm Hg, $T = 120^\circ\text{C}$) und anschließendes Umkristallisieren aus Benzol.

HMAPS: mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser bzw. Methanol

HAPSNO, HNIC: Umkristallisieren aus Wasser.

Die Reinheit der Substanzen wurde durch Bestimmung des Äquivalentgewichtes und des Schmelzpunktes überprüft.

Metalle:

Für die Löslichkeitsuntersuchungen sowie die präparativen Versuche mit Uran wurde Uranyl nitrat bzw. -acetat (p.a. Merck), für potentiometrische Titrations eine Stammlösung von Uranylperchlorat verwandt. Darstellung des Uranylperchlorats: Fällung des Urans als Peroxids nach Brauer (62BRA) durch Zusatz von Perhydrol zu einer 10 %igen wässrigen Lösung von Uranyl nitrat. Der Niederschlag wurde heiß abgesaugt, mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen und bei 110°C 2 Stunden getrocknet. Das so dargestellte Peroxid löst man in der doppelten theoretischen Menge halbkonzentrierter Perchlorsäure unter vorsichtigem Erhitzen auf und dampft die Lösung mehrmals bis fast zur Trockne ein. Diese Maßnahme ist nötig, um das bei der Zersetzung des Peroxids entstehende Wasserstoff-

peroxid zu entfernen. Anschließend wurde das Uranylperchlorat wieder in verdünnter Perchlorsäure gelöst. Der Gehalt an Uran und freier Säure wurde wie unter 4.4 beschrieben, bestimmt.

Neptunium-237, Plutonium-239, Americium-241 wurden in Form der Dioxide von der USAEC bezogen.

Oxydation zur sechsten Wertigkeitsstufe:

Neptunium und Plutonium: Mehrmaliges Abbrauchen salzsaurer Lösungen mit konzentrierter Perchlorsäure bis fast zur Trockne. Diese Oxydation verläuft bei Abwesenheit von Fluorid-, Sulfat- und Phosphationen quantitativ (68ESB).

Americium: Peroxidisulfatoxydation in Gegenwart katalytischer Mengen von Silberionen bei 80°C. Um überschüssiges Oxydationsmittel zu entfernen, erfolgte nach schnellem Abkühlen eine Zwischenfällung des Americium(VI) als Natriumamericyltriacetat. Das Peroxidisulfat wurde jeweils vor der Verwendung aus Wasser (Temperatur max. 30°C) umkristallisiert.

4.3 Meßeinrichtungen

pH-Messungen:

Präparative Versuche, Extraktion und Untersuchung der Löslichkeit der U(VI)-Picolinsäurekomplexe: Knick-pH-Meter in Verbindung mit einer Schott-Einstabkette (Kalomel-, Glaselektrode).

Potentiometrische und photometrische Titration: Beckman-research pH-Meter sowie Beckman Glas- und Kalomelelektrode. Eichung mit ASTM-Puffern, bzw. mit Perchlorsäurelösungen bekannter Acidität.

Spektralphotometrische Untersuchungen: Cary-Recording Spectrophotometer, Model 14. Für die Messung radioaktiver Lösungen wurde ein besonderer Küvettenhalter verwendet. Der Meßraum war auf 25±0,2°C thermostatisiert.

Thermogravimetrie: Mettlerthermowaage

Einwaage ca. 25 - 45 mg

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Modell-21

Beckman IR-7, IR-10

Präparation der Proben: KBr-Tablettentechnik (ca. 2-3 mg Substanz/300 mg KBr) oder Nujolsuspension.

KMR-Spektren: Varia HA-100.

4.4 Analytische Verfahren

Bestimmung der Metalle:

Der Metallgehalt der Komplexe wurde durch Verglühen im Platintiegel zu U_3O_8 bzw. zu den Dioxiden MO_2 ($M = Np, Pu, Am$) bestimmt. In den Salzen der solvatisierten Uranylpicolinate erfolgte die Urananalyse spektralphotometrisch wie unten beschrieben nach Lösen einer geeigneten Menge der Präparate in 0,1 m HNO_3 .

Spektralphotometrische Uranbestimmung:

Die Urankonzentration der gesättigten Lösungen beim Löslichkeitsversuch sowie der Urangehalt der Salze wurde mittels 2,7-bis-(2-Arsenobenzolazo)-1,8-dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, im folgenden kurz Arsen-azo-III genannt, bestimmt. Die Absorption des Uranyl-Arsenazo-III-Komplexes ist abhängig von der Reagenzkonzentration, von der Reinheit des Komplexbildners und dem pH der zu untersuchenden Lösung. Diese Einflüsse wurden durch die Aufnahme einer Eichkurve für gleiche Bedingungen wie bei der Messung kompensiert. Um die Abhängigkeit von der Reagenzkonzentration auszuschalten, wurde mit einem etwa 10-fachen Reagenzüberschuß gearbeitet. Aus der Eichkurve ergab sich ein molarer Extinktionskoeffizient von 56000 bei der Wellenlänge 6525 \AA für $pH = 1$ (0,1 N Salpetersäure), $\mu = 0,1$, Reagenzkonzentration = $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/L}$, Urankonzentration $\approx 10^{-5} \text{ Mol/L}$.

Der Metallgehalt der Stammlösungen für die Titrationsen wurde bei Uran gravimetrisch - Fällung als Ammoniumdiuranat und Verglühen zu U_3O_8 -, bei Plutonium spektralphotometrisch - Messung der Extinktion bei 8306 \AA ; $\epsilon = 555$ (68S) - bestimmt.

Bestimmung der Liganden:

Der Ligandengehalt wurde durch C-H-Analyse, bei HAPS, HOX und HMOX auch spektralphotometrisch bestimmt (Tabelle 4.4-1).

TABELLE 4.4-1 Spektralphotometrische Bestimmung von HAPS, HOX, HMOX

Küvetten: 1 cm QS

	HAPS	HOX*	HMOX*
Wellenlänge (Å)	2658	3570	3450
mol. Extinktionsmodul	7707	1680	1700
Lösungsmittel	0,1nHCl	2nHClO ₄	2nHClO ₄
Vergleichslösung	"	"	"

*nach (65E)

Bestimmung des Gehaltes an freier Perchlorsäure in der Uranylperchloratstammlösung:

- 1.) Durch Titration des Eluats einer mit DOWEX 50X12 beschickten Kationenaustauschersäule erhält man die Gesamtmenge an Perchlorat. Die Konzentration an freier Perchlorsäure in der Stammlösung ergibt sich aus der Differenz Gesamtmenge minus doppeltem Urangehalt (gravimetrisch).
- 2.) Durch potentiometrische Messung der Wasserstoffionenkonzentration der Stammlösung gegenüber mehreren Lösungen ähnlicher, bekannter Perchlorsäurekonzentration und gleicher Ionenstärke.

Beide Methoden stimmten bis auf 4% des Perchlorsäuregehaltes überein, bei der Berechnung wurde der potentiometrische Wert benutzt.

Bestimmung des Tetraphenylarsoniumgehaltes:

Lösen des Tetraphenylarsoniumsalzes in warmer, halbkonzentrierter Salzsäure. Bei Zugabe von Perchlorsäure fällt das schwerlösliche, wasserfrei kristallisierende Tetraphenylarsoniumsalz aus, dieses wurde nach Absaugen und Trocknen bei 120°C ausgewogen.

4.5 Potentiometrische Titration

Alle Lösungen wurden mit CO₂-freiem Wasser (Bidestillation und anschließendes Auskochen des CO₂ im Argonstrom) angesetzt. Die Uran(VI)-Picolinsäurelösungen wurden in einem auf 25±0,2°C thermostatisierten Gefäß unter Argonspülung mit 1N Natronaluge titriert. Die Volumenzunahme der Lösung wurde bei der Berechnung vernachlässigt, sie betrug maximal 0,5%. Einstellung der Ionenstärke: Zusatz entsprechender Mengen an Natriumperchlorat. Zur

Umrechnung der Wasserstoffionenaktivität in die -konzentration wurde der Wasserstoffionenaktivitätskoeffizient 0,82 verwendet.

4.6 Spektralphotometrische Titration

Die Plutonium(VI)- bzw. Uran(VI)-Ligandenlösungen wurden mit konzentrierter Natronlauge auf die gewünschten pH-Werte eingestellt und jeweils ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Das Titrationsgefäß und der Meßraum des Spektralphotometers waren auf $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ thermostatisiert. Einstellung der Ionenstärke und Wasserstoffionenaktivitätskoeffizient wie bei der potentiometrischen Titration.

4.7 Löslichkeitsversuche

Ca. 50 mg des solvatisierten Uranylpicolinats wurden zu 25 ml einer wäßrigen Lösung Picolinsäurelösung gegeben und der gewünschte pH mittels konzentrierter Natronlauge bzw. Salpetersäure eingestellt. Die Ionenstärke $\mu = 0,1$ wurde durch Zugabe der entsprechenden Menge Kaliumnitrat eingestellt. Zur Einstellung des Gleichgewichts wurden die Flaschen 15 Stunden in eine auf $25 \pm 1^\circ\text{C}$ thermostatisierte Schüttelmaschine gegeben. Nach Ablauf dieses Zeitraumes wurde zentrifugiert, der pH gemessen und 1 ml der überstehenden Lösung abpipettiert und nach Verdünnung auf eine zweckmäßige Urankonzentration diese mittels Arsen-azo-III bestimmt (siehe 4.4).

Den Herren Niekusch (ISTC), Billich und Lietz (IHCH) danke ich für das Aufnehmen der IR-Spektren

Herrn Dr. Hüter (ISTC) danke ich für das Aufnehmen der KMR-Spektren

5. Tabellenanhang

TABELLE 5.-1 Spektralphotometrische Titration Pu(VI)-HAPSNO

Küvetten	: 1 cm QS	Vergleichslösung	0,1n NaClO ₄		
pK HAPSNO	: 3,60	T = 25±0,2°C	μ = 0,1±0,01		
molarer Extinktions- modul des PuO ₂ ⁺⁺ ·aq	: ε _{8306 Å} = 555, ε _{8399 Å} = 7				
PuO ₂ ⁺⁺	= 1,745 · 10 ⁻³ m	PuO ₂ ⁺⁺	= 1,753 · 10 ⁻³ m		
HAPSNO	= 1,01 · 10 ⁻³ m	HAPSNO	= 5,08 · 10 ⁻³ m		
pH	Extinktion		pH	Extinktion	
	(8306 Å)	(8399 Å)		(8306 Å)	(8399 Å)
1,193	0,872	0,058	1,153	0,927	0,039
1,293	0,857	0,069	1,300	0,911	0,050
1,391	0,829	0,082	1,438	0,890	0,062
1,493	0,798	0,100	1,636	0,850	0,082
1,680	0,731	0,135	1,828	0,796	0,110
1,821	0,679	0,164	2,001	0,738	0,145
1,941	0,619	0,191	2,130	0,685	0,169
2,065	0,560	0,221	2,229	0,646	0,192
2,140	0,521	0,240	2,331	0,602	0,215
2,240	0,472	0,268	2,434	0,554	0,240
2,320	0,430	0,289	2,521	0,514	0,259
			2,588	0,480	0,279

TABELLE 5.-3 Spektralphotometrische Titration Pu(VI)-HNIC

Küvetten : 1 cm QS Vergleichslösung 0,1n NaClO₄
 pK₁ HNIC : 2,07 T = 25±0,2°C μ = 0,1±0,01
 pK₂ HNIC : 4,65
 molarer Extinktions- : ε_{8306 Å} = 555, ε_{8331 Å} = 115,
 modul des PuO₂⁺⁺·aq : ε_{8352 Å} = 27

|PuO₂⁺⁺| = 1,712·10⁻³ m |HNIC| = 2,0·10⁻² m

pH	Extinktion		
	(8306 Å)	(8331 Å)	(8352 Å)
1,183	0,936	0,202	0,058
1,323	0,931	0,207	0,060
1,457	0,924	0,210	0,069
1,566	0,920	0,210	0,075
1,693	0,909	0,211	0,077
1,818	0,899	0,215	0,085
1,944	0,892	0,220	0,093
2,066	0,882	0,228	0,099
2,196	0,871	0,230	0,105
2,323	0,862	0,234	0,114
2,430	0,855	0,237	0,122
2,578	0,843	0,240	0,130
2,745	0,831	0,248	0,135
2,930	0,823	0,248	0,144
3,064	0,818	0,246	0,149
3,195	0,807	0,248	0,156
3,378	0,798	0,250	0,161
3,535	0,789	0,250	0,171
3,703	0,774	0,248	0,175
3,859	0,753	0,253	0,188
4,006	0,733	0,250	0,196
4,159	0,707	0,245	0,207

TABELLE 5.-4 Spektralphotometrische Titration Pu(VI)-HMAPS

Küvetten : 1 cm QS	Vergleichslösung 0,1n NaClO ₄	
pK ₁ HMAPS : 1,25	T = 25±0,2°C	μ = 0,1±0,02
pK ₂ HMAPS : 5,86		
molarer Extinktions- modul des PuO ₂ ⁺⁺ ·aq	: ε _{8306 Å} = 555, ε _{8340 Å} = 53,5 ε _{8357 Å} = 24,4	

PuO ₂ ⁺⁺ = 1,68·10 ⁻³ m	HMAPS = 4,99·10 ⁻² m
--	----------------------------------

pH	Extinktion		
	(8306 Å)	(8340 Å)	(8357 Å)
1,270	0,857	0,165	0,090
1,308	0,851	0,168	0,092
1,408	0,846	0,178	0,101
1,598	0,826	0,191	0,110
1,816	0,805	0,202	0,120
1,920	0,799	0,203	0,120
2,019	0,799	0,205	0,125
2,116	0,796	0,211	0,129
2,235	0,789	0,212	0,130
2,571	0,782	0,215	0,130
3,037	0,753	0,213	0,138
3,505	0,724	0,215	0,145
4,067	0,678	0,221	0,174
4,412	0,606	0,230	0,207
4,611	0,545	0,236	0,240
4,705	0,518	0,239	0,252
4,802	0,484	0,240	0,271
4,855	0,464	0,243	0,280

TABELLE 5.-5 Spektralphotometrische Titration U(VI)-HAPS

Küvetten : 10 cm OS Vergleichslösung 0,1n NaClO₄
 pK₁ HAPS : 1,03 T = 25±0,2°C μ = 0,1±0,02
 pK₂ HAPS : 5,22
 molarer Extinktions- : ε_{4145 Å} = 7,77 ε_{4285 Å} = 5,7
 modul des UO₂⁺⁺·aq

|UO₂⁺⁺| = 5,52·10⁻³ |HAPS| = 1,0·10⁻² m

pH	Extinktion	
	(4145 Å)	(4285 Å)
1,171	0,449	0,335
1,266	0,452	0,339
1,374	0,457	0,344
1,460	0,460	0,347
1,542	0,466	0,353
1,634	0,471	0,356
1,732	0,480	0,364
1,832	0,490	0,376
1,930	0,496	0,383
2,029	0,508	0,396
2,128	0,520	0,408
2,231	0,536	0,424
2,355	0,560	0,450
2,437	0,578	0,465
2,549	0,601	0,490
2,652	0,623	0,514
2,787	0,656	0,547
2,880	0,684	0,577
2,979	0,710	0,603
3,056	0,724	0,621

TABELLE 5.-6 Spektralphotometrische Titration U(VI)-HAPSNO

Küvetten : 10 cm OS Vergleichslösung 0,1n NaClO₄
 pK HAPSNO : 3,6 T = 25±0,2°C μ = 0,1±0,02
 molarer Extinktions- : ε_{4145 Å} = 7,77 ε_{4285 Å} = 5,7
 modul des UO₂⁺⁺·aq

|UO₂⁺⁺| = 2,9·10⁻³ m |HAPSNO| = 2,524·10⁻³ m

pH	Extinktion	
	(4145 Å)	(4285 Å)
1,123	0,271	0,221
1,166	0,278	0,229
1,220	0,283	0,236
1,277	0,289	0,242
1,347	0,298	0,254
1,415	0,310	0,268
1,480	0,323	0,283
1,552	0,335	0,298
1,621	0,350	0,316
1,694	0,365	0,333
1,744	0,380	0,349
1,803	0,399	0,370

TABELLE 5.-7 Potentiometrische Titration U(VI)-HAPS

T = 25±0,2°C μ = 0,1±0,01 (Na, HClO₄)

UO ₂ ⁺⁺ = 2,0 · 10 ⁻³ _m	UO ₂ ⁺⁺ = 1,97 · 10 ⁻³ _m
HAPS = 1,0 · 10 ⁻² _m	HAPS = 5,0 · 10 ⁻³ _m
HClO ₄ = 3,36 · 10 ⁻³ _m	HClO ₄ = 2,39 · 10 ⁻³ _m

Z = "Konzentration" der zutitrierten Natronlauge

pH	Z Mol/L · 10 ⁻⁴	pH	Z Mol/L · 10 ⁻⁴
2,485	0,0	2,630	0,0
2,534	5,2	2,670	5,0
2,584	10,0	2,781	10,0
2,708	20,0	2,905	16,6
2,795	26,0	3,004	20,5
2,865	30,0	3,083	24,0
2,973	36,0	3,194	28,0
3,067	40,0	3,326	32,0
3,112	42,0	3,472	36,0
3,218	46,0	3,553	38,0
3,340	50,2	3,636	40,0
3,461	54,0	3,718	42,0
		3,812	44,0
		3,926	46,6
		3,992	48,0
		4,083	50,0
		4,128	51,0

- 69BRÜ W. Brügel "Einführung in die Ultrarotspektroskopie"
4. Auflage, Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag
Darmstadt, 348 (1969)
- 69BU J.J. Bullock, J.Chem.Soc. (A),(Inorg.Phys.Theor.),
781 (1969)
- 69EW S.H. Eberle, U. Wede, J.Inorg.Nucl.Chem., im Druck
- 69HN F.A. Hart, J.E. Newbury J.Inorg.Nucl.Chem. 6,1725(1969)
- 69VMS V.M. Vdovenko, L.G. Maschirov, D.N. Suglobov
Dokl.Akad.Nauk SSR 4, 824(1969)
- 68ESB S.H. Eberle, J.B. Schaefer, E. Brandau
Radiochimica Acta 10, 91(1968)
- 68JT B. Jezowska-Trzebiatowska
Maria Sklodowska-Curie: Centenary Lectures,
Proce. of a Symp., Warschau Okt. 1967,
IAEA-Wien (1968), STJ/PUB/179
- 68S J.B. Schaefer, Dissertation Universität Karlsruhe 1968
- 68SCH W. Schneider "Einführung in die Koordinationschemie",
Springer Verlag Berlin-Göttingen-
Heidelberg (1968)
- 68TM L.C. Thompson, K.D. Mannila
J.Inorg.Nucl.Chem. 30,1109 (1968)
- 68WF D.H. Williams, J. Fleming
"Spektroskopische Methoden in der
organischen Chemie",
Georg Thieme Verlag (1968)
- 67ALW N.H. Agnew, L.F. Larkworthy, G.A. Webb
Inorg.Nucl.Chem.Lett., 8, 303 (1967)
- 67CW F.A. Cotton, G. Wilkinson "Anorganische Chemie"
2. Auflage, Verlag Chemie S.1018 (1967)
- 67KS J.M. Kopashova, J.K. Skutov, D.S. Umreiko,
R.J. Shamanorskaja, Russ.J.of Inorg.Chem. 12,1748(1967)
- 67PK H.H. Perkampus, U. Krüger
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 71, 439 (1967)
- 66BAP P.V. Balakrishnan, S.K. Patil, H.V. Venkatasetty
J.Inorg.Nucl.Chem. 28, 537 (1966)
- 66BT V. Baran, M. Tympl,
Z.Anorg.Allg.Chem. 347, 184 (1966)
- 66CH362 J.J. Chernyaev "Complex Compounds of Uranium"
Oldbourne Press, London 362 (1966)
- 66GK N.S. Gill, H.J. Kingdom
Australian.J.Chem. 19,2197 (1966)
- 66SI H. Siebert "Anwendung der Schwingungsspektroskopie
in der anorganischen Chemie"
Anorg. und Allg. Chem in Einzeldarstellungen
Band 7
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York
(1966)
- 66V V.M. Vdovenko, L.G. Mashirov, D.M. Suglobow
Dokl.Akad.Nauk. SSR 167, 1299 (1966)

- 65BA V. Baran Z.Chem. 2, 56 (1965)
- 65E S.H. Eberle, Dissertation Universität Karlsruhe (1965)
- 65GM M. Goldstein, E.F. Mooney, A. Anderson, H.A. Gobbie
Spectrochim.Acta 21, 105 (1965)
- 65KA VE C.R. Kanekar, H.V. Venkatasetty
Curr.Sci. 19, 555 (1965)
- 64NA J. Nagakawa, T. Shimanouchi
Spectrochim.Acta 20, 429 (1964)
- 64R E. Rabinowitch, R.L. Belford
"Spectroscopy and Photochemistry of
Uranyl Compounds"
Pergamon Press 30 (1964)
- 64SE J.O.L. Selbin, Österreich.Chem.Zeitung 65, 275 (1964)
- 64T L.C. Thompson, Inorg.Chem. 9, 1319 (1964)
- 63GKP J.H.S. Green, W. Kynaston, H.M. Paisley
Spectrochim.Acta 19, 549 (1963)
- 63K A.R. Katritzky "Physical Methods in Heterocyclic
Chemistry" Vol.II
Academic Press, New-York-London (1963)
- 63N198 K. Nakamoto "Infrared spectra of Inorganic and Coordination
Compounds"
John Wiley, New-York-London, S. 197 (1963)
- 63SH H. Shindo Chem. and Pharm.Bull. 2, 117 (1958)
- 62BRA G. Brauer "Handbuch der Präparativen und Anorganischen
Chemie"
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1962)
- 62BRÜ W. Brügel Z.Elektrochem. 66, 159 (1962)
- 62EK R.F. Evans, W. Kynaston
J.Chem.Soc. 1005 (1962)
- 62HEM A. Heller, R. Elson, J. Marcus
J.Chem.Soc. 4738 (1962)
- 62LLN A.B.P. Lever, J. Lewis, R.S. Nyholm
J.Chem.Soc. 5262 (1962)
- 62SZ J. Szöke "Theorie and Structure of Complex Compounds"
Proc. of Symp. Wroclaw
Pergamon Press, London (1962)
- 61CO G. Costa, P. Blasina
Z.Phys.Chem. NF, 4, 24 (1955)
- 61RORO F.J.C. Rossotti, H. Rossotti
"The Determination of Stability Constants"
McGraw-Hill Book Co, London (1961)
- 60A G. Anderegg, Helv.Chim.Acta 52, 414 (1960)
- 60GN N.S. Gill, R.H. Nutall, D.E. Scaife, D.W.A. Sharp
J.Inorg.Nucl.Chem. 18, 79 (1961)
- 60COFH F.A. Cotton, R. Francis, W.D. Horrocks jr.
J.Phys.Chem. 64, 1534 (1960)

- 59PSB J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein
"High Resolution Nuclear Magnetic Resonance"
McGraw-Hill Book Co., New York (1959)
- 59YA S. Yoshida, M. Asai
Chem. and Pharm. Bull 2, 162 (1959)
- 58BN E.P. Bullwinkel, P. Noble jr.
J.Am.Chem.Soc. 2955 (1958)
- 58CS B. Chenon, C. Sandorfy
Canad.J.Chem. 36,1181 (1958)
- 58KH A.R. Katritzky, A.R. Hands, R.A. Jones
J.Chem.Soc. 3165 (1958)
- 56GT R.W. Green, K.H. Tong
J.Am.Chem.Soc. 78,4896 (1956)
- 55EP J.C. Eisenstein, M.H.L. Pryce
Proc.Roy.Soc. (London), (1955)
- 55J L.H. Jones J.Chem.Phys. 11,2105 (1955)
- 55RY J.Rydberg Arkiv för Kemi 8, 113 (1955)
- 53JP L.H. Jones, R.A. Penneman
J.Chem.Phys. 21, 542 (1953)

